

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

JOÃO TOMAZ SILVA BARCELLOS JUNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTE CARBONÁCEO A PARTIR DE
RESÍDUO DE BARU PARA ADSORÇÃO DO SUDAN IV EM HEXANO**

**BAGÉ
2024**

JOÃO TOMAZ SILVA BARCELLOS JUNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTE CARBONÁCEO A PARTIR DE
RESÍDUO DE BARU PARA ADSORÇÃO DO SUDAN IV EM HEXANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Flávio André Pavan

**Bagé
2024**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

B242d Barcellos Junior, João Tomaz Silva

Desenvolvimento de adsorvente carbonáceo a partir de resíduo de baru para adsorção do Sudan IV em hexano / João Tomaz Silva Barcellos Junior.

70 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Pampa, MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2024.

"Orientação: Flávio André Pavan".

1. Dipteryx alata. 2. Pirólise lenta. 3. Corante. 4. Solvente. 5. Cinética de adsorção. I. Título.

JOÃO TOMAZ SILVA BARCELLOS JUNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTE CARBONÁCEO A PARTIR DE
RESÍDUO DE BARU PARA ADSORÇÃO DO SUDAN IV EM HEXANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Defesa defendida e aprovada em: 09 de dezembro de 2024.

Prof. Dr. Flávio André Pavan
Orientador
Unipampa, Bagé

Profa. Dra. Valéria Terra Crexi
Unipampa, Bagé

Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky
FURG, Rio Grande



Assinado eletronicamente por **FLAVIO ANDRE PAVAN, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 09/12/2024, às 16:29, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Marcos Alexandre Gelesky, Usuário Externo**, em 09/12/2024, às 17:08, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **VALERIA TERRA CREXI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 09/12/2024, às 17:23, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1615927** e o código CRC **09643006**.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo amor e carinho incondicional. Especialmente à minha esposa Mariane, a quem eu serei eternamente grato, pela incansável e constante dedicação e companheirismo para comigo e aos meus filhos Henrique e Isabeli, aos quais dedico todos os meus esforços.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Flavio André Pavan, um agradecimento especial pela dedicação e confiança depositada em mim durante o mestrado. Sou grato por todos os ensinamentos e principalmente por todo o incentivo e compreensão nos momentos difíceis.

Ao meu colega e amigo Ferdinando De Carli pela amizade e incentivo.

À Banca de Examinadores, Profa. Dra. Valéria Terra Crexi e Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky, pelas valiosas contribuições na minha Qualificação e agora na Defesa do mestrado.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM) pela contribuição aos meus conhecimentos.

Agradeço à Universidade Federal do Pampa (Unipampa) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM) por me proporcionar a oportunidade de crescimento profissional e pessoal.

RESUMO

O presente estudo aborda a preparação de carvão ativado a partir de resíduos de barú (*Dipteryx alata*) utilizando pirólise lenta em forno convencional, seguida de ativação química com H_3PO_4 , com o intuito de investigar sua capacidade adsorptiva na remoção do corante Sudan IV em solvente hexano. O carvão ativado produzido (CABar) foi caracterizado por técnicas analíticas como Análise Elementar (CHNO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Isotermas de Adsorção e Dessorção de N_2 , Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Difractometria de raios-X (DRX) e Espectroscopia Raman. Após caracterização, a capacidade adsorptiva do CABar foi testada para remoção do corante Sudan IV em solvente n-hexano pelo método em batelada. Modelos cinéticos não-lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram empregados para estudar a cinética de adsorção. O rendimento (%) mássico do produto da pirólise foi de 40%. O CABar possui uma área superficial específica de $1250 \text{ m}^2/\text{g}$ e uma estrutura composta por microporos e mesoporos. A análise FT-IR revela a presença de grupos químicos presentes no carvão ativado, dentre eles hidroxilas, carbonilas, aromáticos e fosfatos. As análises de RAMAN e DRX confirmam a estrutura grafítica amorfa do material. A MEV revela a presença de cavidades e poros de diferentes tamanhos e formas por toda a extensão do CABar. A cinética de adsorção foi rápida já nos primeiros 5 min de contato, atingindo a condição de equilíbrio em 20 min. O modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor representa a cinética de adsorção, indicando a ocorrência de quimissorção. Modelos de equilíbrio não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips foram utilizados para ajustar os dados experimentais e estudar a condição de equilíbrio. A condição de equilíbrio entre adsorvato e adsorvente é melhor representada pelo modelo de Sips, atingindo capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) de $344,114 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Além disso, estudos de dessorção revelaram que o adsorvente manteve sua eficiência ao ser reutilizado em até quatro ciclos de adsorção.

Palavras-chave: *Dipteryx alata*; pirólise lenta; corante; solvente; cinética de adsorção.

ABSTRACT

The present study addresses the preparation of activated carbon from baru (*Dipteryx alata*) residues using slow pyrolysis in a conventional furnace, followed by chemical activation with H_3PO_4 , aiming to investigate its adsorptive capacity for removing Sudan IV dye in hexane solvent. The activated carbon produced (CABar) was characterized using analytical techniques, such as Elemental Analysis (CHNO), Scanning Electron Microscopy (SEM), N_2 Adsorption-Desorption Isotherms, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray Diffraction (XRD), and Raman Spectroscopy. After characterization, the adsorptive capacity of CABar was tested for the removal of Sudan IV dye from n-hexane using the batch method. Nonlinear pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were employed to study adsorption kinetics. The mass yield (%) of the pyrolysis product was 40%. CABar had a specific surface area of $1250 \text{ m}^2/\text{g}$ and a structure composed of micropores and mesopores. FTIR analysis revealed the presence of chemical groups in the activated carbon, including hydroxyls, carbonyls, aromatics, and phosphates. Raman and XRD analyses confirm the amorphous graphitic structure of the material. SEM revealed the presence of cavities and pores of different sizes and shapes throughout CABar. Adsorption kinetics were rapid within the first 5 minutes of contact, reaching equilibrium conditions within 20 minutes. The pseudo-second-order model best represents the adsorption kinetics, indicating the occurrence of chemisorption. Nonlinear equilibrium models such as Langmuir, Freundlich, and Sips were used to fit the experimental data and study the equilibrium conditions. The Sips model best represents the equilibrium condition between adsorbate and adsorbent, achieving a maximum adsorption capacity (Q_{max}) of $344.114 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Additionally, desorption studies revealed that the adsorbent maintained efficiency after being reused for up to four adsorption cycles.

Keywords: *Dipteryx alata*; slow pyrolysis; dye; solvent; adsorption kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do corante Sudan IV	20
Figura 2 - Estrutura química do n-hexano	21
Figura 3 - Fórmula estrutural do carvão ativado ou biocarvão produzido pela pirólise da biomassa	24
Figura 4 - Fruto do Baruzeiro	28
Figura 5 - Fluxograma geral da metodologia utilizada.....	32
Figura 6 - Resíduo de baru antes e após o processamento mecânico	32
Figura 7 - Biomassa após o processo de agitação e impregnação	33
Figura 8 - Aspecto físico do CABar produzido por pirólise convencional e ativação química com H ₃ PO ₄	34
Figura 9 - Curva analítica do Sudan - IV	37
Figura 10 - Isotermas de adsorção e dessorção do CABar (BET)	44
Figura 11 - Distribuição do tamanho de poros do CABar	45
Figura 12 - Espectro no IR do CABar	46
Figura 13 - Espectros no IR do CABar + Sudan IV	47
Figura 14 - Espectroscopia Raman do CABar.....	48
Figura 15 - Difratoograma de raios X da biomassa do CABar.....	49
Figura 16 - Fotomicrografia eletrônica do CABar (aumento 1000 X).....	50
Figura 17 - Efeito da massa de CABar na adsorção de Sudan-IV (C ₀ = 100 mg L ⁻¹ , T = 25°C, t = 60 min, rpm= 130)	51
Figura 18 - Efeito do tempo de contato na adsorção da Sudan IV (T = 25°C, rpm=130, m=100 mg.L ⁻¹ e T = 25°C, rpm=130, m=200 mg.L ⁻¹)	52
Figura 19 - Perfis das curvas cinéticas de adsorção do Sudan IV no CABar ajustados por modelos não lineares	54
Figura 20 - Isotermas de adsorção do Sudan IV por CABar (t=60min, m=50 mg, rpm=130 e T=25°C).....	56
Figura 21 - Remoção do corante Sudan IV em diferentes concentrações	58
Figura 22 - Espectros no UV-VIS do Sudan IV em n-hexano antes e após a adsorção nas seguintes condições: m= 50 mg, t=.20 minutos, C ₀ =100 ppm; diluição 3X.....	58
Figura 23 - Processo de filtração com tolueno do CABar saturado com corante Sudan IV	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades químicas do Sudan IV	20
Tabela 2 - Propriedades químicas do n-hexano	21
Tabela 3 - Usos do baru na produção de carvão ativado e biochar	29
Tabela 4 - Modelos cinéticos e isotérmicos não linearizados de adsorção	39
Tabela 5 - Rendimentos mássicos da pirólise de diferentes biomassas utilizadas na produção de carvão ativado	41
Tabela 6 - Composição elementar da biomassa precursora e do CABar	42
Tabela 7 - Composição elementar de CAs produzidos por outros autores	43
Tabela 8 - Parâmetros de dados ajustados nos modelos não linearizados de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem	55
Tabela 9 - Parâmetros de dados ajustados nos modelos não linearizados de Langmuir, Freundlich e Sips.....	57

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Bandas de absorção (cm^{-1}) e grupos químicos	48
----------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE ABREVIATURAS

- BET - Método de Brunauer, Emmet e Teller para determinação de área superficial específica
- BJH - Método de Barret, Joyner e Halenda para determinação de distribuição do volume de poros
- CABar - Carvão Ativado de resíduo de baru
- Ce - Concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir equilíbrio (mg L^{-1})
- Cf - Concentração final de adsorvato após a adsorção (mg L^{-1})
- CHN - Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
- Co - Concentração inicial do adsorvato em contato com o adsorvente (mg L^{-1})
- DRX - Difração de raios -X
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
- k - Constante da taxa de pseudo-primeira ordem
- K1 - Constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
- K2 - Constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
- KFL - Constante relacionada à afinidade na adsorção (L mg^{-1})
- KL - Constante de Langmuir (L.mg^{-1})
- MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura
- n - Número de pontos experimentais
- nm - Nanômetro
- p - Número de parâmetros do modelo
- P/P0 - Pressão final e inicial
- q - Capacidade de adsorção (mg.g^{-1})
- qe - Quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1})
- qi experimental - Capacidade de adsorção experimental
- Qmáx - Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
- qt - Quantidade de adsorvato adsorvido em tempo t (mg.g^{-1})
- R² - Coeficiente de determinação
- SBET - área superficial específica
- X² - Qui-quadrado
- $\bar{q}_{experimental}$ - Média de todos os valores de *q experimental*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1 Corantes.....	19
3.1.2 Sudan IV	19
3.2 Hexano	21
3.3 Adsorção.....	22
3.4 Carvão ativado.....	23
3.4.1 Métodos de ativação do carvão ativado.....	25
3.5 Transformação térmica da biomassa em carvão ativado.....	26
3.6 Biomassas para produção de carvão ativado	27
3.7 <i>Dipteryx alata</i> (baru).....	28
3.8 Economia circular como modelo sustentável na produção de carvão ativado	29
4 PARTE EXPERIMENTAL	31
4.1 Material, químicos e soluções.....	31
4.2 Metodologia	31
4.2.1 Preparo da biomassa precursora.....	32
4.2.2 Impregnação com H ₃ PO ₄	33
4.2.3 Pirólise	33
4.4 Caracterização do CABar	34
4.4.1 Rendimento mássico	34
4.4.2 Isotherma de adsorção e dessorção N ₂ (BET)	35
4.4.3 Análise elementar (CHNO).....	35
4.4.4 Difractometria de raios-X (DRX).....	35
4.4.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	35
4.4.6 Espectroscopia Raman.....	36
4.4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
4.5 Ensaio de adsorção.....	36

4.5.1 Modelos cinéticos e de equilíbrio	38
4.6 Remoção do corante Sudan IV em diferentes concentrações em n-hexano	39
4.7 Ensaio de dessorção.....	39
4.8 Ciclos de adsorção e dessorção.....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Rendimento mássico	41
5.1.1 Análise elementar.....	42
5.1.2 Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (BET)	44
5.1.3 Espectroscopia de luz na região do infravermelho (FTIR)	45
5.1.4 Espectroscopia Raman.....	48
5.1.5 Difração de raios-X.....	49
5.2 Ensaio de adsorção.....	51
5.2.1 Efeito de massa de adsorvente na adsorção de Sudan IV	51
5.2.2 Efeito do tempo de contato na adsorção do Sudan IV.....	52
5.3 Estudos cinéticos.....	53
5.4 Estudos de equilíbrio	56
5.5 Remoção do corante Sudan IV em diferentes concentrações de n-hexano	58
5.6 Ensaio de dessorção.....	59
5.7 Ciclos de adsorção e dessorção.....	59
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
REFERÊNCIAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

A preservação do meio ambiente é uma preocupação governamental e do setor privado. Os produtos químicos são essenciais e estão presentes no nosso cotidiano, além de serem importantes em diversos processos da produção industrial. Entretanto, podem ser uma ameaça ao meio ambiente e à saúde humana, podendo gerar subprodutos tóxicos, contaminando a saúde humana e o meio ambiente.

A demanda crescente por produtos químicos, tanto na indústria quanto no cotidiano das pessoas, é uma das principais causas da poluição ambiental (Kouahou *et al.*, 2024). A lista de contaminantes encontrados no meio ambiente inclui corantes, metais pesados, pesticidas, compostos fenólicos, agroquímicos, fármacos e hidrocarbonetos, contribuindo para a deterioração da qualidade da água, contaminando fauna e flora, bem como causando sérios riscos à saúde humana (Guimarães *et al.*, 2019).

Dentre os produtos químicos, os corantes estão presentes em uma vasta gama de produtos, como: derivados de petróleo, solventes, gorduras, ceras, roupas, alimentos, plásticos e produtos de limpeza que necessitam da adição de corantes para que possam conferir a esses produtos determinadas cores (Jamaly; Giwa; Hasan, 2015).

Entre os vários tipos de corantes utilizados, o Sudan IV, conhecido por suas propriedades lipofílicas e hidrofóbicas, vem sendo amplamente utilizado como aditivo corante devido ao seu baixo custo e fácil fixação (Sun *et al.*, 2015). Apesar de suas vantagens, o corante Sudan IV apresenta riscos, pois de acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer, o corante Sudan IV foi classificado como cancerígeno de categoria 3, tornando a remoção desse poluente importante a fim de mitigar seus efeitos na saúde humana (Nisa; Zahra; Butt, 2016).

Com o propósito de tratar e minimizar a presença desses contaminantes na natureza, a ciência tem desenvolvido tecnologias e métodos baseados em princípios físicos, químicos, elétricos, térmicos e biológicos. No entanto, muitos desses processos são dispendiosos para aplicação em larga escala (Bhatnagar; Sillanpää; Witek-Krowiak, 2015).

Entre os diversos processos empregados para remoção de corantes, a técnica de adsorção utilizando carvão ativado como adsorvente tem se destacado como um

método promissor, pois apresenta vantagens, como alta eficiência, fácil operação e possibilidade de reutilizar e reciclar o adsorvente. O uso de carvão ativado se torna atraente devido às suas características, como elevada área superficial, estrutura dos poros e a sua estabilidade térmica (Haro, 2017).

A elaboração do carvão ativado ocorre a partir da pirólise, ou seja, da carbonização de matérias-primas carbonáceas, seguida por ativação física em que vapor, nitrogênio e dióxido de carbono são usados para redução leve da matéria carbonácea ou ativação química, na qual um agente químico é utilizado (Soares, 2017).

A pirólise pode ser efetuada através de métodos como o uso de micro-ondas (Ferreira, 2022) e pirólise lenta em forno convencional (Marsch; Rodríguez-Reinoso, 2006), na qual são atingidas temperaturas de 400 °C a 800 °C, em ausência de oxigênio, permitindo a degradação térmica dos componentes orgânicos em compostos voláteis.

Como alternativa no desenvolvimento de sistemas mais sustentáveis, a reutilização de biomassas oriundas de resíduos orgânicos apresenta-se como uma alternativa de matéria-prima abundante e de baixo custo para a produção de carvão ativado. A utilização desses materiais possibilita a redução de custos de descarte, bem como a valorização desses subprodutos (Emiliano, 2019).

Nesse sentido, a casca (endocarpo, pericarpo e mesocarpo) do *Dypteryx alata*, conhecida popularmente no cerrado brasileiro como Baru, surge como uma alternativa. Trata-se de uma biomassa abundante, já que após a retirada da amêndoa, a casca que corresponde a 90% do fruto é descartada. Além disso, apresenta alto teor de celulose (40%) e lignina (20%), elementos essenciais para a produção de carvão ativado de elevada qualidade (Emiliano, 2019).

A produção de carvão ativado utilizando pirólise convencional e ativação química com $ZnCl_2$, K_2CO_3 e $NaOH$ a partir de resíduo de baru é descrita na literatura (Nemet *et al.*, 2021; Emiliano, 2019; Almeida *et al.*, 2024), assim como a remoção do corante Sudan IV em águas residuais oleosas contendo solventes (Tuesta *et al.*, 2018). Entretanto, relatos na literatura sobre o preparo utilizando pirólise lenta em forno convencional aliada à ativação química com ácido fosfórico (H_3PO_4) como agente ativante são ainda escassos.

Diante do exposto, o presente estudo propõe a utilização do resíduo de *Dypteryx alata* como biomassa precursora para a produção de carvão ativado aplicando a pirólise convencional e ativação química com H_3PO_4 . O carvão ativado produzido será aplicado como adsorvente para remoção do corante Sudan IV em solvente *n*-hexano.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo principal transformar o resíduo da espécie *Dipteryx alata* (Baru) em carvão ativado e estudar sua capacidade adsorvente na remoção do corante Sudan IV em solvente n-hexano.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Produzir o carvão ativado de Baru (CABar) por pirólise lenta em forno convencional, seguido de ativação química com H_3PO_4 ;
- Caracterizar CABar pelas técnicas de FTIR, CHNO, BET, DRX, RAMAN e MEV;
- Estudar a capacidade adsorvente do CABar na remoção do corante Sudan IV em n-hexano;
- Realizar estudos de dessorção e reuso do material adsorvente.

3 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Corantes

Desde os primórdios da civilização, a humanidade busca atribuir cor a objetos, utilizando inicialmente fontes naturais para a obtenção dessas substâncias (Zanoni; Yamanaka, 2016). A utilização em larga escala teve início durante a Revolução Industrial com o advento dos corantes sintéticos, apresentando vasta utilização na manufatura têxtil e ampliando o seu uso para a indústria alimentícia, plásticos, gorduras e lubrificantes (Lacasse; Baumann, 2012).

Na escala industrial, os corantes sintéticos são os mais empregados devido à sua ampla gama de cores, estabilidade e custo-benefício. Os corantes sintéticos são produzidos através de processos químicos e incluem um extenso conjunto de compostos, como azocorantes, antraquinonas e ftalocianinas (Hunger, 2003).

Azocorantes são uma classe importante de corantes sintéticos que contêm um grupo azo ($-N=N-$) ligado a grupos aromáticos e esses representam a classe de corantes mais comercializada, com aproximadamente 70% de toda comercialização mundial. Sua versatilidade e propriedades tintoriais favoráveis decorrem da facilidade de síntese via diazotização, resultando em uma estrutura altamente conjugada que fornece grande faixa espectral de cores a ser empregada e com propriedades físico-químicas desejáveis (Hunger, 2003).

3.1.2 Sudan IV

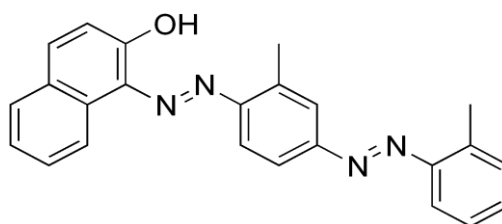
Os corantes Sudan são uma subclasse de azocorantes conhecidos por suas propriedades lipofílicas, sendo amplamente utilizados como aditivos corantes em combustíveis, ceras, plásticos, pisos, gorduras e óleos devido ao seu baixo custo e melhoria da aparência dos produtos (Sun *et al.*, 2015).

O Sudan IV pode causar sérios riscos tóxicos ao meio ambiente, assim como à saúde humana, devido ao seu alto potencial cancerígeno que, segundo a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), é classificado como cancerígeno de categoria 3 (Nisa; Zahra; Butt, 2016). O corante Sudan IV e seus produtos de degradação são considerados prejudiciais à saúde humana devido à sua associação

ao câncer de bexiga, sarcomas esplênicos, hepatocarcinomas, além de anomalias nucleares e aberrações cromossômicas em animais experimentais (Rafii; Hall; Cerniglia, 1997; Rajaguru *et al.*, 1999; Mansour *et al.*, 2007).

Além disso, a remoção do corante desses resíduos é importante para viabilizar a recuperação da fase oleosa, que pode ser convertida em combustível, lubrificante ou outro recurso orgânico com potencial de aproveitamento (Tuesta *et al.*, 2018). Na Figura 1 está representada a estrutura química do Sudan IV.

Figura 1 - Estrutura química do corante Sudan IV



A Tabela 1 traz as propriedades químicas do adsorvato (Sudan IV).

Tabela 1 - Propriedades químicas do Sudan IV

Fórmula molecular	C ₂₄ H ₂₀ N ₄ O
Tabela IUPAC	1,3,7-(1 E)-3,4,5,6,7,8-hexadeuterio-1-[[[2-metil-4-[(2-metilfenil)diazenil]fenil]hidrazinilideno]naftalen-2-ona
Massa molar(g/mol)	386,201
λ (nm)	520 nm
Área de superfície	66,2Å ²
Tamanho longitudinal	1,62 nm

Fonte: PubChem.

Tais propriedades são de extrema relevância, pois são determinantes na adsorção pelo carvão ativado. Destaca-se o tamanho longitudinal da molécula como fator importante no que tange o preenchimento dos poros. Além disso, estudos realizados sugerem que a exposição a corantes sintéticos também pode causar hiperatividade em crianças e sua ingestão provoca danos hepáticos, além de problemas ligados ao trato intestinal (Nisa; Zahra; Butt, 2016).

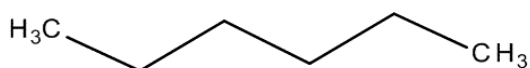
Com base no exposto e considerando esses fatores, a escolha deste corante para o estudo é plenamente justificada.

3.2 Hexano

O hexano (C₆H₁₄) é um solvente apolar, incolor, altamente volátil, inflamável, explosivo, pouco hidrossolúvel, muito lipossolúvel e solúvel na maioria dos solventes orgânicos. Sua propriedade dispersante e de alta volatilidade favorece a limpeza de gordura em distintos materiais e permite uma fácil remoção favorecendo sua utilização em produtos e processos industriais e ocupacionais (Bravin *et al.*, 2020; Joshi; Adhikari, 2019; Li *et al.*, 2020).

O hexano é encontrado naturalmente no gás natural e no petróleo bruto, de onde é extraído e refinado para uso futuro, seja como solvente isolado ou como componente em outras formulações (Bravin *et al.*, 2020). Em geral, faz parte da composição de diversos produtos, como: colas para calçados, colas adesivas, tintas e seus solventes, solvente para polimerização e amaciamento de borracha, químico laboratorial e industrial, agentes de limpeza específicos, como tiner e limpadores, e produtos como gasolina e subprodutos de sua queima (liberada pelos escapamentos de veículos). A Figura 2 traz a estrutura química do n-hexano.

Figura 2 - Estrutura química do n-hexano



A Tabela 2 traz as propriedades químicas hexano, meio no qual encontra-se o adsorvato Sudan IV.

Tabela 2 - Propriedades químicas do n-hexano

Fórmula molecular	C ₆ H ₁₄
IUPAC	hexano
Massa molar(g/mol)	86,109
λ (nm)	256 nm
Área de Superfície	60 Å ²
Tamanho longitudinal	0,9 nm

Fonte: PubChem.

O hexano apresenta riscos significativos à saúde e devido à sua natureza tóxica e efeitos nocivos, como problemas pulmonares e lesões em contato com a pele (Bravin *et al.*, 2020). Apresenta uma elevada taxa de toxicidade em função de sua alta taxa de evaporação (Zapata-Boada *et al.*, 2023). Ademais, a exposição crônica ao hexano pode resultar em efeitos no sistema nervoso central, ocasionando desmielinização segmentar nos nervos periféricos (Li *et al.*, 2021).

Os efeitos tóxicos documentados do hexano na saúde humana e no ambiente enfatizam a importância da transição para alternativas mais seguras, como a reutilização do mesmo para minimizar os riscos associados à sua utilização.

3.3 Adsorção

As tecnologias utilizadas para o tratamento de efluentes incluem diversos processos, como: biológicos, incineração, oxidação e adsorção. Cada um desses métodos apresenta vantagens e desvantagens. No entanto, a incineração, oxidação e os processos biológicos costumam apresentar elevados custos e, em alguns casos, não atendem com a eficiência necessária a remoção de contaminantes (Luz, 2012; Simões Queiroz *et al.*, 2023).

Dessa forma, a adsorção é uma técnica promissora para remoção de contaminantes devido ao seu baixo custo, elevada eficiência e facilidade de operação. Os principais adsorventes são carbonáceos, sílicas e zeólitas. Além disso, a adsorção permite a recuperação e reutilização do adsorvente após os processos de tratamento (Dotto; Mckay, 2020).

O princípio da adsorção pode ser definido como um processo de transporte de massa que se manifesta na interface entre duas fases distintas quando essas são colocadas em contato. O processo envolve o acúmulo de um componente ou conjunto de componentes específicos na interface, caracterizando a adsorção (Nascimento *et al.*, 2020). Os agentes envolvidos no processo são denominados adsorventes, materiais sólidos com superfícies que possuem alta capacidade de atração e retenção de moléculas de outras substâncias (Gisi *et al.*, 2016).

Materiais adsorventes, como o carvão ativado, apresentam uma estrutura constituída por uma elevada quantidade de poros em sua superfície. Tal estrutura aumenta consideravelmente a área superficial disponível para a interação com outras

moléculas e a elevada área superficial é de suma importância para a eficiência do adsorvente, pois cria diversos sítios ativos nos quais o adsorvato pode interagir (Ponnuchamy *et al.*, 2023).

A força de adsorção, ou seja, a força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, podem ser de dois tipos: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) (Teixeira, 2020) .

Fisissorção: a fisissorção é caracterizada por interações relativamente fracas, como as forças de Van der Waals, e por apresentar um calor de adsorção baixo. Esse processo ocorre em toda a superfície do adsorvente, sendo, portanto, considerada não localizada (Nascimento *et al.*, 2020). A velocidade de adsorção em geral é rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso. Além disso, como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. Outra peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (Nascimento *et al.*, 2020).

Quimissorção: envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, e como resultado ocorre uma reação química. Possui alta especificidade e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. O calor de adsorção é relativamente alto, e a velocidade de adsorção pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada (Nascimento *et al.*, 2020).

Além das forças de adsorção, outros fatores são fundamentais no processo de adsorção, tais como: natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. No que se refere às características do adsorvente, fatores como: área superficial específica, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material são importantes no processo de adsorção.

Já a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (Cooney, 1998).

3.4 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um material carbonáceo com uma estrutura altamente porosa, apresentando forma microcristalina, não grafitica e estrutura constituída por heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre, ligado aos átomos de carbono (Cunha *et al.*, 2018; Leite *et al.*, 2018).

Carvões ativados (CAs) podem ser obtidos a partir de diversas biomassas lignocelulósicas, além de resíduos orgânicos e inorgânicos. É um material que devido a sua versatilidade pode ser utilizado em diversas aplicações, tais como: adsorção, catálise, purificação de óleos e gorduras, alimentos e gases, reciclagem de águas e recuperação de solos degradados.

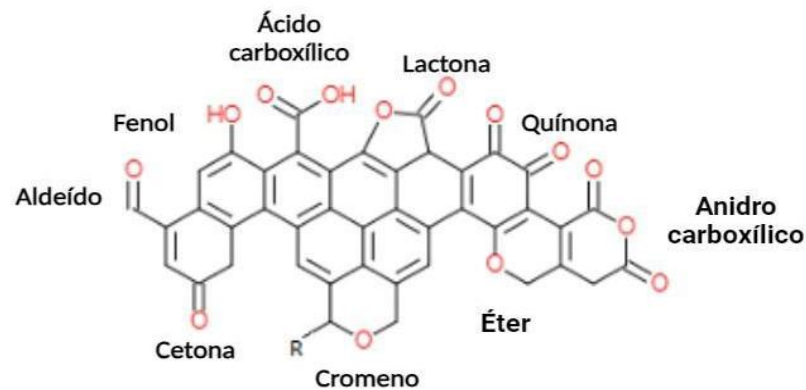
A eficácia do carvão ativado é atribuída a algumas propriedades importantes, como tamanho e variedade de poros e área de superfície específica, são algumas características que facilitam a interação e consequente adsorção de diferentes tipos de moléculas (Marsh; Rodríguez-Reinoso, 2006).

A porosidade é uma característica fundamental, pois influencia diretamente na sua capacidade de adsorção e, de acordo com a IUPAC, a porosidade pode ser classificada em: microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (>50 nm). A presença de microporos é essencial para um processo primário de fisissorção, enquanto os mesoporos são importantes em dois estágios um pouco distintos, como a adsorção monocamada-multicamada e condensação capilar (Sing, 1985).

A superfície do carvão ativado é outra característica importante, pois apresenta alta concentração de grupos oxigenados, devido à abundância de oxigênio na composição dos carvões. Esses grupos aparecem sob diversas formas, como ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas, aldeídos, cetonas, quinonas e anidridos, e podem influenciar positivamente o processo de interação entre o adsorvente e adsorbato (Guilhem, 2018).

O efeito simultâneo dessas propriedades confere aos CAs elevada capacidade adsortiva, tornando-os um dos mais eficientes adsorventes para a remoção de diferentes tipos de contaminantes (Brito *et al.*, 2018; Cardoso, 2022). Cabe salientar que as características do adsorbato também influenciam na eficiência de adsorção do CA, como a massa molar, hidrofobicidade, tamanho da molécula, estrutura molecular e a solubilidade (Haro, 2017).

Figura 3 - Fórmula estrutural do carvão ativado ou biocarvão produzido pela pirólise da biomassa



Fonte: adaptado de Guilhen (2018).

3.4.1 Métodos de ativação do carvão ativado

A produção de carvão ativado pode ser realizada por meio de dois métodos principais: ativação física e ativação química.

A ativação física é um método que envolve a carbonização do material precursor seguida de uma ativação com gases a altas temperaturas. Primeiramente, o material precursor passa por uma pirólise em altas temperaturas sob uma atmosfera inerte, promovendo a liberação de voláteis, gases, folhas e moléculas orgânicas. Na segunda etapa, o produto da pirólise é tratado na mesma temperatura ou em temperaturas mais altas, na presença de gases oxidantes, como vapor d'água, dióxido de carbono ou uma mistura de ambos (Santos-Silva *et al.*, 2020).

A ativação química consiste na impregnação do material precursor com agentes ativadores, tais como ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e cloreto de zinco (ZnCl_2), seguida de aquecimento (Pereira *et al.*, 2008). Entre as vantagens na utilização da ativação química ao invés da física, estão economia de energia, utilização de temperaturas mais baixas e maior rendimento de CA, podendo resultar um carvão ativado com uma maior área de superfície, bem como com uma distribuição de poros mais ampla (Santos, 2018).

O ácido fosfórico como ativador químico, além de aumentar a porosidade, introduz grupos funcionais oxigenados, como fosfatos, na superfície do carvão ativado. Esses grupos melhoram a afinidade do material por moléculas apolares, aumentando a eficiência em processos de adsorção de compostos específicos, como metais pesados e corantes (Liu *et al.*, 2021).

O ácido fosfórico atua de forma eficaz para a produção de materiais carbonáceos de elevada área superficial específica, bem como com uma elevada porosidade, o que é desejável para materiais adsorventes. Comparado a outros ativadores químicos, o ácido fosfórico é menos tóxico, resultando em um ativante químico com menor impacto ambiental, tornando o processo mais sustentável (Guo; Lua, 1999).

3.5 Transformação térmica da biomassa em carvão ativado

De acordo com Silva (2021), a conversão da biomassa pode ser feita através de processos termoquímicos de conversão, como: gaseificação, liquefação, combustão e pirólise.

- **Gaseificação:** ocorre a alteração da estrutura da biomassa a altas temperaturas na presença de um agente de gaseificação, o que resulta numa maior produção de produtos gasosos e em pequenas quantidades de carvão, alcatrão e cinzas, sendo classificadas de acordo com o agente de gaseificação: ar, vapor, vapor de água e oxigénio, vapor e ar enriquecido com oxigénio;
- **Liquefação:** consiste na transformação da biomassa ou outras fontes de carbono fóssil, principalmente em produtos líquidos;
- **Combustão:** consiste na transformação da energia química dos combustíveis em calor, mediante as reações dos elementos constituintes com o oxigénio fornecido. A biomassa é queimada em altas temperaturas na presença de oxigénio, gerando vapor sob alta pressão. Esse vapor é comumente utilizado em caldeiras ou para acionar turbinas, com uma eficiência de conversão energética que varia entre 20% e 25%;
- **Pirólise:** é a decomposição térmica da biomassa. Em síntese, consiste no resultado da transformação térmica da biomassa a uma temperatura inferior a 600 °C, ou seja, mediante a presença do calor, o material é decomposto, liberando compostos de cadeia menor na forma de gás, enquanto uma fração permanece no estado sólido formando o carvão ativado.

As proporções dessas partes dependem das condições da operação, bem como da composição da biomassa. É um processo adequado para espécies herbáceas, biomassas oriundas de pastagens, vegetações lenhosas, resíduos florestais e agrícolas (Silva, 2021).

O processo de pirólise também é subdividido em quatro categorias, tais como processo lento, rápido, de micro-ondas e de pirólise catalítica. Um dos métodos mais rentáveis e altamente eficazes é o processo de pirólise rápida. É um processo que apresenta vantagens em termos de armazenamento e transporte de combustíveis líquidos, porém, apresenta um custo mais elevado, enquanto a pirólise lenta é vantajosa para aplicações de maior rendimento petrolífero (Silva, 2021).

Na pirólise lenta ocorre a decomposição térmica da biomassa em uma atmosfera com pouco ou nenhum oxigênio, a temperaturas geralmente próximas a 600 °C (Maia, 2013). Nesse período prolongado, através do controle de parâmetros, como a temperatura e taxa de aquecimento, é possível ajustar as propriedades do carvão ativado produzido possibilitando alterar características importantes, como a distribuição de tamanho de poros, a área de superfície específica e a composição química do material final, maximizando a produção do carvão ativado (Lillo-Ródenas; Cazorla-Amorós; Linares-Solano, 2003).

Além disso, devido à ausência de oxigênio, a pirólise convencional minimiza a formação de gases poluentes, como CO₂ e outros compostos oxidantes, tornando-se uma alternativa mais limpa (Antal; Grønli, 2003).

3.6 Biomassas para produção de carvão ativado

Biomassa refere-se desde a resíduos de animais a materiais vegetais, como madeira de florestas naturais, resíduos da agricultura e silvicultura, além de resíduos industriais, ou seja, é toda a matéria viva presente na Terra (Demirbaş, 2001).

Segundo Yahya, Al-Qodah e Ngah (2015), as diferenças de composição entre diversos tipos de materiais precursores estariam relacionadas com características importantes dos carvões sintetizados, como rendimento, distribuição e tamanho de poros.

Vários estudos destacam o potencial de biomassas oriundas de resíduos agroindustriais na produção de carvão ativado, temos como exemplo a aplicação da casca de noz-pecan (Eloy, 2023) e da casca de coco (Teixeira, 2020).

A escolha da biomassa como fonte de carbono depende de alguns fatores, como, por exemplo, quanto à disponibilidade, à toxicidade, ao custo e à natureza benigna do precursor (Tetteh; Issahaku; Tetteh, 2024). A matéria-prima do carvão

ativado necessita apresentar uma combinação de átomos elementares, como carbono, hidrogênio e oxigênio. Esses elementos, em conjunto com a celulose e a hemicelulose e lignina, são responsáveis pelas principais características dos carvões ativados, como elevada área superficial específica, porosidade, forma, tamanho de partícula, volume de poro e diâmetro de poro e distribuição de tamanho de poro, obtidos nos processos de pirólise (Emiliano, 2019).

Nesse contexto, a casca de baru, foco desta pesquisa, destaca-se como uma biomassa promissora para a produção de carvão ativado, devido à sua estrutura rica em material lignocelulósico.

3.7 *Dipteryx alata* (baru)

O Baruzeiro (*Dipteryx alata*) é uma árvore frutífera que ocorre nas matas, cerrados e cerradões do Brasil central, envolvendo terras dos estados de Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás, Minas Gerais e Distrito Federal. Ocorre também em menor frequência nos estados do Maranhão, Tocantins, Pará, Rondônia, Bahia, Piauí e norte de São Paulo (Carazza; D'Ávila; 2010). A Figura 4 ilustra seus frutos compostos por uma casca dura que recobre uma semente comestível, conhecida por seu alto valor nutricional.

Figura 4 - Fruto do Baruzeiro



Fonte: Autor (2024).

A casca (endocarpo, pericarpo e mesocarpo) do baru, considerada como fração residual que corresponde cerca de 90% do volume do fruto, em particular gera uma grande quantidade de rejeitos, que se acumulam no meio ambiente, e apresenta alto

teor de celulose (40%) e lignina (20%), componentes fundamentais para a produção de carvão ativado de alta qualidade (Emiliano, 2019).

Sabe-se que celulose e lignina são constituintes essenciais para o desenvolvimento de uma estrutura porosa durante o processo de pirólise, conferindo ao material carbonoso uma elevada área de superfície específica, porosidade e excelente capacidade adsortiva (Santos Silva *et al.*, 2018).

A biomassa lignocelulósica presente na casca de baru apresenta um teor mais elevado em comparação a outras biomassas frequentemente utilizadas na produção de carvão ativado, como casca de mandioca (7,5%), dendê (14%), cana-de-açúcar (19,3%) e casca de noz (18,2%). A literatura apresenta algumas pesquisas que demonstram a viabilidade do uso da casca de baru na produção de carvão ativado, conforme indicado na Tabela 3.

Tabela 3 - Usos do baru na produção de carvão ativado e biochar

Aplicação	Agente Ativante	Autor
Adsorção de Fenol	Carbonato de Potássio	Emiliano (2019)
Adsorvente em soluções de carboidratos	Ácido Sulfúrico	Nemet <i>et al.</i> (2020)
Adsorção de Paracetamol e Cafeína	Ácido Fosfórico	Ferreira (2022)
Adsorção de Dietilftalato	Ácido Sulfúrico e Ácido Fosfórico	Almeida <i>et al.</i> (2024)

Fonte: elaborada pelo autor (2024).

Conforme apresentado na Tabela 3, existem poucos estudos sobre a aplicação do Baru como biomassa na produção de carvões ativados, destacando-se o trabalho desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa, conduzido por Ferreira (2022), que utilizou o carvão ativado de baru em estudos de adsorção de cafeína.

3.8 Economia circular como modelo sustentável na produção de carvão ativado

A economia circular é um modelo econômico que visa eliminar o desperdício e promover a reutilização de recursos, contrastando com o modelo linear tradicional de "extrair, fabricar, descartar". É um modelo que otimiza o fluxo de bens, maximizando o aproveitamento dos recursos naturais e minimizando a produção de resíduos. Esse modelo permite agregar valor a um passivo ambiental (Leitão, 2015).

Os princípios da economia circular incluem a minimização de resíduos, o uso eficiente de recursos, a extensão do ciclo de vida dos produtos e a regeneração de sistemas naturais. Esses princípios são aplicados por meio de estratégias, como a reutilização, reciclagem, remanufatura e o uso de biomassa renovável como matéria-prima (Ghisellini; Cialani; Ulgiati, 2016).

Este estudo propõe uma abordagem sustentável para utilizar o resíduo de baru na produção de um material adsorvente, promovendo a valorização da biomassa e a redução de impactos ambientais. Essa prática exemplifica a aplicação da economia circular, especialmente no que se refere à gestão de resíduos e à produção sustentável (Korhonen; Honkasalo; Seppälä, 2018).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Material, químicos e soluções

Os frutos de baru foram coletados em uma área de cerrado do estado do Mato Grosso. Após a coleta, os frutos foram posteriormente encaminhados ao Laboratório de Materiais e Meio Ambiente da Universidade Federal do Pampa (Unipampa), Bagé, para ensaios experimentais propostos.

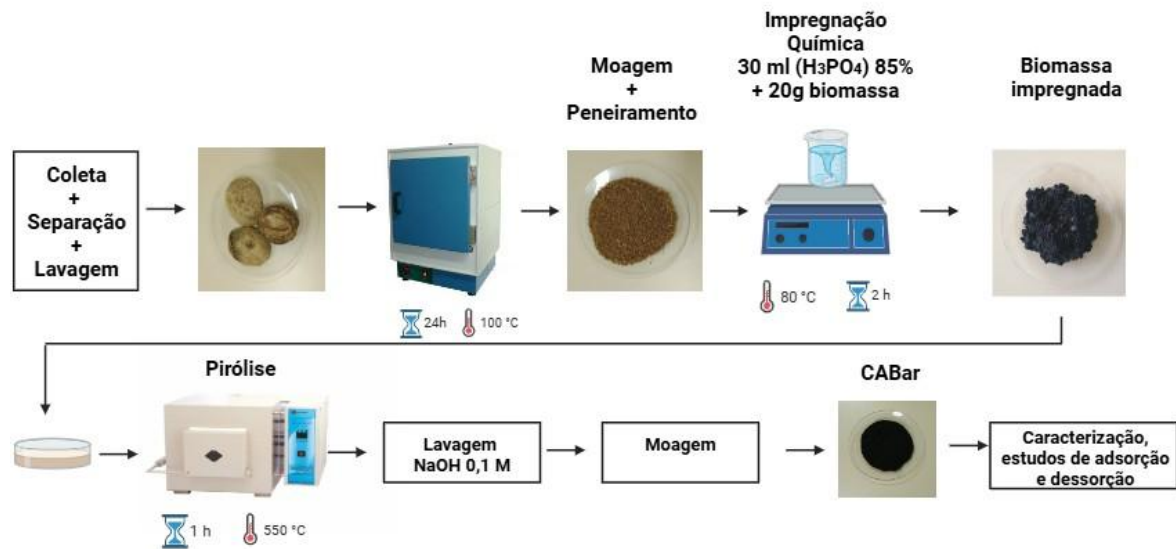
Os químicos utilizados nos experimentos foram os seguintes:

- Sudan IV foi obtido da empresa Sigma-Aldrich e usado sem purificação para preparo das soluções sintéticas de Sudan IV a partir da solução estoque de $2,6 \times 10^3$ molar (1000 mg/L em n-hexano);
- Hexano anidro, grau analítico 95%, obtido da empresa Sigma-Aldrich;
- Ácido fosfórico (H_3PO_4), grau analítico 85%, obtido da empresa Synth;
- Hidróxido de Sódio (NaOH), obtido da empresa Merck;
- Tolueno, obtido da empresa Dinâmica;
- Etanol, grau analítico 95%, obtido da empresa Synth;
- Diclorometano, grau analítico P.A, obtido da empresa Synth;
- Ácido clorídrico (HCl), grau analítico 37%, obtido da empresa Synth.

4.2 Metodologia

A Figura 5 exibe de maneira simplificada o fluxograma dos procedimentos experimentais utilizados na pesquisa. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Materiais e Meio Ambiente (LMMA) da Universidade Federal do Pampa (Unipampa), campus Bagé. A descrição detalhada de cada etapa será demonstrada a seguir.

Figura 5 - Fluxograma geral da metodologia utilizada



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

4.2.1 Preparo da biomassa precursora

O fruto do Baru foi separado manualmente dos resíduos lenhosos que envolvem (amêndoa, endocarpo, mesocarpo e epicarpo) e, posteriormente, o fruto foi lavado em água destilada para eliminar eventuais impurezas.

Após essa etapa de limpeza, o material foi submetido à secagem em estufa a uma temperatura de 100 °C por 24 horas. Com o resíduo lenhoso devidamente seco, foi realizado o processo de moagem utilizando um moinho analítico (IKA, Alemanha) e, em seguida, o material foi peneirado em um agitador eletromagnético de peneiras (Bertel, VP-01) para obter uma granulometria uniforme. A Figura 6 ilustra o resíduo de baru antes e após o processamento mecânico.

Figura 6 - Resíduo de baru antes e após o processamento mecânico

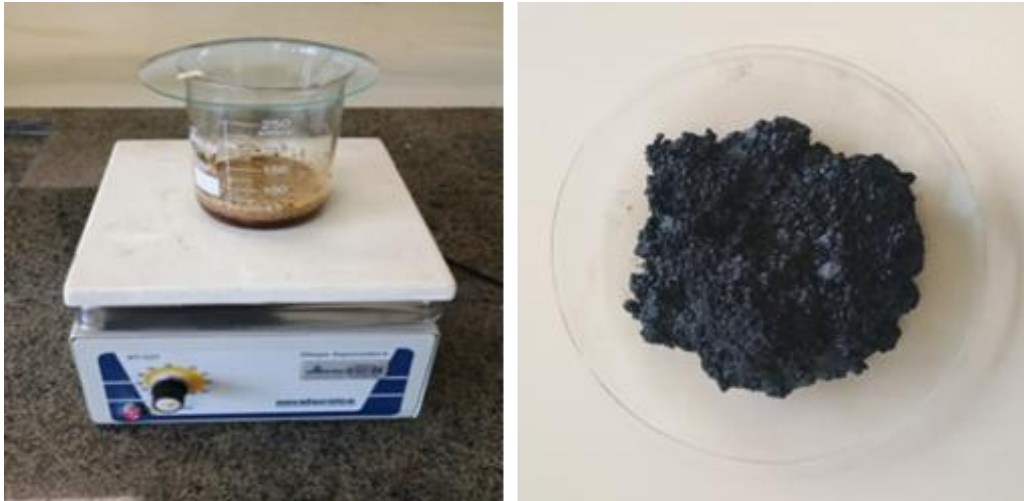


Fonte: elaborada pelo autor (2024).

4.2.2 Impregnação com H_3PO_4

O processo de impregnação da biomassa, conhecido como ativação química, foi realizado utilizando H_3PO_4 como agente ativador. Para isso, 20 g de biomassa seca e moída foram embebidas com 30 mL de H_3PO_4 (85%; 51,3 gramas) buscando obter uma proporção mássica de 1:2,5 entre a biomassa e o ativador. A mistura foi agitada periodicamente por 2 horas a 80 °C, formando uma pasta homogênea de cor negra, como mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Biomassa após o processo de agitação e impregnação



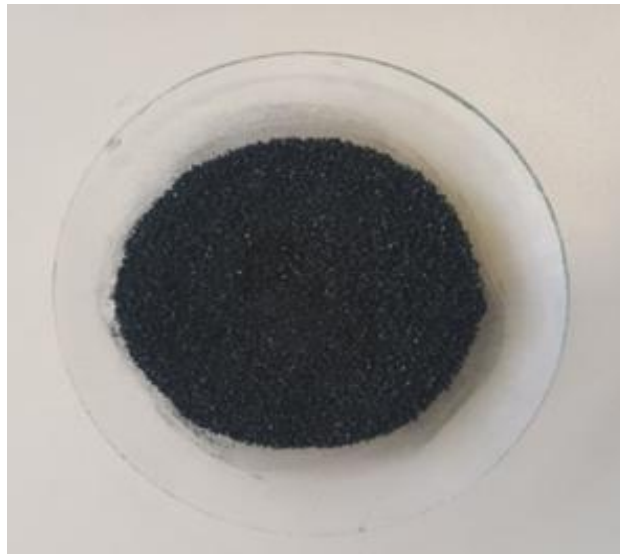
Fonte: elaborada pelo autor (2024).

4.2.3 Pirólise

A biomassa impregnada com H_3PO_4 foi colocada em um cadinho de porcelana tampado, garantindo condições com baixo oxigênio, e submetida à carbonização em um forno mufla (Prolab - SSFM16L) a 550 °C com tempo de exposição de 1 hora, resfriada e lavada com uma solução de NaOH 0,1 M até alcançar valor pH próximo à neutralidade. Em seguida, o material carbonizado foi triturado, moído e denominado CABar.

A temperatura de pirólise de 550 °C foi selecionada com base em estudos anteriores que investigaram a degradação térmica do resíduo de baru. Pesquisas indicaram que a essa temperatura de pirólise, a biomassa de baru atinge o ponto ideal de decomposição, favorecendo a formação de um material carbonoso (Schneider, 2018; Magalhães *et al.*, 2021).

Figura 8 - Aspecto físico do CABar produzido por pirólise convencional e ativação química com H₃PO₄



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

4.4 Caracterização do CABar

O CABar produzido foi caracterizado pelas técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada em Fourier, Difractometria de raios-X, Análise Termogravimétrica, Microscopia Eletrônica Varredura, Isotermas de adsorção e dessorção de N₂, Espectroscopia Raman, Análise elementar e Rendimento (Cimirro, 2020).

4.4.1 Rendimento mássico

O rendimento percentual mássico do CARB foi calculado através da Equação 1.

$$\%R = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação (1)}$$

onde:

%R = rendimento da carbonização (%);

mf = massa final (g) do carvão ativado;

e mi= massa (g) de amostra do precursor *in natura*.

4.4.2 Isoterma de adsorção e dessorção N₂ (BET)

A medida de área superficial específica e a análise da distribuição de poros foram realizadas utilizando o equipamento Micromeritics Tristar II Kr 3020. Para o experimento, aproximadamente 200 mg das amostras foram acondicionadas em uma célula de vidro, a qual foi aquecida a 300 °C por 4 horas sob vácuo.

A área superficial específica da amostra foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), enquanto os volumes de poros foram calculados usando o método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

4.4.3 Análise elementar (CHNO)

A análise elementar da biomassa precursora e do carvão ativado (CABar) foi conduzida utilizando um analisador elementar Perkin Elmer M CHN/SO PE modelo 2400. Aproximadamente 10 mg de amostra foram pesadas em cápsulas de estanho e submetidas à combustão a uma temperatura próxima de 1000 °C por 600 segundos, em fluxo contínuo de gás hélio. Esse procedimento permitiu a determinação das frações mássicas de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N). A fração mássica de oxigênio foi calculada por diferença.

4.4.4 Difratometria de raios-X (DRX)

A análise de DRX do CABar foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X, Rigaku (Modelo ULTIMA IV), fornecido com uma fonte de radiação CuK α ($\lambda=1,5418$ Å), e geometria Bragg-Brentano, operando a uma tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. As análises foram realizadas na faixa angular de 20° a 80° (2 θ) em temperatura ambiente, com um tempo de integração de 5 segundos.

4.4.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A identificação das ligações químicas e grupos químicos presentes na superfície do carvão ativado foi realizada por meio de espectroscopia na região do

infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As análises foram conduzidas utilizando um espectrofotômetro Spectrum-Two FTIR (Perkin Elmer, EUA), acoplado a um acessório de refletância total atenuada (ATR-FTIR). Os espectros infravermelhos foram registrados na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras por espectro e uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para identificar os tipos de ligações químicas presentes no material, além de fornecer informações sobre a desordem estrutural. Para isso, foi empregado um espectrômetro Alpha 300 da WiTec Project, equipado com laser de excitação de comprimento de onda $\lambda = 532 \text{ nm}$. Os espectros Raman foram obtidos na faixa de números de onda de 1000 a 3000 cm^{-1} .

4.4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

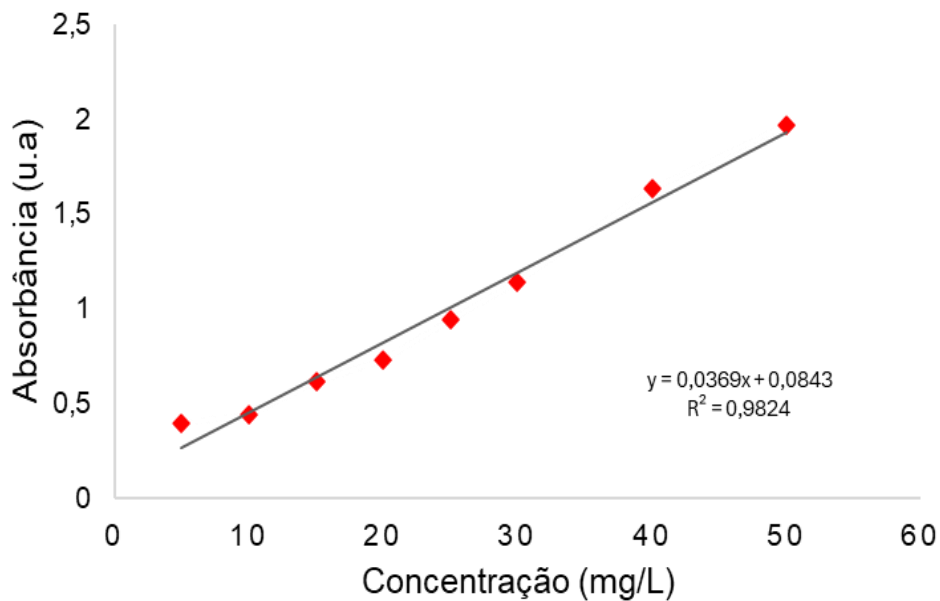
As fotomicrografias eletrônicas do carvão ativado (CABar) foram obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando equipamento JEOL. As imagens foram capturadas sob uma tensão de aceleração de 20 kV e uma corrente de 60 pA, parâmetros otimizados para a observação detalhada das características morfológicas das amostras. As amostras foram preparadas colocando-se uma pequena quantidade do material em um suporte metálico (stub), utilizando fita de carbono para fixação. Posteriormente, as amostras foram submetidas a um processo de metalização, necessário para evitar o acúmulo de carga e melhorar a qualidade da imagem.

4.5 Ensaios de adsorção

Para os ensaios de adsorção, quantidades variadas de carvão ativado (10-100 mg) foram adicionadas a 20,0 mL de uma solução de Sudan IV em hexano (10-1000 mg L^{-1}), contida em Erlenmeyers de vidro de 125 mL. Os frascos foram submetidos a agitação constante a 130 rpm, por intervalos predeterminados (5 a 60 minutos), a 25 °C. Após esse período, a fase sólida foi separada da fase líquida por centrifugação a 3000 rpm durante 20 minutos.

A concentração do corante remanescente na solução foi determinada por espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis) com o uso de um espectrofotômetro UV-Vis (Agilent, Cary 50 Bio, EUA) a um comprimento de onda de 512 nm. De posse dos dados das soluções padrão de Sudan IV, elaborou-se a curva analítica que foi empregada nos estudos de adsorção, conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Curva analítica do Sudan - IV



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

O Limite de Detecção (LD) e o Limite de Quantificação (LQ) foram determinados a partir da curva analítica, utilizando as equações 2 e 3. Os valores calculados para o Sudan IV foram $0,28 \text{ mg.L}^{-1}$ para o LD e $2,84 \text{ mg.L}^{-1}$ para o LQ, respectivamente:

$$LD = 3 \sqrt{\sigma/S} \quad \text{Equação (2)}$$

$$LQ = 10 \cdot LD \quad \text{Equação (3)}$$

Onde σ é desvio padrão e S é o coeficiente angular da curva analítica.

A capacidade de adsorção (q_e , q_t) e a porcentagem de remoção (R%) foram calculadas pelas Equações 4, 5 e 6, respectivamente.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad \text{Equação (4)}$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad \text{Equação (5)}$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad \text{Equação (6)}$$

Onde q_e e q_t representam as capacidades de adsorção (mg g^{-1}), C_0 representa a concentração inicial (mg/L) corante, C_f a concentração final (mg/L) de corante após adsorção, m a massa do adsorvente (mg) e V é o volume da solução (L).

4.5.1 Modelos cinéticos e de equilíbrio

Pode-se afirmar que o sucesso do processo de adsorção está vinculado aos parâmetros cinéticos. Compreender a cinética de adsorção permite otimizar e conduzir o processo de forma mais eficiente. Para determinar o tempo de equilíbrio necessário para a adsorção máxima do Sudan IV no CABar, os dados experimentais foram ajustados utilizando dois modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Nascimento *et al.*, 2020).

Isotermas de equilíbrio são fundamentais para entender o mecanismo de interação entre o adsorvato e o adsorvente. Para o compreender a relação entre a quantidade de Sudan IV adsorvida por unidade de adsorvente (mg g^{-1}) e a concentração de Sudan IV remanescente na fase hexânica (mg L^{-1}) em equilíbrio, foram utilizados três modelos de isotermas de equilíbrio: Langmuir (Rouquerol; Llewellyn; Rouquerol, 2007), Freundlich (Cimirro, 2020) e Sips (Nascimento *et al.*, 2020).

Os parâmetros cinéticos e de equilíbrio foram determinados pelos ajustes dos modelos de acordo com os dados experimentais por meio de regressão não linear utilizando o método de estimação de Quasi-Newton. A qualidade do ajuste e a precisão dos parâmetros foram medidas através do coeficiente de determinação (R_2) e teste Qui-quadrado (X^2) (Nascimento *et al.*, 2020). A Tabela 4 apresenta os modelos cinéticos e isotérmicos utilizados.

Tabela 4 - Modelos cinéticos e isotérmicos não linearizados de adsorção

Modelos Cinéticos	Equações
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_f t)]$
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1 + q_e k_s t}$
Modelos isotérmicos	Equações
Langmuir	$q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$
Sips	$q_e = \frac{K_{LF} q_m C_e}{1 + K_{LF} C_e}$

Fonte: elaborada pelo autor (2024).

4.6 Remoção do corante Sudan IV em diferentes concentrações em n-hexano

Com o intuito de avaliar a eficácia de remoção do corante Sudan IV pelo CABar, amostras de 50 mg do CABar foram adicionados em Erlenmeyers de vidro de 125 mL e testado em diferentes concentrações: 100 ppm, 300 ppm e 500 ppm com diluição de 3X em n-hexano durante 20 minutos. Logo após foi efetuada a leitura dos espectros no UV-VIS do Sudan IV em n-hexano. Posteriormente foi feita a recuperação do solvente com a utilização de um rotaevaporador.

4.7 Ensaio de dessorção

O ensaio de dessorção é fundamental no processo de produção de carvão ativado, pois é essencial para determinar a eficiência regenerativa do carvão ativado, garantindo sua reutilização em ciclos de adsorção e dessorção. Nesse processo, inicialmente, 60 mg do adsorvente foram saturados com 20 mL de uma solução de Sudan IV (500 mg L^{-1}) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo-se em agitação por 20 minutos até atingir o equilíbrio. O material foi então filtrado seco a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora e a quantidade de Sudan IV adsorvido na fase sólida foi determinada pela absorbância em espectrofotômetro.

Para selecionar o melhor regenerante, foram testados os seguintes agentes: água destilada, etanol (95%), diclorometano, tolueno, hidróxido de sódio (0,1M) e

ácido clorídrico (0,1M). Em cada teste, 60 mg de adsorvente saturado com Sudan IV foram adicionados a 20 mL da solução regenerante e mantidos a 25 °C com agitação a 130 rpm por 20 minutos. Após o procedimento, o material foi filtrado e a absorbância foi medida para calcular o percentual de dessorção.

O número de ciclos realizados foi determinado com base no comportamento do adsorvato e do adsorvente empregados. Na primeira etapa de cada ciclo (adsorção), 60 mg de adsorvente foram adicionados a um Erlenmeyer contendo 20 mL de solução hexânica com Sudan IV, com concentração de 500 mg L⁻¹, mantida à temperatura ambiente.

4.8 Ciclos de adsorção e dessorção

Os ciclos de adsorção e dessorção são fundamentais na produção de carvão ativado, pois medem sua eficiência e durabilidade, determinando o número de ciclos em que o material pode ser utilizado de forma eficaz.

O sistema foi submetido a agitação a 130 rpm por 20 minutos, tempo necessário para atingir o equilíbrio, conforme os testes cinéticos de adsorção. Em seguida, o material saturado com Sudan IV foi filtrado com papel filtro qualitativo de faixa azul (gramatura de 80 g m⁻²) para separar a fase fluida. Na segunda etapa (dessorção), o adsorvente retido no filtro foi transferido para um Erlenmeyer contendo 20 mL de tolueno, o agente regenerante. O sistema foi mantido em agitação a 10 rpm a 25 °C por 20 minutos. Após esse período, o adsorvente foi separado da fase líquida por filtração, utilizando o mesmo tipo de papel filtro. A concentração residual de Sudan IV na solução foi determinada por espectrofotometria. A eficiência dos processos de adsorção e dessorção foi calculada com base na quantidade de adsorvato dessorvido (qt , em mg g⁻¹) e na quantidade retida na fase sólida (qt_{ds} , em mg g⁻¹).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento mássico

O rendimento mássico do processo de produção do CABar reflete a quantidade de material obtido a partir da matéria-prima inicial. É de conhecimento que o rendimento pode variar conforme as condições de pirólise, como temperatura, tempo de exposição e tipo de biomassa empregada. O rendimento mássico do processo de obtenção do CABar calculado a partir da Equação 6 foi de 40%. Considera-se o rendimento mássico de 40% satisfatório, especialmente quando comparado aos rendimentos obtidos na conversão térmica de outras biomassas em carvão ativado, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Rendimentos mássicos da pirólise de diferentes biomassas utilizadas na produção de carvão ativado

Autor	Biomassa	Rendimento
Mangueira, 2014	Endocarpo de coco	30,95%
Zhang <i>et al.</i> , 2020	Resíduos agrícolas	32,75%
Selvarajoo; Oochit, 2020	Fibra de palma	28,37%
Vasconcellos, 2022	Casca de baru	41,00%
Presente estudo	Casca de baru	40,00%

Fonte: elaborada pelo autor (2024).

Os resultados do presente estudo, com rendimento de 40% para a produção de carvão ativado a partir da casca de baru, destacam-se em comparação com outras biomassas comprovadas na literatura. Além disso, em outro trabalho pertencente ao grupo de pesquisa, Ferreira (2022) obteve para a mesma biomassa um resultado semelhante de 41%. Esses valores superam o desempenho de outros materiais, como o endocarpo de coco (30,95%) obtido por Mangueira (2014), de Zhang *et al.* (2020) que utilizou resíduos agrícolas (32,75%) e a fibra de palma (28,37%) avaliada por Selvarajoo e Oochit (2020). Esses dados reforçam a eficiência da casca de baru como matéria-prima para a produção de carvão ativado, apresentando melhores resultados.

5.1.1 Análise elementar

Análise elementar é uma técnica que permite calcular as porcentagens de carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H) e nitrogênio(N) no CA. Através da análise elementar é possível obter informações acerca de mudanças de composição do material após reações e/ou procedimentos térmicos aplicados. Os teores de C, O, H e N obtidos da análise elementar estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição elementar da biomassa precursora e do CABar

Composição (%)	Amostras	
	Biomassa precursora	CABar
C	57,10	82,07
H	3,90	2,58
N	0,028	0,021
O	2,48	16,10
H/C	0,82	0,37
O/C	0,52	0,14
N+O/C	0,520	0,150

^a Determinado por %O = 100 – (%C + %H + %N + % ^b cinzas);

^b Análise Termogravimetria (TG).

Ao analisar os resultados apresentados na Tabela 6, observa-se que as quantidades de O, H e N no CABar são menores em comparação com sua biomassa precursora. As porcentagens de C, H, N e O na biomassa foram 57,10%, 3,9%, 0,028% e 2,48%, respectivamente, enquanto no CABar as porcentagens foram 82,07%, 2,58%, 0,021% e 16,10%, respectivamente.

A redução nas quantidades de H, N e O, juntamente com o aumento de C no CABar, pode ser atribuída à formação e liberação de substâncias voláteis durante a pirólise com H₃PO₄, levando à eliminação desses compostos e indicando a carbonização do material (Fonseca, 2022; Chen *et al.*, 2012). Além disso, a quantidade calculada de C no CABar é 82,07%, compatível com teor de C (76,69%) encontrado no carvão ativado comercial (Cândido, 2019).

Também conforme apresentado na Tabela 6, a razão H/C da biomassa (0,82) é maior do que a do carvão ativado (CABar), que apresenta uma razão de (0,38). Essa redução na razão H/C indica um aumento na aromaticidade e no caráter carbônico do material após o processo de pirólise (Sun *et al.*, 2017; Emiliano, 2019). Durante a

pirólise, a diminuição da razão H/C ocorre devido à clivagem e quebra de ligações mais fracas, resultando na formação de compostos aromáticos (Kim *et al.*, 2012). Assim, conclui-se que a pirólise foi eficiente em aumentar a concentração de carbono, reduzindo os materiais voláteis e diminuindo a presença de hidrogênio e oxigênio.

O valor de O/C reflete a presença de grupos químicos polares na superfície do CABar. Quanto maior a razão O/C, mais hidrofílico é o material, enquanto valores menores de O/C indicam um caráter hidrofóbico. A razão O/C calculada para o CABar foi 0,14, valor esse considerado baixo, o que sugere um caráter mais hidrofóbico ao CABar. Os resultados indicam que o CABar apresenta características tanto hidrofílicas quanto hidrofóbicas, sendo a última mais predominante.

Na Tabela 7 é apresentada a composição elementar de CAs produzidos por outros autores em comparação com o CABar.

Tabela 7 - Composição elementar de CAs produzidos por outros autores

Composição					
Biomassas (%)	C fixo (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Autores
Madeira de Eucalipto	47,10	5,9	0,1	46,60	Demibras (2003)
Pó de serra	46,41	6,27	0,06	47,23	Açıkyıldız (2014)
Casca de Coco	48,23	4,87	2,98	33,19	Chein (2015)
Bagaço de Cana	44,80	4,35	0,38	39,55	Santos (2020)
Baru	76,92	2,10	0,75	20,22	Emiliano (2019)
CABar	82,07	2,58	0,021	16,01	Neste estudo

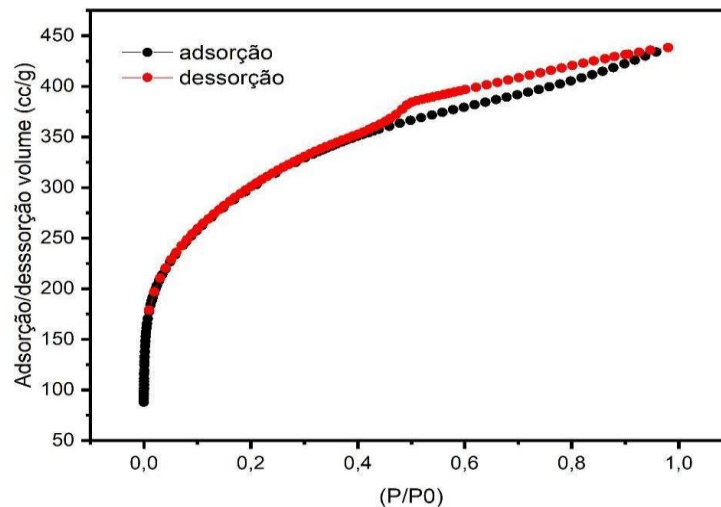
Fonte: elaborada pelo autor (2024).

Conforme a Tabela 7, o CABar apresenta uma composição elementar com níveis de carbono fixo superior (82,07%) se comparada a outras biomassas, bem como se comparado a Emiliano (2019), que utilizando o baru como biomassa obteve índice de carbono de 76,92%. Essa característica evidencia a característica hidrofóbica do CABar. Também apresenta teores de oxigênio (16,01%) inferior às demais biomassas comparadas. O baixo teor de oxigênio está relacionado à alta proporção de carbono na estrutura do carvão ativado. Isso contribui para o desenvolvimento de uma rede de microporos e macroporos, que são essenciais para sua capacidade de adsorção.

5.1.2 Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (BET)

A isoterma de adsorção-dessorção de N₂ (Figura 10) do CABar mostra a relação entre a quantidade de nitrogênio adsorvido (N₂) e a pressão parcial do nitrogênio (P/P₀).

Figura 10 - Isotermas de adsorção e dessorção do CABar (BET)



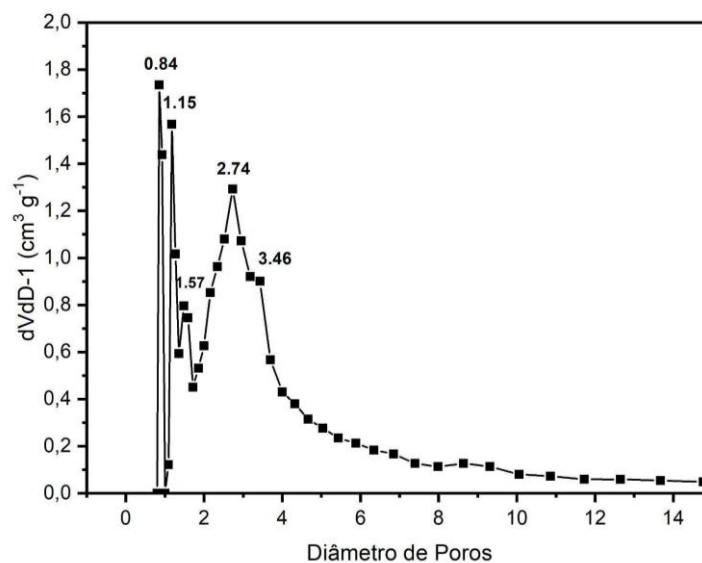
Fonte: elaborada pelo autor (2024).

Na isoterma de adsorção do CABar (Figura 10), verifica-se uma curva de histerese acima de $p/P_0=0,5$. De acordo com o sistema de classificação e conforme definição da IUPAC, o comportamento da isoterma de equilíbrio obtido caracteriza-se do Tipo IV, indicando a presença de microporos associados à mesoporos. A curva de histerese que surge nesse contexto está relacionada à condensação capilar nos mesoporos durante a adsorção e à evaporação capilar no decorrer do processo de dessorção (Silva *et al.*, 2014).

Com base na isoterma de adsorção de N₂, a área superficial específica determinada foi de 1250 m²/g, um valor superior ao relatado por Teixeira (2020), que ao produzir carvão ativado a partir da casca de coco verde obteve uma área superficial de 445,6 m²/g. Estudos feitos por Ukanwa *et al.* (2019) utilizando palha de arroz e biomassa de eucalipto utilizada por Magalhães *et al.* (2021) como fontes para produzir carvão ativado obtiveram uma área superficial de 522 m²/g e 1000 m²/g, respectivamente.

O gráfico da distribuição do diâmetro dos poros do CABar é apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Distribuição do tamanho de poros do CABar



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

O gráfico apresentado na Figura 11 mostra a distribuição do diâmetro dos poros do CABar (método BJH). A partir do gráfico de distribuição de poros do CABar (Figura 11), observa-se a presença de microporos com diâmetros inferiores a 2 nm (0,84 – 1,57 nm) e poros com diâmetros variando entre 2,74 e 3,46 nm, caracterizando materiais mesoporosos, conforme a classificação da IUPAC.

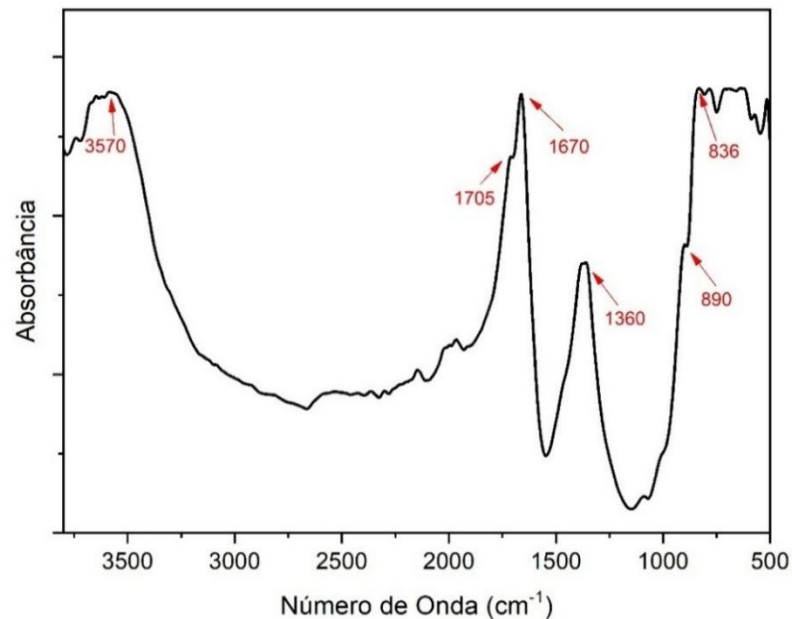
A presença de micro e mesoporos no CA tem vantagens nas propriedades adsorptivas, de acordo com Lima Sobrinho (2018), pois combinam uma alta atividade catalítica juntamente com uma maior facilidade de acesso aos sítios ativos dos mesoporos.

Os mesoporos no CABar auxiliam na difusão de moléculas maiores, como o Sudan IV, que possui um tamanho longitudinal de 1,64 nm, favorecendo assim uma maior capacidade de adsorção do CABar.

5.1.3 Espectroscopia de luz na região do infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para identificar grupos químicos presentes na superfície do CABar que possivelmente poderão interagir com as moléculas do corante no processo de adsorção. Os espectros no infravermelho característicos do CABar e do CABar impregnado com corante Sudan IV são apresentados nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

Figura 12 - Espectro no IR do CABar

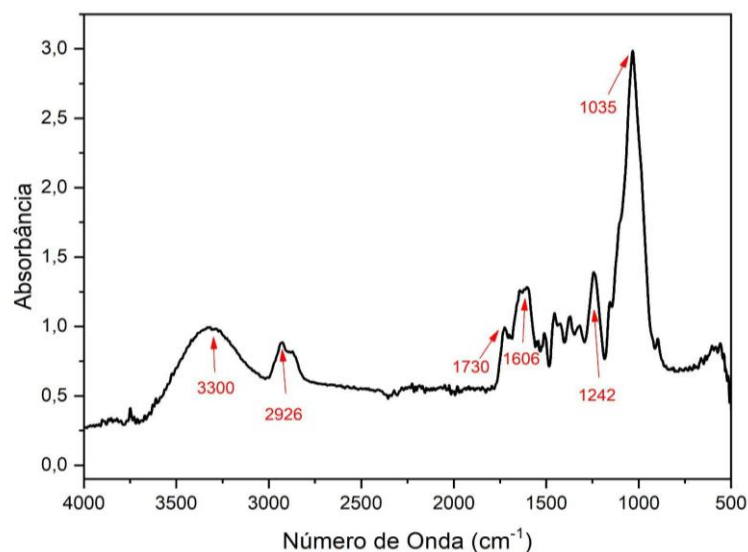


Fonte: elaborada pelo autor (2024).

Ao analisarmos a Figura 12, observa-se banda de absorção na região de 3570 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos hidroxila (OH), bem como amida/amina (NH), características da adsorção de álcoois e fenóis (Barbosa, 2007). A banda absorção 1705 cm^{-1} refere-se à ligação (C=O) do grupo das carbonilas. Na região de 1670 cm^{-1} são bandas atribuídas ao estiramento C=O de grupos carbonílicos, como cetonas, ácidos carboxílicos ou ésteres. A banda em 1580 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento do anel aromático (C=C) (Xu *et al.*, 2021). As bandas absorção compreendidas entre 890 cm^{-1} e 836 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de flexão fora do plano C-H, correspondendo à presença de grupos aromáticos (Almeida *et al.*, 2024).

O espectro de FT-IR das bandas referentes ao CABar + Sudan IV que apresentam algumas características adicionais estão demonstradas na Figura 13.

Figura 13 - Espectros no IR do CABar + Sudan IV



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

A Figura 13 apresenta o espectro no infravermelho do CABar adsorvido com Sudan IV. Ao comparar os espectros do CABar e CABar+Sudan IV, observam-se claramente algumas diferenças.

Após a adsorção do corante Sudan IV, observa-se uma redução na banda de 3570 cm^{-1} para 3300 cm^{-1} , indicando interação por ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do carvão ativado e do corante. A presença da banda em 2926 cm^{-1} sugere grupos alquilas na superfície do CABar, reforçando suas características hidrofóbicas e a adsorção do corante. A alteração das bandas em 1705 cm^{-1} para 1730 cm^{-1} pode estar associada a carbonilas e grupos alifáticos, de acordo com Carvalho *et al.* (2023).

A banda 1670 cm^{-1} altera-se para 1606 cm^{-1} e, segundo Almeida *et al.* (2024) relatam, resultados semelhantes foram encontrados quando o ácido fosfórico foi aplicado na ativação química atribuindo às bandas no domínio de 1600 cm^{-1} à formação de uma cadeia P-O-P. A banda de 1360 cm^{-1} altera-se para 1242 cm^{-1} , o que indica interações com grupos funcionais como carbonilas, ésteres e ácidos carboxílicos, que são importantes na adsorção. A banda intensa em 1035 cm^{-1} está associada aos grupos metil e etil do Sudan IV, confirmando o processo de adsorção pelo CABar (Macarthur; Teye; Darkwa, 2020).

A partir dos espectros na região do infravermelho gerados pelo carvão ativado (CABar), bem como os espectros na região do infravermelho gerados pela interação

entre o CABar e o Sudan IV (CABar+Sudan IV), foi elaborado o Quadro 1, que mostra as principais bandas de absorção de cada amostra, juntamente com o grupo funcional atribuído para àquela banda. As bandas de absorção dos espectros obtidos estão demonstradas no Quadro 1:

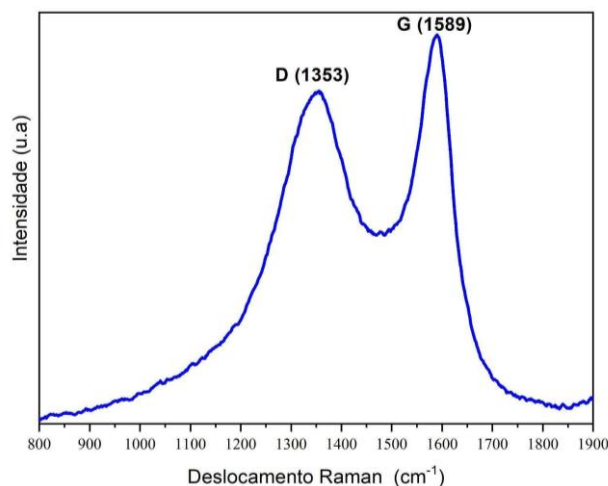
Quadro 1 - Bandas de absorção (cm^{-1}) e grupos químicos

Banda (cm^{-1}) de absorção do CABar	Banda (cm^{-1}) de absorção do CABar + Sudan IV	Grupo funcional atribuído
3570	3300	Estiramento hidroxila OH
-	2926	Estiramento C-H (grupos alquilas)
1705	1730	Estiramento C=O (carbonila)
1670	-	Estiramento (C=O) cetonas, ácidos carboxílicos ou ésteres
	1606	Estiramento P-O-P grupos fosfatos
1360	-	(C=O)
-	1242	Estiramento C-O de grupos ésteres ou ácidos carboxílicos
890	-	Flexão fora do plano C-H, correspondendo à presença de grupos aromáticos
-	1035	Estiramento grupos funcionais metil e etil
836	-	Flexão fora do plano C-H,

5.1.4 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman permitiu identificar os tipos de ligações encontradas no CABar e através dela também foi possível identificar informações sobre a fase gráfica do adsorvente. O resultado da análise de Raman encontra-se na Figura 14.

Figura 14 - Espectroscopia Raman do CABar



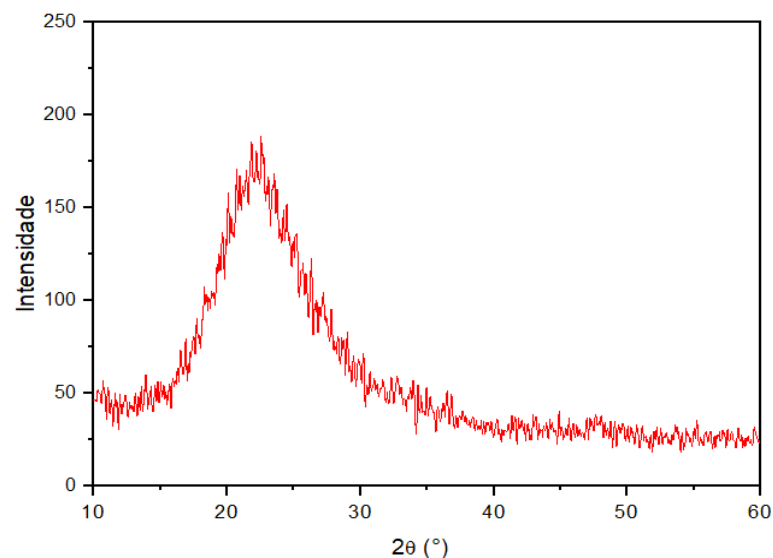
Fonte: elaborado pelo autor (2024).

O espectro Raman do CABar (Figura 14) apresenta duas bandas principais: uma em aproximadamente 1353 cm^{-1} , conhecida como banda D (desordenado), e outra em 1589 cm^{-1} , denominada como banda de G (ordenado ou gráfico). A banda em 1353 cm^{-1} é atribuída a vibrações de deformação C-H em grupos metila ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2-$), surge devido à quebra de simetria na estrutura hexagonal dos átomos de carbono. Defeitos na rede causam essa assimetria, também devido à configuração híbrida do átomo de carbono sp^3 , representada por uma estrutura gráfica amorfa e desordenada. Já a banda em torno de 1589 cm^{-1} apresentada no espectro é característica da configuração híbrida do átomo de carbono sp^2 ($\text{C}=\text{C}$), relacionada à rede de carbono semelhante à estrutura gráfica (González-Hourcade *et al.*, 2022). Os resultados de análise Raman estão em concordância com os resultados obtidos na análise de DRX.

5.1.5 Difração de raios-X

Através dos difratogramas de raios-X gerados pelo cruzamento de dados de intensidade e ângulo de fase, pode-se determinar e avaliar a cristalinidade ou natureza amorfa do CABar. A Figura 15 mostra o difratograma do CABar produzido.

Figura 15 - Difratograma de raios X da biomassa do CABar



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

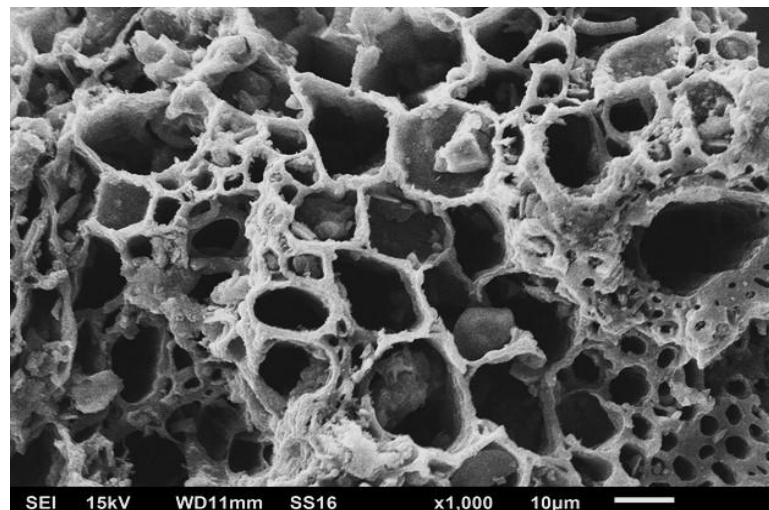
Conforme o difratograma da Figura 15, observa-se um único halo entre 20° e 30° , características típicas de material amorfo, com um pico único em 2θ de $22,5^\circ$.

Esse resultado reflete a degradação térmica dos componentes orgânicos da biomassa, levando à formação de estruturas amorfas de carbono. A largura e intensidade do halo sugerem uma transformação da biomassa em uma matriz predominantemente amorfa no carvão ativado (Nunes *et al.*, 2023; Schneider, 2018). O halo amorfo proeminente, correspondente ao plano (002), é característico de estruturas gráficas e materiais carbonáceos (Nascimento *et al.*, 2024). Resultados semelhantes foram obtidos por Soares (2017), Schettino Jr. *et al.* (2007) e Duan *et al.* (2017) na conversão de biomassa de café, casca de arroz e algodão, respectivamente, em carvão ativado.

5.1.6 Microscopia eletrônica varredura (MEV)

A MEV foi utilizada com o propósito de estudar a morfologia e a estrutura da superfície do CABar. A fotomicrografia do CABar (aumento de 1000x) é apresentada na Figura 16.

Figura 16 - Fotomicrografia eletrônica do CABar (aumento 1000 X)



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

A fotomicrografia eletrônica apresentada na Figura 16 revela que a superfície do CABar possui uma estrutura não homogênea, com cavidades de tamanhos variados distribuídas ao longo de sua extensão. Essas cavidades provavelmente resultam da ação do H_3PO_4 como ativador, que facilita a formação dessas estruturas durante o processo de ativação. Esses resultados destacam a importância do ácido H_3PO_4 na criação da porosidade do CABar.

5.2 Ensaio de adsorção

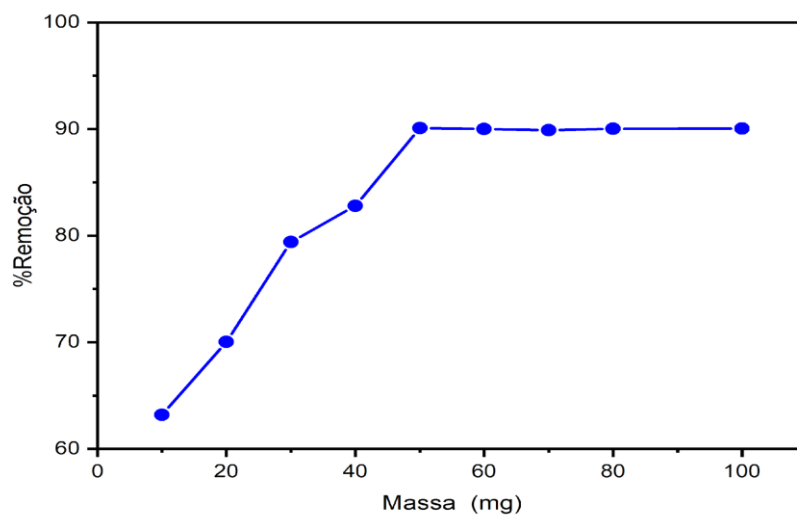
Com o objetivo de estudar a capacidade adsorptiva do CABar para remoção do corante Sudan IV em n-hexano foram realizados estudos das condições ideais, da cinética de adsorção e o estudo de equilíbrio.

5.2.1 Efeito de massa de adsorvente na adsorção de Sudan IV

O estudo do efeito da massa do adsorvente no processo de adsorção é fundamental para entender como a quantidade de adsorvente afeta a eficiência na remoção do adsorvato. Ao variar a massa do adsorvente, foi possível determinar a quantidade ideal necessária para otimizar a adsorção, permitindo identificar a capacidade máxima de adsorção e a relação entre a massa do adsorvente e a quantidade de corante removido.

Os resultados do efeito da massa do adsorvente na capacidade de adsorção de Sudan IV em diferentes quantidades de CABar estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Efeito da massa de CABar na adsorção de Sudan-IV ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{rpm} = 130$)



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Ao examinar a Figura 17, observa-se que, à medida que a massa do adsorvente é aumentada, a porcentagem de remoção do corante também aumenta de forma considerável.

Quando a massa do adsorvente é incrementada de 10 mg para 50 mg, há um aumento significativo de 80% na capacidade de remoção. Esse aumento reflete diretamente na capacidade de adsorção, uma vez que o aumento da massa disponibiliza mais sítios ativos, promovendo uma maior interação entre o adsorvente e o adsorbato.

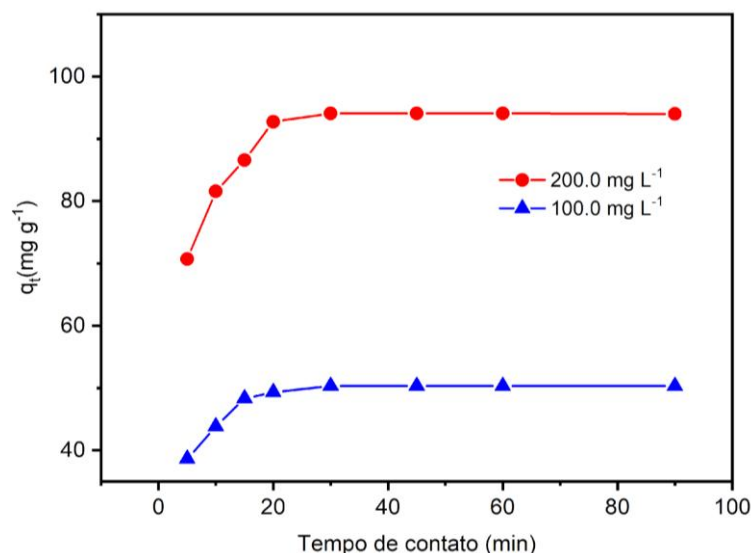
A Figura 17 demonstra que, ao aumentar a concentração de massa de 50 mg para 100 mg, não houve uma variação significativa na remoção do corante. Isso indica que a capacidade de adsorção se estabilizou, sugerindo que os sítios ativos da superfície do CABar foram saturados. Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a massa ideal de CABar para alcançar a melhor capacidade de adsorção é de 50 mg.

5.2.2 Efeito do tempo de contato na adsorção do Sudan IV

O tempo de contato é um parâmetro significativo porque esse fator indica o comportamento cinético da adsorção do adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorbato.

Na figura 18 estão os resultados obtidos para o efeito do tempo de contato na adsorção de Sudan IV em concentrações de 100 mg e 200 mg e tempo de contato de 1 minuto a 100 minutos.

Figura 18 - Efeito do tempo de contato na adsorção da Sudan IV ($T = 25^{\circ}\text{C}$, rpm=130, $m=100 \text{ mg.L}^{-1}$ e $T = 25^{\circ}\text{C}$, rpm=130, $m=200 \text{ mg.L}^{-1}$)



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

A Figura 18 mostra que, nas concentrações de 100 mg.L^{-1} e 200 mg.L^{-1} , a adsorção do corante Sudan IV ocorre rapidamente nos primeiros cinco minutos, atingindo a capacidade máxima em 20 minutos. Esse tempo é relativamente curto, o que é uma característica desejável em materiais usados para adsorção. A rápida adsorção pode ser explicada pela disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, facilitando o processo.

Além disso, ao aumentar a concentração de corante de 100 mg.L^{-1} para 200 mg.L^{-1} , observa-se um aumento de cerca de 50% nos valores de q_e , atingindo uma capacidade máxima de adsorção de $93,91 \text{ mg.g}^{-1}$. Esse aumento é esperado, pois a maior concentração de Sudan IV oferece mais moléculas para adsorver, intensificando a transferência de massa entre a fase sólida e líquida. Para uma quantidade constante de biocarvão, isso resulta em uma maior adsorção.

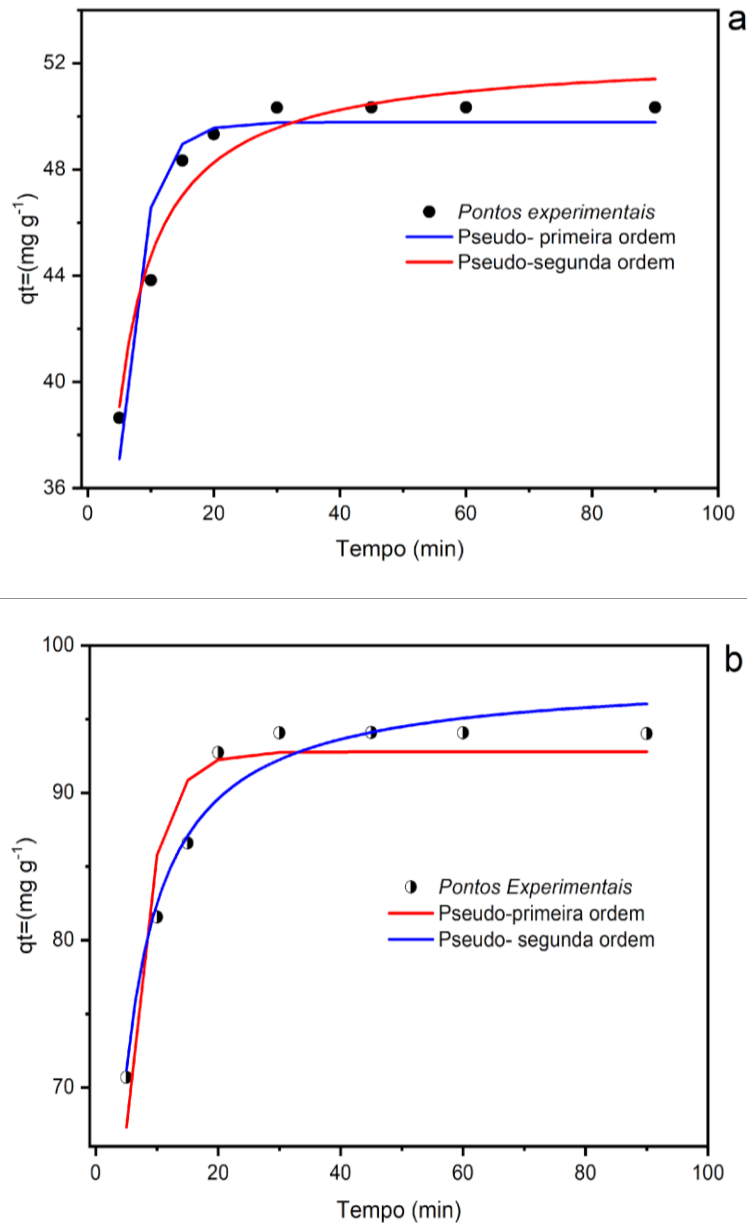
Após 20 minutos, o sistema atinge o equilíbrio devido à saturação dos sítios ativos com as moléculas do corante. O desempenho de adsorção deste estudo é superior ao de estudos semelhantes, como o de Tuesta *et al.* (2018), que obteve uma adsorção de 20 mg.g^{-1} de Sudan IV a 50 mg.L^{-1} em 60 minutos. Com base nesses resultados, um tempo de contato de 20 minutos é considerado ideal para estudos futuros.

5.3 Estudos cinéticos

A cinética de adsorção descreve a taxa de remoção do adsorvato, envolvendo a transferência de massa do componente contido em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, informando sobre os mecanismos desse processo (Nascimento *et al.*, 2020).

A cinética de adsorção foi estudada utilizando o CABar para a remoção do corante Sudan IV do solvente hexano. As condições experimentais adotadas para avaliar o efeito das concentrações de 100 e 200 mg.L^{-1} do corante no solvente foram: temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e massa de $100,0 \text{ mg}$ de adsorvente. As curvas de capacidade de adsorção em função do tempo são apresentadas na Figura 19.

Figura 19 - Perfis das curvas cinéticas de adsorção do Sudan IV no CABar ajustados por modelos não lineares com concentração inicial (a) 100 e (b) 200 mg.L⁻¹ (T=25°C, rpm=130 e m=100mg)



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

De acordo com os resultados, observa-se que o processo de adsorção é rápido nos primeiros cinco minutos, atingindo o equilíbrio após 20 minutos de contato entre o CABar e o corante, em ambas as concentrações. Além disso, a capacidade de adsorção do Sudan IV aumentou de 50,35 mg.g⁻¹ para 94,03 mg.g⁻¹ quando a concentração foi elevada de 100 para 200 mg.L⁻¹. Esses resultados indicam que a

grande quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do CABar, juntamente com sua característica hidrofóbica, favorece para uma rápida adsorção.

Para avaliar os parâmetros da cinética de adsorção, os dados experimentais foram ajustados aos modelos não lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. De acordo com Nascimento *et al.* (2020), o modelo cinético mais adequado é escolhido com base no fator de determinação (R^2), em que valores mais próximos de 1 indicam melhor ajuste. Além disso, Silva *et al.* (2018) sugerem que o valor do qui-quadrado (X^2) é útil para avaliar a adequação do modelo, sendo um valor menor de X^2 indicativo de um bom ajuste entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo. Os parâmetros obtidos dos ajustes cinéticos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de dados ajustados nos modelos não linearizados de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

Concentração (mg L ⁻¹)	100	200
Pseudo-primeira ordem		
q_e (mg g ⁻¹)	49,770	92,773
k_f (min ⁻¹)	0,274	0,260
R^2	0,910	0,905
X^2 (mg g ⁻¹)	0,60	1,17
Pseudo-segunda ordem		
q_e (mg g ⁻¹)	52,37	98,04
k_s (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,011	0,0545
R^2	0,953	0,961
X^2 (mg g ⁻¹)	0,44	0,71

Fonte: elaborada pelo autor (2024)

Os resultados cinéticos apresentados nas Figuras 19(a) e 19(b) da Tabela 8 indicam que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos.

Conforme mostrado na Tabela 8, esse modelo apresentou os melhores ajustes, com coeficientes de correlação (R^2) de 0,953 e 0,961 para ambas as concentrações, além de valores de qui-quadrado mais baixos (0,44 e 0,71). Esses resultados sugerem que a cinética de adsorção foi rápida, ocorrendo predominantemente na superfície do material adsorvente, como descrito por Nascimento *et al.* (2020).

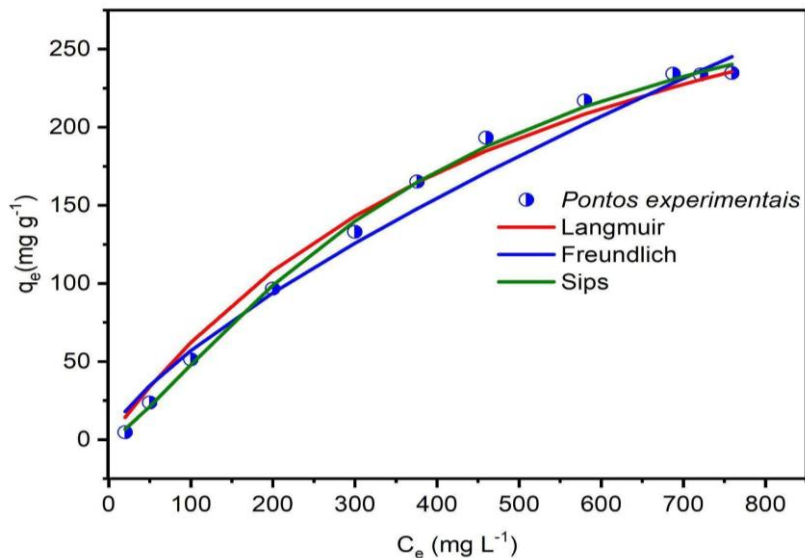
5.4 Estudos de equilíbrio

Os experimentos de adsorção geralmente variam a concentração inicial do adsorvato, mantendo constante a temperatura e a quantidade de adsorvente.

Após alcançar o equilíbrio, obtém-se a concentração residual e a quantidade adsorvida, gerando uma curva conhecida como isoterma de adsorção. Com base na forma dessa isoterma e em modelos matemáticos, é possível obter informações sobre o mecanismo do processo de adsorção (Nascimento *et al.*, 2020).

Modelos de equilíbrio não lineares, como o de Langmuir, permitem determinar a saturação dos sítios e a capacidade máxima de adsorção em altas concentrações; o modelo de Freundlich é adequado para superfícies heterogêneas; e o modelo de Sips combina características de ambos os modelos anteriores. Foram utilizados para ajustar os dados experimentais, mantendo-se constante as seguintes condições experimentais: $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m=50\text{ mg}$ e $t=60\text{ min}$ e velocidade de agitação de 130 rpm. Os resultados são apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Isotermas de adsorção do Sudan IV por CABar ($t=60\text{min}$, $m=50\text{ mg}$, $\text{rpm}=130$ e $T=25^{\circ}\text{C}$)



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

Os modelos de equilíbrio de adsorção foram avaliados estatisticamente pelos valores de R^2 e X^2 e são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros de dados ajustados nos modelos não linearizados de Langmuir, Freundlich e Sips

Modelos	Valores
Langmuir	
Q_{max} (mg g ⁻¹)	456,697
K_L (L mg ⁻¹)	0,00139
R^2	0,98992
χ^2 (mg g ⁻¹)	2,841
Freundlich	
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	2,35005
n_F	1,29119
R^2	0,97868
χ^2 (mg g ⁻¹)	6,002
Sips	
Q_{max} (mg g ⁻¹)	344.114
K (L mg ⁻¹)	0.0025
n	0.76238
R^2	0.99783
χ^2 (mg g ⁻¹)	1.897

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

De acordo com os parâmetros relativos aos estudos de equilíbrio, observou-se que os maiores valores de R^2 (0,99783) e os menores valores de qui-quadrado (1,897) foram obtidos pelo modelo de Sips. Dessa forma, o modelo de Sips foi considerado o mais adequado para representar os dados de equilíbrio.

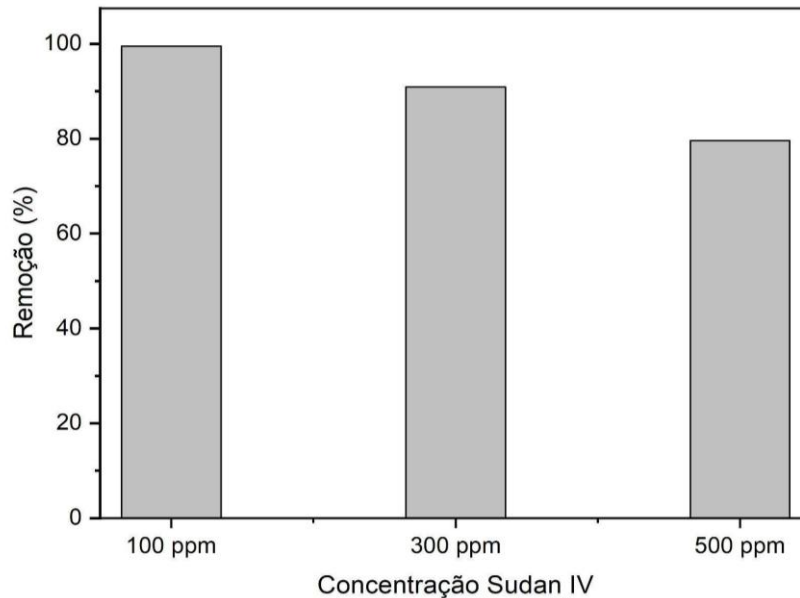
A Tabela 9 mostra que a capacidade máxima de adsorção do modelo de Sips (Q_{max}) foi de 344,114 mg g⁻¹, indicando uma alta capacidade de adsorção. Esse valor é característico de adsorventes com grande área superficial, pois uma quantidade significativa de sítios ativos está disponível para a adsorção.

Ao comparar a capacidade de remoção do CABar com os resultados apresentados por Tuesta *et al.* (2018), que reportaram uma capacidade máxima de adsorção de 200 mg g⁻¹ utilizando carvão ativado comercial para a remoção de Sudan IV em águas residuais oleosas bifásicas, conclui-se que o CABar apresenta uma capacidade de remoção superior, sugerindo que esse material possui um alto potencial como adsorvente para o corante Sudan IV.

5.5 Remoção do corante Sudan IV em diferentes concentrações de n-hexano

Para avaliar a eficácia de remoção do corante Sudan IV pelo CABar, foram testadas diferentes concentrações: 100 ppm, 300 ppm e 500 ppm em n-hexano.

Figura 21 - Remoção do corante Sudan IV em diferentes concentrações

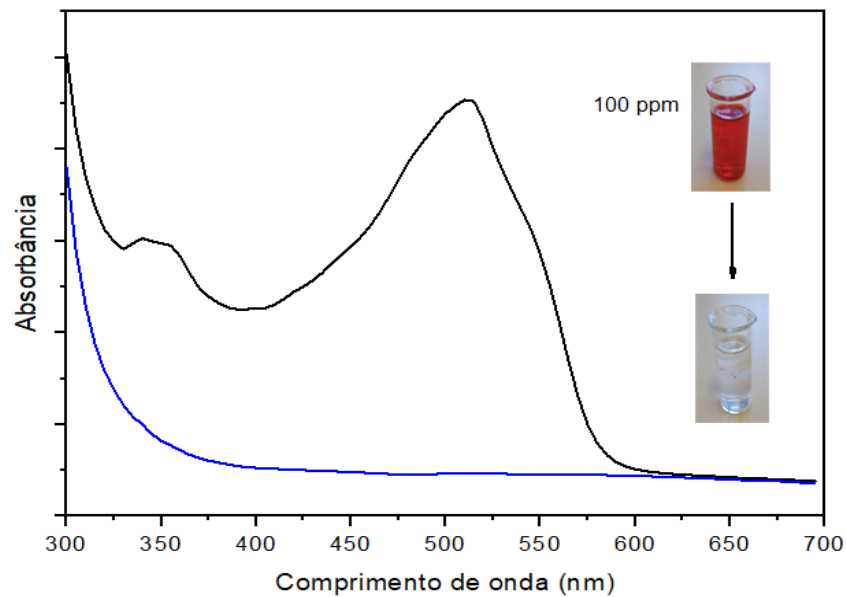


Fonte: elaborada pelo autor (2024).

Os resultados mostrados na Figura 21 indicam que, ao utilizar 50 mg de adsorvente por 20 minutos, a remoção foi praticamente completa para a concentração de 100 ppm, atingindo 90% para 300 ppm e cerca de 80% para 500 ppm. Esses resultados são positivos, especialmente considerando as altas concentrações testadas, demonstrando a excelente capacidade adsortiva do CABar. Além disso, no contexto de economia circular, destaca-se o potencial de reutilização do hexano. Após o processo de remoção, o solvente foi recuperado por rotaevaporação, purificado e preparado para reaproveitamento, alinhando-se ao conceito de economia circular.

A Figura 22 apresenta os espectros de absorção no UV-Vis de uma solução de n-hexano contendo 100 ppm de Sudan IV, antes e após o processo de adsorção.

Figura 22 - Espectros no UV-VIS do Sudan IV em n-hexano antes e após a adsorção nas seguintes condições: m= 50 mg, t=.20 minutos, Co=100 ppm; diluição 3X



Fonte: elaborada pelo autor (2024).

Ao comparar os espectros, observa-se uma redução significativa na banda de absorção a 512 nm, característica do Sudan IV, após a adsorção. Esse decréscimo indica o quase total desaparecimento do corante, evidenciando a eficácia do processo de remoção.

5.6 Ensaios de dessorção

Após o processo de adsorção, realizou-se a etapa de dessorção, fundamental para avaliar a eficiência de regeneração do adsorvente.

Os resultados mostraram que a maior eficiência de dessorção (75%) ocorreu com o uso de tolueno, embora não tenha sido completa, sugerindo interações fortes entre o adsorvato e o adsorvente, características do processo quimissorção. Em contraste, agentes como água, etanol, diclorometano, ácido clorídrico (37%) e hidróxido de sódio (0,1M) apresentaram baixíssima eficiência, com dessorção inferior a 2%. Assim, o tolueno foi escolhido como o agente regenerante ideal.

5.7 Ciclos de adsorção e dessorção

Para avaliar a eficiência de reutilização do adsorvente, foram realizados ciclos alternados de adsorção e dessorção utilizando o regenerante tolueno, conforme demonstrado na Figura 23.

Figura 23 - Processo de filtração com tolueno do CABar saturado com corante Sudan IV



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Os resultados mostraram que o CABar apresentou percentuais médios de adsorção de 80,25% no primeiro ciclo, 80,10% no segundo, 80,05% no terceiro e 78,30% no quarto ciclo. Em relação à dessorção, os percentuais médios foram de 75,60%, 75,20%, 74,60% e 74,20% para o primeiro, segundo, terceiro e quarto ciclos, respectivamente. A partir do quarto ciclo, observou-se uma leve redução na capacidade de adsorção do CABar, o que pode ser atribuído à irreversibilidade das interações entre Sudan IV e tolueno.

Esses resultados comprovam que tanto o Sudan IV quanto o CABar podem ser reutilizados após o processo de adsorção.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos permitem concluir que todos os objetivos propostos foram integralmente alcançados.

A casca do baru (*Dipteryx alata*) foi utilizada para a preparação de carvão ativado por aquecimento convencional e a ativação química com H_3PO_4 permitiu a obtenção de carvão ativado com rendimento mássico de 40% com uma área superficial específica elevada de 1250 m^2/g , estrutura micro-mesoporosa e com características hidrolíticas e hidrofóbicas, sendo a última a predominante.

A cinética de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem, característico de processos de quimissorção. O modelo isotérmico de Sips foi o mais adequado para descrever a adsorção do Sudan IV no carvão ativado, indicando uma capacidade máxima de adsorção de 344,114 $mg\ g^{-1}$.

A remoção do Sudan IV em hexano foi superior a 90% para concentrações entre 100-300 mg/L , o que é considerado muito satisfatório.

Os resultados indicam que o Sudan IV, o hexano e o CABar podem ser reutilizados por quatro ciclos após o processo de adsorção, promovendo um ciclo de reaproveitamento que favorece a economia circular.

Os dados deste estudo destacam o potencial do carvão ativado de casca de baru, produzido a 550 $^{\circ}C$, com taxa de aquecimento de 8,5 $^{\circ}C/min$, tempo de residência de 1 hora e impregnação química com H_3PO_4 , como um adsorvente alternativo altamente promissor para a remoção de compostos hidrofóbicos em soluções não aquosas.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M. C. *et al.* Activated carbons from Brazilian lignocellulosic residues from baru and jurubeba as adsorbents for removal of diethyl phthalate in aqueous phase. **Desalination and Water Treatment**, v. 320, p. 100761, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100761>. Acesso em: 6 nov. 2024.
- ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 42, n. 8, p. 1619-1640, 2003.
- BARBOSA, L. C. de A. **Espectroscopia no infravermelho**: na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Ed. UFV, 2007.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.; WITEK-KROWIAK, A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 244-271, jun. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.135>. Acesso em: 25 out. 2024.
- BRAVIN, A. A. *et al.* Um Ensaio Sobre o Efeito Toxicológico e Comportamental do Hexano em Não-Humanos: Exemplificando com alguns Testes Comportamentais. **Perspectivas em Psicologia**, 2020.
- BRITO, M. J. P. *et al.* Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. **Powder Technology**, v. 339, p. 334-343, 2018. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.08.017>. Acesso em: 6 nov. 2024.
- CÂNDIDO, N. R. **Produção e caracterização de carvões de eucaliptos ativados fisicamente com CO₂**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.
- CARAZZA, L. R.; D'ÁVILA, J. C. C. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Baru**. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza, 2010.
- CARDOSO, C. M. M. **Estudo da remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso por carvão ativado alternativo produzido com cascas do fruto de Jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.), utilizando sistema combinado CA-MO**. Tese (Doutorado em Tecnologias Química e Biológica) - Universidade de Brasília, 2021. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/handle/10482/43025>. Acesso em: 25 mar. 2024.
- CARVALHO, P. R. *et al.* Thermogravimetric pyrolysis of residual biomasses obtained post-extraction of carnauba wax: Determination of kinetic parameters using Friedman's isoconversional method. **Renewable Energy**, v. 207, p. 703-713, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.03.073>. Acesso em: 20 maio 2024.

CHEN, Y. *et al.* Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature. **Bioresource technology**, v. 107, p. 411-418, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.074>. Acesso em: 12 mar. 2024.

CIMIRRO, N. F. G. M. **Carvão ativado de capimannoni (*Eragrostis plana* Nees) produzido por pirólise convencional e ativação química aplicado ao processo de remoção de fármacos**. 2020. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Pampa, Alegrete, 2020. Disponível em: <https://repositorio.unipampa.edu.br/jspui/handle/rii/5930>. Acesso em: 8 nov. 2023.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Boca Raton, Flórida: CRC press, 1998.

CUNHA, M. R. *et al.* Conversion of *Eragrostis plana* Nees leaves to activated carbon by microwave-assisted pyrolysis for the removal of organic emerging contaminants from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 23, p. 23315-23327, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2439-7>. Acesso em: 6 nov. 2024.

DEMIRBAŞ, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy conversion and Management**, v. 42, n. 11, p. 1357-1378, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0). Acesso em: 10 nov. 2023.

DOTTO, G. L.; MCKAY, G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 8, n. 4, p. 103988, 2020.

DUAN, X. *et al.* Synthesis of activated carbon fibers from cotton by microwave induced H₃PO₄ activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 70, p. 374-381, 2017.

ELOY, J. C. **Desenvolvimento de carvão ativado a partir de cascas de noz-pecan (*Carya illinoensis*)**. 2023. 50f. Dissertação (Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento) - Univates, Lajeado, 2023. Disponível em: <https://www.univates.br/bduserver/api/core/bitstreams/62462748-bc2a-4c25-b77e-ab87dd8bb31d/content>. Acesso em: 15 out. 2024.

EMILIANO, S. A. *et al.* **Avaliação da adsorção do carvão vegetal obtido da pirólise da espécie *Dipteryx alata* (Baru)**. 2019. 76f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química Tecnológica e Industrial) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019. Disponível em: <https://www.repositorio.ufal.br/handle/123456789/8152>. Acesso em: 17 ago. 2024.

FERREIRA, I. V. Carvão ativado de resíduo de Baru para adsorção de fármacos. 91f. 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2022. Disponível em: <https://repositorio.unipampa.edu.br/jspui/handle/rii/8168>. Acesso em: 17 ago. 2024.

FONSECA, F. G. **Síntese verde, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas de ouro produzidas por extrato de semente de Eugenia uniflora L.** 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2022.

GHISELLINI, P.; CIALANI, C.; ULGIATI, S. A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. **Journal of Cleaner production**, v. 114, p. 11-32, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.007>. Acesso em: 18 fev. 2023

GISI, S. de *et al.* Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>. Acesso em: 8 nov. 2024.

GONZÁLEZ-HOURCADE, M. *et al.* Microalgae biomass as a sustainable precursor to produce nitrogen-doped biochar for efficient removal of emerging pollutants from aqueous media. **Journal of Cleaner Production**, v. 348, p. 131280, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131280>. Acesso em: 18 nov. 2024.

GUILHEN, S. N. **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas.** 2018. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-13092018-144036/pt-br.php>. Acesso em: 18 nov. 2024.

GUIMARÃES, R. M. *et al.* Qualidade da água da chuva com barreira de proteção instalada em um sistema de captação e armazenamento de águas pluviais. *In*: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE CAPTAÇÃO E MANEJO DE ÁGUA DE CHUVA, 10, Belém-PA. **Anais...** 2019.

GUO, J.; LUA, A. C. Effect of surface chemistry on gas-phase adsorption by activated carbon prepared from oil-palm stone with pre-impregnation. **Separation and Purification Technology**, v. 18, n. 1, p. 47-55, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00051-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00051-9). Acesso em: 9 ago. 2023.

HARO, N. K. **Remoção dos fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção em carvão ativado.** 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/172254>. Acesso em: 9 ago. 2023.

Hunger, K. **Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications.** KGaA, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co., 2003.

JAMALY, S.; GIWA, A.; HASAN, S. W. Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities. **Journal of environmental sciences**, v. 37, p. 15-30, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.04.011>. Acesso em: 12 set. 2024.

JOSHI, D. R.; ADHIKARI, N. An overview on common organic solvents and their toxicity. **Journal of Pharmaceutical Research International**, v. 28, n. 3, p. 1-18, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.9734/jpri/2019/v28i330203>. Acesso em: 10 nov. 2024.

KIM, K. H. *et al.* Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). **Bioresource technology**, v. 118, p. 158-162, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.094>. Acesso em: 20 out. 2024.

KORHONEN, J.; HONKASALO, A.; SEPPÄLÄ, J. Circular economy: the concept and its limitations. **Ecological economics**, v. 143, p. 37-46, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2017.06.041>. Acesso em: 8 out. 2024.

KOUAHOU, G. N. *et al.* Exploring the Sorption Mechanism of Endocrine Disruptors on a Newly Developed Cost-Effective Microporous Material Derived from Puck (*Afrotyrax lepidophyllus*) Shell: Experimental and Theoretical Approaches. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 235, n. 6, p. 1-24, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3470153/v1>. Acesso em: 12 nov. 2024.

LACASSE, K.; BAUMANN, W. Textile chemicals: environmental data and facts. Springer Science & Business Media, 2012.

LEITÃO, A. Economia circular: uma nova filosofia de gestão para o séc. XXI. **Portuguese Journal of Finance, Management and Accounting**, v. 1, n. 2, p. 149-171, 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.14/21110>. Acesso em: 20 nov. 2024.

LEITE, A. B. *et al.* Activated carbons from avocado seed: optimisation and application for removal of several emerging organic compounds. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 8, p. 7647-7661, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1105-9>. Acesso em: 6 nov. 2024.

LI, X. *et al.* No-observed-adverse-effect level of hair pyrrole adducts in chronic n-hexane intoxication in rats. **Neurotoxicology**, v. 78, p. 11-20, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2020.02.002>. Acesso em: 10 nov. 2024.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, v. 41, n. 2, p. 267-275, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00279-8). Acesso em: 4 mar. 2023.

LIMA SOBRINHO, R. A. **Síntese de carbono micro-mesoporoso ordenado via nanocasting a partir de óleo de dendê residual e o seu potencial de adsorção para corantes reativos em soluções aquosas**. 2018. 95f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2018. Disponível em: <https://ri.ufs.br/jspui/handle/riufs/10353>. Acesso em: 8 jun. 2023.

LIU, L. *et al.* Adsorption performance of La (III) and Y (III) on orange peel: impact of experimental variables, isotherms, and kinetics. **Adsorption Science & Technology**, v. 2021, p. 7189639, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2021/7189639>. Acesso em: 11 nov. 2024.

LUZ, A. D. da *et al.* **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/100668/309613.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 11 nov. 2024.

MACARTHUR, R. L.; TEYE, E.; DARKWA, S. Predicting adulteration of Palm oil with Sudan IV dye using shortwave handheld spectroscopy and comparative analysis of models. **Vibrational Spectroscopy**, v. 110, p. 103129, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103129>. Acesso em: 20 nov. 2024.

MAGALHÃES, W. L. E. *et al.* **Carvão ativado de eucalipto para remoção de glifosato de água**. Colombo: Embrapa, 2021. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1136785/1/EmbrapaFI-orestas-2021-ComunicadoTecnico475-.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2024.

MAIA, C. M. B. de F. Produção de biocarvões por pirólise lenta: potencial agrícola e ambiental. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 10, 2013. **Anais...** Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/93658/1/2013-ClaudiaM-EBSH-Producao.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2024.

MANGUEIRA, E. S. V. *et al.* **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (Cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin**. 2014. 103f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/5539>. Acesso em: 17 abr. 2024.

MANSOUR, H. B. *et al.* Evaluation of genotoxicity and pro-oxidant effect of the azo dyes: acids yellow 17, violet 7 and orange 52, and of their degradation products by *Pseudomonas putida* mt-2. **Food and Chemical Toxicology**, v. 45, n. 9, p. 1670-1677, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2007.02.033>. Acesso em: 1 set. 2024.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**. New York: Elsevier, 2006.

NASCIMENTO, N. N. R. do *et al.* Valorization of coffee agroindustrial residue for biochar production: use as adsorbent for methylene blue removal. **Desalination and Water Treatment**, p. 100767, 2024.

NASCIMENTO, R. F. do *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 1 set. 2024.

NEMET, Y. K. de S. **Caracterização de bioprodutos da pirólise de biomassa de baru (*Dipteryx alata* Vog) e seu potencial como coadjuvantes tecnológicos.** 2020. 70f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2020. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11612/2364>. Acesso em: 1 set. 2024.

NISA, A.; ZAHRA, N.; BUTT, Y. Sudan dyes and their potential health effects. **Pakistan Journal of biochemistry and molecular biology**, v. 49, p. 29-35, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/303363933_SUDAN_DYES_AND_THEIR_POTENTIAL_HEALTH_EFFECTS. Acesso em: 1 set. 2024.

NUNES, I. dos S. *et al.* **Desenvolvimento de materiais carbonáceos a partir de subprodutos do processamento de butiá (*Butia* spp.) e aplicação como adsorventes de fenol e CO₂.** 2023. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2023. Disponível em: <http://repositorio.ufsm.br/handle/1/28791>. Acesso em: 3 nov. 2024.

PEREIRA, E. *et al.* Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Química Nova**, v. 31, p. 1296-1300, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600004>. Acesso em: 4 nov. 2024.

PONNUCHAMY, M. *et al.* Adsorptive removal of endocrine disruptor bisphenol A from aqueous environment using sugarcane bagasse derived biochar. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, p. 105216, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105216>. Acesso em: 10 nov. 2024.

RAFII, F.; HALL, J. D.; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by *Clostridium* species from the human intestinal tract. **Food and chemical Toxicology**, v. 35, n. 9, p. 897-901, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(97\)00060-4](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(97)00060-4). Acesso em: 3 ago. 2024.

RAJAGURU, P. *et al.* Genotoxicity studies on the azo dye Direct Red 2 using the in vivo mouse bone marrow micronucleus test. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 444, n. 1, p. 175-180, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1383-5718\(99\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5718(99)00081-9). Acesso em: 10 nov. 2024.

ROUQUEROL, J.; LLEWELLYN, P.; ROUQUEROL, F. J. S. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? **Studies in surface science and catalysis**. Elsevier, p. 49-56, 2007. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5). Acesso em: 10 nov. 2024.

SANTOS, M. P. F. **Carvão ativado**: influência das características químicas do precursor de carbono nas suas propriedades e aplicação na imobilização da pepsina. 2018. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, fev. 2018. Disponível em: <http://www2.uesb.br/ppg/ppgecal/wpcontent/uploads/2018/04/MATEUS-PEREIRA->

FLORES-SANTOS.pdf. Acesso em: 10 nov. 2024.

SANTOS, S. F. dos. **Aproveitamento do bagaço da indústria da cana-de-açúcar como incremento à matriz**. 2020. Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Ribeirão Preto, Guarujá, 2020. Disponível em: <http://repositorio.unaerp.br//handle/12345/238>. Acesso em: 3 jul. 2024.

SANTOS SILVA, J. dos *et al.* Produção de carvão ativado da casca do babaçu e sua eficiência no tratamento de água para o consumo humano. In: OLIVEIRA, R. J. *et al.* **Engenharia florestal: desafios, limites e potencialidade**. Guarujá: Editora Científica Digital, 2020. p. 654-685.

SCHETTINO JR, M. A. *et al.* Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química nova**, v. 30, p. 1663-1668, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700031>. Acesso em: 30 jul. 2023.

SCHNEIDER, J. K. **Utilização de biomassas brasileiras para produção de carvão ativado de alta qualidade**: caracterização e aplicação como adsorvente. 2018. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/180633>. Acesso em: 9 set. 2024.

SELVARAJOO, A.; OCHIT, D. Effect of pyrolysis temperature on product yields of palm fibre and its biochar characteristics. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 575-583, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.06.003>. Acesso em: 16 mar. 2024.

SILVA, L. G. da *et al.* **Produção e caracterização de complexos de carboximetil lignina metais a partir de lignina de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação em estudos cinéticos de remoção de corantes de soluções aquosas**. 2014. 107f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17289>. Acesso em: 16 mar. 2024.

SILVA, V. F. da. **Processos termoquímicos de conversão de biomassa**. 2021. Dissertação (Mestrado) - Instituto Politécnico de Bragança, Portugal, 2021.

SILVA, J. E. da *et al.* Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb (II) de banho sintético. **Rev. Virtual Quim**, v. 10, n. 5, 2018.

SIMÕES QUEIROZ, M. *et al.* Avaliação do tratamento de efluentes por adsorção em materiais lignocelulósicos. **Revista Foco (Interdisciplinary Studies Journal)**, v. 16, n. 4, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.54751/revistafoco.v16n4-065>. Acesso em: 1 maio 2024.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations

1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>. Acesso em: 8 maio 2024.

SOARES, V. C. **Avaliação das propriedades adsorptivas de carvões ativados produzidos via tratamento termoquímico convencional e não convencional com vistas à remoção de cádmio em meio aquoso**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/BUOS-ASFFJU>. Acesso em: 18 ago. 2024.

SUN, X. *et al.* Removal of Sudan dyes from aqueous solution by magnetic carbon nanotubes: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, p. 373-377, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.034>. Acesso em: 20 mar. 2024.

SUN, X. *et al.* Characterization of 60 types of Chinese biomass waste and resultant biochars in terms of their candidacy for soil application. **Gcb Bioenergy**, v. 9, n. 9, p. 1423-1435, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/gcbb.12435>. Acesso em: 7 nov. 2024.

TEIXEIRA, J. da L. Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir da casca de coco verde. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia de minas, metalúrgicas e materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/212986>. Acesso em: 17 abr. 2024.

TETTEH, I. K.; ISSAHAKU, I.; TETTEH, A. Y. Recent advances in synthesis, characterization, and environmental applications of activated carbons and other carbon derivatives. **Carbon Trends**, p. 100328, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2024.100328>. Acesso em: 8 abr. 2024.

TUESTA, J. L. D. de *et al.* Removal of Sudan IV from a simulated biphasic oily wastewater by using lipophilic carbon adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, p. 963-971, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.105>. Acesso em: 8 abr. 2024.

UKANWA, K. S. *et al.* A review of chemicals to produce activated carbon from agricultural waste biomass. **Sustainability**, v. 11, n. 22, p. 6204, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su11226204>. Acesso em: 10 abr. 2024.

XU, W. *et al.* Effect of Activation Temperature on Properties of H₃PO₄-Activated Carbon. **BioResources**, v. 16, n. 2, 2021. Disponível em: <https://research.ebsco.com/linkprocessor/plink?id=ae9f4130-569f-3c86-999d->. Acesso em: 5 jan. 2025.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W Z. 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: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>. Acesso em: 10 nov. 2024.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. São Paulo: Ed. Cultura Acadêmica, 2016.

ZAPATA-BOADA, S. *et al.* Life Cycle Environmental Evaluation of Alternative Solvents Used in Lipid Extraction— The Case of Algae Biodiesel. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 11, n. 32, p. 11934-11946, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01995>. Acesso em: 10 set. 2024.

ZHANG, X. *et al.* Effect of pyrolysis temperature and correlation analysis on the yield and physicochemical properties of crop residue biochar. **Bioresource technology**, v. 296, p. 122318, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122318>. Acesso em: 7 nov. 2024.