



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

RODRIGO SANTOS GONZAGA MENEZES

**CAPTURA DE VOCS SOBRE CARVÃO ATIVADOS PREPARADOS A
PARTIR DA PLANTA AQUÁTICA EICHORNIA CRASSIPES: UM
ESTUDO POR TERMOGRAVIMETRIA**

Salvador - BA

2024

RODRIGO SANTOS GONZAGA MENEZES

**CAPTURA DE VOCS SOBRE CARVÃO ATIVADOS PREPARADOS A
PARTIR DA PLANTA AQUÁTICA EICHORNIA CRASSIPES: UM
ESTUDO POR TERMOGRAVIMETRIA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química – UFBA, como requisito para obtenção do título de mestre em química.

Orientador: Prof^o Dr. Raildo Alves Fiuza-Junior.

Salvador - BA

2024



TERMO DE APROVAÇÃO

RODRIGO SANTOS GONZAGA MENEZES

"Captura de VOCs sobre carvões ativados preparados a partir da planta aquática Eichhornia Crassipes: Um estudo por termogravimetria"

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Documento assinado digitalmente



RAILDO ALVES FUIZA JUNIOR

Data: 03/06/2024 10:30:05-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Raildo Alves Fiuza Junior

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente



LUCIANA ALMEIDA DA SILVA

Data: 03/06/2024 16:54:13-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Luciana Almeida da Silva

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente



RODRIGO DE PAULA

Data: 03/06/2024 12:21:54-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rodrigo De Paula

Doutorado em Química, Universidade de Aveiro (UA)

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Salvador, 26 de abril de 2024.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Santos Gonzaga Menezes, Rodrigo
CAPTURA DE VOCS SOBRE CARVÃO ATIVADOS PREPARADOS A
PARTIR DA PLANTA AQUÁTICA EICHORNIA CRASSIPES: UM
ESTUDO POR TERMOGRAVIMETRIA / Rodrigo Santos Gonzaga
Menezes. -- Salvador, 2024.
84 f. : il

Orientador: Raildo Alves Fiuza-Jr.
Dissertação (Mestrado - Química) -- Universidade
Federal da Bahia, Instituto de Química - UFBA, 2024.

1. Carvão ativado. 2. VOC. 3. Eichornia crassipes.
I. Alves Fiuza-Jr, Raildo. II. Título.

Dedico esse trabalho

À Deus, por ter me concedido perseverança e me manter firme em todos os obstáculos que enfrentei e enfrento até hoje.

À Ana Cândida, uma mãe incrível, pois sempre fez o possível e impossível para que eu pudesse alcançar os meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus

E

Ao meu orientador, Raildo Alves Fiuza-Jr., por todo suporte e orientação prestada durante o mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado.

Aos meus pais por, Ana Cândida e Adelson Gonzaga, por sempre estarem ao meu lado, principalmente no período bastante caótico pandêmico, quando iniciei o mestrado.

Aos meus avós, Nilda Teixeira e Gilberto Rodrigues, que mesmo sem disponibilidade, por causa da idade, até hoje tentam contribuir com meu crescimento profissional.

Aos meus tios Eliana Rodrigues e Reinaldo Pereira, que sempre me ajudam e se preocupam com meu bem-estar.

Aos meus amigos da vida e os que fiz na graduação, Hugo Henrique, Raiana Wilsa, Neiva Nascimento, Luan Antônio, Thalles Ariston, Ana Clara e Ingrid Kenny, em especial a minha grande amiga Bianca Andrade que me acompanha em tudo, até nos piores momentos.

Aos amigos que fiz no trabalho, Maiara Lima, Pedro Levy, Ubiracy Araújo, Luciana Andrade e o grande Rodrigo Galvão.

Ao Laboratório de catálise e materiais por toda estrutura e aos membros que sempre contribuem de alguma forma, em especial José Luiz que sempre esteve a disposição para qualquer ajuda que eu necessitasse.

A jornada foi longa, com inúmeros obstáculos e sem esses citados, provavelmente, eu não teria finalizado. Obrigado a todos!!

MENEZES, Rodrigo S. G. Captura de VOCs sobre carvão ativado preparados a partir da planta aquática *Eichornia crassipes*: um estudo por termogravimetria. 85f. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Química – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2024.

RESUMO

Os problemas causados pelos compostos orgânicos voláteis no ambiente despertam a necessidade de desenvolver métodos para a captura desses vapores. A adsorção é uma técnica que ganha destaque para esse fim, por ser um procedimento simples e barato. O carvão ativado é um material fácil de ser produzido, apresenta uma grande área superficial, tornando-os eficientes em processos adsorptivos. Neste trabalho foram produzidos carvões ativados, que posteriormente, foram avaliados na captura de diferentes compostos orgânicos voláteis, dentre os quais o composto mais adsorvido foi o diclorometano (301 mg g^{-1}). Para as avaliações das capacidades adsorptivas dos carvões ativados, a termogravimetria foi uma excelente aliada devido à facilidade do uso da técnica para esse fim. Na produção dos carvões ativados, foi utilizada uma biomassa derivada de uma planta aquática denominada *Eichornia crassipes*, popularmente conhecida como baronesa. Ela foi escolhida pois tem uma elevada taxa de proliferação e causa problemas ecológicos e financeiros onde nascem. Foram realizadas caracterizações da biomassa para obtenção do teor de umidade, carbono fixo, cinzas, macrocomponentes e quantificação de inorgânicos. Nessa etapa, procedimentos modernos utilizando Termogravimetria também foram aplicados para fins comparativos com técnicas que são comumente utilizadas na literatura. As caracterizações iniciais da biomassa mostraram teores de carbono fixo numa faixa de 28 – 40%, que é um dos parâmetros mais relevantes para a produção de carvão ativado. Após a produção dos carvões, foi verificado que a área superficial B.E.T. dos carvões variou numa faixa de 333 a 950 m^2/g e área de microporos entre 421 e 1200 m^2/g . Foram avaliadas as capacidades de captura dos vapores de compostos orgânicos voláteis, utilizando a Termogravimetria, assim como as propriedades termodinâmicas e cinéticas dos processos de adsorção. Foi observado um decréscimo na capacidade de adsorção, com o aumento da temperatura, característico de um processo de fisissorção. As curvas de adsorção foram correlacionadas com modelos matemáticos e apresentaram correlações mais expressivas com o modelo de pseudo-primeira ordem ($r^2 = 0,9562 - 0,9915$) e o modelo de Avrami ($r^2 = 0,9562 - 0,9915$), o que indica que, além das interações físicas, existe uma contribuição de interações quimissorptivas entre o vapor de VOC e a superfície do carvão estudado. A capacidade de reutilização do material foi verificada em ciclos de reuso, numa atmosfera próxima de condições ambientais e verificou-se que o carvão estudado manteve sua capacidade de captura acima de 50% após o décimo ciclo de reutilização.

Palavras-chaves: Adsorção, VOCs e Carvão ativado

MENEZES, Rodrigo S. G. Capture of VOCs on activated carbon from the aquatic plant *Eichornia crassipes*: a thermogravimetric study. 85p. Masters dissertation, Programa de Pós-graduação em Química – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2024

ABSTRACT

The problems caused by volatile organic compounds in the environment raise the need to develop methods to capture these vapors. Adsorption is a technique that stands out for this purpose, as it is a simple and cheap procedure. Activated carbon is an easy material to produce, it has a large surface area making it efficient in adsorption processes. In this work, activated carbons were produced and subsequently evaluated for the capture of different volatile organic compounds, among which the most adsorbed compound was dichloromethane (301 mg/g). For evaluating the adsorption capabilities of activated carbons, thermogravimetry was an excellent ally due to the ease of using the technique for this purpose. In the production of activated carbons, biomass derived from an aquatic plant called *Eichornia crassipes*, popularly known as baronesa, was used. It was chosen because it has a high rate of proliferation and causes ecological and financial problems. Biomass characterizations were carried out to obtain the moisture content, fixed carbon, ash, macrocomponents and quantification of inorganics. At this stage, modern procedures using Thermogravimetry were also applied for comparative purposes with techniques that are commonly used in the literature. Initial characterizations of the biomass showed fixed carbon contents in a range of 28 – 31%, which is one of the most relevant parameters for the production of activated carbon. After the production of coals, it was verified that the surface area of B.E.T. of coals varied in a range from 333 to 950 m² /g and micropore area between 421 and 1200 m² /g. With activated carbon with the largest surface area, the adsorption capabilities of volatile organic compound vapors were evaluated, using thermogravimetry, as well as the thermodynamic and kinetic properties of the adsorption processes. A decrease in adsorption capacity was observed with increasing temperature, characteristic of a physisorption process. The adsorption curves were correlated with mathematical models and found more significant correlations with the pseudo-first order model ($r^2 = 0.9562 - 0.9915$) and the Avrami model ($r^2 = 0.9562 - 0.9915$), which indicates that, in addition to physical interactions, there is a contribution of chemisorption interactions between the VOC vapor and the surface of the studied coal. The reuse capacity of the material was verified in reuse cycles, in an atmosphere close to environmental conditions and it was found that the trained boat maintained its capture capacity above 50% after the tenth reuse cycle.

Keywords: Adsorption, VOCs and Activated carbon

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de compostos orgânicos voláteis, seus respectivos pontos de ebulição e principais fontes de emissão.....	12
Tabela 2. Problemas de saúde que podem ser provocados pela inalação dos respectivos compostos orgânicos voláteis.....	13
Tabela 3. Técnicas disponíveis na literatura para abatimento de VOC.....	15
Tabela 4. Materiais encontrados na literatura utilizados para a adsorção de vapores de VOC.....	18
Tabela 5. Materiais produzidos e a respectiva metodologia aplicada.....	36
Tabela 6. Teor de voláteis, carbono fixo e cinzas para as três partes da biomassa, obtidos pelo método ASTM-Mufla e teores da biomassa completa, obtidos pelo método ASTM-Mufla e ASTM-TG.....	41
Tabela 7. Teor de inorgânicos detectados nas três partes da biomassa, corrigido pelo teor de cinzas obtido no método ASTM-TG.....	43
Tabela 8. Quantificação de macrocomponentes na biomassa por desvolatilização.....	45
Tabela 9. Resultados da análise imediata para os carvões ativados e teor de inorgânicos expressos em óxidos, corrigido pelo TG.....	46
Tabela 10. Propriedades texturais dos carvões ativados obtidas por adsorção de nitrogênio.....	51
Tabela 11. Parâmetros obtidos a partir dos ajustes com os modelos não-linearizados utilizados neste trabalho, variando os materiais produzidos e temperatura.....	60
Tabela 12. Parâmetros obtidos a partir do ajuste com o modelo de difusão intrapartícula variando os materiais de adsorção, a 25 °C.....	62
Tabela 13. Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula variando a temperatura de adsorção, com o material BA1-7.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquemática da produção de biochar e carvão ativado.....	22
Figura 2. A) Registro da propagação da planta no estado de Assam, Índia; B) Folhas da planta com flor.....	23
Figura 3. Fotografia da planta aquática Eichornia Crassipes no local de coleta.....	34
Figura 4. Esquema montado, em conjunto com o analisador térmico para captura de VOCs.....	37
Figura 5. Perfil da programação de temperatura e tempo utilizados no analisador termogravimétrico para o cálculo da capacidade de adsorção dos VOCs.....	37
Figura 6. Etapas do método ASTM – TG (E1131)	43
Figura 7. Análise termogravimétrica – Perda de massa em função da temperatura das 3 partes da biomassa	44
Figura 8. Curvas termogravimétricas derivadas e deconvoluídas referente as 3 partes da biomassa separadas e da biomassa completa.....	45
Figura 9. Curvas de TG em ar sintético para os carvões ativados, em base seca (secos a 105°C)	46
Figura 10. Espectros de FTIR do biochar e os carvões ativados a 700 °C.....	47
Figura 11. Micrografias do biochar-B7 (a) e dos carvões ativados BA1-7 (b), BA2-7 (c) e BA4-7(c).....	48
Figura 12. (a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos carvões ativados. (b) Volume de poros diferencial e volume de poros cumulativo em função da largura dos poros dos materiais	49
Figura 13. Relação entre a área superficial é a quantidade de agente ativante: (a) Área B.E.T. (b) Área superficial DA	52
Figura 14. (a) Variação da capacidade de captura de diferentes adsorvatos, sobre o carvão BA1-7 a 25 °C. (b) Correlação entre a capacidade de adsorção dos diferentes adsorvatos e o momento de dipolo dos adsorvatos utilizados	53
Figura 15. Capacidade de adsorção de diclorometano sobre diferentes adsorventes a 25°C.....	54

Figura 16. Correlações lineares entre a capacidade de adsorção com as propriedades texturais dos carvões: (a) Área superficial B.E.T; (b) Área superficial D.A; (c) Volume total de poros (c); e (d)Volume total de microporos (< 2 nm)	55
Figura 17. (a) Variação da capacidade de captura em função da temperatura empregando programação de temperatura com diferentes patamares (b) Correlação entre a capacidade de adsorção e a temperatura de adsorção de diclorometano no material BA1-7.	56
Figura 18. Avaliação da capacidade de adsorção do carvão BA1-7, variando a concentração do diclorometano. Temperatura da isoterma de 25 °C. concentrações estudadas 19, 28 e 39 mmol/g.	57
Figura 19. Ajuste não linear das curvas de adsorção (a) diferentes carvões a 25°C (b) diferentes temperaturas para o carvão ativado BA1-7.	59
Figura 20. Linearizações de diferentes regiões nas curvas de adsorção com o modelo de difusão intrapartícula (a) diferentes carvões a 25°C (b) Diferentes temperaturas para o carvão ativado BA1-7.	61
Figura 21. Valores obtidos de capacidade de adsorção variando os gases da atmosfera a 25°C, carvão BA1-7.	63
Figura 22. Ciclos de adsorção e dessorção de diclorometano sobre o carvão BA1-7 a 30°C em umidade relativa de 70%	65

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. ESTADO DA ARTE	12
2.1. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....	12
2.2. MÉTODOS PARA A CAPTURA/ABATIMENTO DE VOC.....	15
2.3. ADSORÇÃO.....	16
2.3.1. Histórico da adsorção	16
2.3.2. Interações adsorptivas	17
2.4. MATERIAIS UTILIZADOS COMO ADSORVENTES NA CAPTURA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....	18
2.4.1. Materiais a base de silício e MOFs	18
2.4.2. Materiais carbonáceos	20
2.5. A PLANTA AQUÁTICA “ <i>Eichornia crassipes</i> ”	23
2.6. ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS SOBRE CARVÃO ATIVADO.....	24
2.7. APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS E DIFUSÃO PARA ESTUDOS DE CAPTURA DE VOCs.....	26
2.8. TÉCNICAS UTILIZADAS NA ADSORÇÃO DE VOC.....	29
3. OBJETIVOS	32
3.1. OBJETIVOS GERAIS.....	32
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1. COLETA E PREPARAÇÃO DA BIOMASSA.....	34
4.2. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	34
4.3. PREPARO DOS CARVÕES ATIVADOS.....	35
4.4. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	36
4.5. ESTUDO DA CAPTURA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS UTILIZANDO A TERMOGRAVIMETRIA.....	36
4.6. ESTUDOS CINÉTICOS.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	41
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS.....	45
5.3. ESTUDO DE ADSORÇÃO.....	53
5.4. ESTUDOS CINÉTICOS.....	58
5.5. INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA NA ADSORÇÃO.....	63
5.6. REUTILIZAÇÃO EM CONDIÇÕES AMBIENTAIS DE ADSORÇÃO.....	64
6. CONCLUSÕES	66
7. PERSPECTIVAS PARA ETAPAS FUTURAS	68
8. PRODUÇÕES ACADÊMICAS	69
9. REFERÊNCIAS	70
10. APÊNDICE	81

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a US EPA, os compostos orgânicos voláteis (VOCs) são compostos que apresentam alta pressão de vapor, logo vaporizam-se facilmente e os seus vapores ficam dispersos na atmosfera. Esses vapores são potencialmente tóxicos, pois podem provocar danos à saúde humana a curto ou a longo prazo de exposição, como irritação das vias nasais, problemas nos olhos, confusão mental, câncer, entre outros (ZHANG, X., et al., 2017). Além desses problemas, esses compostos dispersos na atmosfera participam de reações fotoquímicas na presença de radiação UV e contribuem para a formação de poluentes como o ozônio (O₃) na troposfera, ou seja, contribui para a formação de ozônio em uma subcamada da atmosfera, na qual ozônio é considerado tóxico e não protetor da radiação UV. (AN, Y. et al., 2019; YANG, P. et al., 2019). Diante da problemática provocada por esses vapores, crescimento das emissões e rigorosas regulamentações de emissões de poluentes, é necessário criar formas de capturar essas espécies químicas (VECER, M. et al., 2015). Na literatura, existem diversos métodos que são utilizados para o controle dos VOCs como biofiltros, oxidação catalítica, oxidação térmica e condensação. Essas técnicas que geralmente formam subprodutos também poluidores, são dispendiosos, demandam muito tempo para condições favoráveis de abatimento e a demanda energética é elevada para o resultado oferecido pela técnica. A adsorção é um método de abatimento, também encontrado na literatura, e ganha destaque em relação aos outros métodos devido a facilidade na manipulação, baixo custo e, dependendo da interação VOC e adsorvente, é possível a reutilização do carvão e o reaproveitamento do VOC (Zhang, X., et. al., 2017b). Os carvões ativados apresentam boa eficiência para o uso na adsorção de VOC, pois são facilmente produzidos por diversos precursores carbonáceos, além disso, apresentam extensa área superficial específica e grande volume de poros (AN, Y. et al., 2019, MIRZAIE, M. et al., 2021, AGUAYO-VILLARREAL, I. A. et al., 2017).

A *Eichhornia crassipes* (EC) é uma planta aquática originária da Amazônia e tem alta taxa de reprodução com grande dispersão na superfície dos corpos hídricos. O grande volume da EC é prejudicial para o ecossistema aquático pois diminui os níveis de oxigênio e obstrui a passagem da luz para os organismos aquáticos fotossintetizantes. Além disso, provoca problemas para os sistemas de irrigação,

hidroelétricas, navegação e para os fins recreativos, pois as raízes servem como habitat para a larva do mosquito causador da esquistossomose (SALIM, S. d et al., 2019, FITO, Jemal et al., 2023). Apesar da origem brasileira, hoje é encontrada em diversos continentes e é considerada uma erva daninha (uma praga), sendo considerada uma das plantas mais invasivas do mundo (SHANAB, S. M. et al., 2010). A forma de controlar a dispersão dessa planta é a sua remoção física e depois descarte sem nenhuma aplicação. Com essa grande disponibilidade de EC, a planta pode ser reaproveitada como precursora de carbono para a produção de carvão ativado, (VERMA, Chandra Jeet et al. 2020, Jemal et al., 2023), e esse carvão utilizado na captura de VOC.

Para avaliar a capacidade de adsorção de VOC por um adsorvente, algumas técnicas são utilizadas na literatura como cromatografia gasosa (AGUAYO-VILLARREAL, I. A. et al., 2017), FTIR (BLOMMAERTS, Natan et al., 2018), microbalança de cristal de quartzo – QCM (SI, Pengchao et al., 2007) e Termogravimetria. A cromatografia gasosa e FTIR são técnicas dispendiosas e demoradas para avaliação da adsorção de VOC (MATSUGUCHI, Masanobu et al., 2006.). A QCM, apesar de ter ganhado atenção da comunidade científica, ainda apresenta desafios como aumentar a sensibilidade, diminuir o tempo de resposta, melhorar a reprodutibilidade, reduzir o desvio dos ruídos e a escolha do revestimento para os sensores (SI, Pengchao et al., 2007). Os analisadores térmicos apresentam praticidade na manipulação e obtenção dos dados. Os resultados são obtidos de forma simples (diferença entre a massa do adsorvente antes e depois da adsorção) e é possível verificar a adsorção em tempo real, alterando diferentes condições de remoção desses poluentes (DE ANDRADE, R. C. et al., 2021).

2. ESTADO DA ARTE

2.1. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Os compostos orgânicos voláteis, do inglês Volatile Organic Compounds (VOCs), são espécies químicas que apresentam alta pressão de vapor e baixa solubilidade em água, segundo a United States Environmental Protection Agency (US-EPA). Os elevados valores de pressão de vapor desses compostos resultam em valores baixos de temperatura de ebulição. A agência estadunidense também reconhece esses compostos como qualquer composto de carbono, excluindo o monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbonetos, carbonatos metálicos que participam de reações fotoquímicas na atmosfera. Na literatura é possível encontrar outras definições para essas espécies químicas, como a União Europeia que define VOCs como compostos que apresentam temperatura de ebulição abaixo de 250 °C a pressão atmosférica padrão de 101,13 KPa (Directive 2004/42/CE). Em linhas gerais, pode-se definir VOCs como espécies que ebulam com facilidade, por causa da sua volatilidade e esses vapores ficam aprisionados em locais fechados ou dispersos diretamente na atmosfera. A Tabela 1 mostra alguns exemplos de VOCs e seus respectivos pontos de ebulição, assim como suas fontes de emissão.

Tabela 1. Exemplos de compostos orgânicos voláteis, seus respectivos pontos de ebulição e principais fontes de emissão.

VOC	Ponto de ebulição (°C)	Principais fontes de emissão
Acetaldeído	20,2	-Materiais de construção e decoração; -Fabricação de tecidos; -Queima de biomassa;
Clorofórmio	61,2	- Síntese de polímeros; - Solventes e colas;
Cicloexano	80,7	- Adesivos e colas;
Diclorometano	39,6	- Tintas, tiners, fixadores, produtos de limpeza, aerossóis e propelentes; - Sistema de purificação de água;
Metanol	64,7	- Presente na composição de antissépticos; - Solvente industrial;
Tolueno	110,6	- Gasolina e solventes industriais; - Colas e canetas marcadoras;

Fonte: Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C., & Li, Y. (2017); DE SOUZA, A., P., Helena, M., Gallottini, J. (2016).

Na Tabela 1, é possível observar que diversos VOCs são utilizados em atividades antropogênicas corriqueiras, tanto em atividades pontuais, como limpeza e pintura, quanto em processos industriais. O metanol, por exemplo, é um solvente industrial e está presente na composição de alguns antissépticos disponíveis no mercado. Apesar das atividades humanas pontuais serem fontes de emissão de VOC, a maioria das emissões é derivada da exploração, refino, transporte e armazenamento de combustíveis fósseis (Zhang, X., et. Al., 2017a). As emissões ocorrem na forma de evaporação dos compostos e vazamento no transporte desses, que são de difícil controle.

Com todas as possibilidades de emissão supracitadas, é necessário salientar os problemas que podem ser causados por esses vapores dispersos no ambiente. Primeiro, ressalta-se a nocividade à saúde humana, pois diversos tipos desses compostos podem provocar problemas na pele, visão, vias respiratórias e o sistema nervoso central. Ademais, exposições a longo prazo a alguns tipos dessas espécies podem resultar em efeitos carcinogênicos ou mutagênicos (MALLORQUÍ et al., 2007; MONOD et al., 2001; Zhang, X., et. Al., 2017b). A Tabela 2 apresenta alguns VOCs já citados nesse estudo, a tolerância de emissão em ambientes de trabalho estabelecidos pela Norma Regulamentadora nº 15 (NR-15) em 48 h por semana e os problemas que podem causar ao ser humano.

Tabela 2. Problemas de saúde que podem ser provocados pela inalação de alguns compostos orgânicos voláteis.

VOC	Limites de tolerância NR15 (ppm)	Problemas relacionado à saúde humana
Acetaldeído	78	Irritação dos olhos, garganta e pele
Clorofórmio	20	Pneumonia química
Cicloexano	235	Narcolepsia
Diclorometano	156	Metabolização e formação de CO e hepatotoxicidade
Etileno	Asfixiante	Potencial carcinogênicos
Metanol	156	Irritação dos olhos, garganta e dificuldade de respirar
Tolueno	78	Hipocalemia, hematúria e leucoencefalopatia

Fonte: Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C., & Li, Y. (2017); DE SOUZA, A., P., Helena, M., Gallottini, J. (2016).

Além disso, o ambiente é fortemente prejudicado pela dispersão dos vapores dos compostos orgânicos voláteis. De acordo com a literatura (HARRISON, R. M. e HESTER, R. E., 1995), essas espécies químicas podem contribuir significativamente para o efeito estufa, podem produzir ácidos orgânicos e acidificação de áreas remotas e rurais. Ressalta-se também que os VOCs são precursores de ozônio na troposfera. Por definição, os VOCs realizam reações fotoquímicas (US-EPA) e essas reações consistem na degradação fotoquímica, formando radicais livres que dependem do VOC precursor (equação 1). O radical livre reage com o gás oxigênio, formando o radical peroxi (equação 2) e esse último reage com óxido de nítrico, formando NO₂ (equação 3). (SEINFELD e PANDIS, 2006; ATKINSON e AREY, 2003; HODZIC, 2010).



As espécies NO₂, NO e O₃ estão em equilíbrio fotoquímico de acordo com a equação (4).



Pode-se inferir que as reações fotoquímicas dos VOCs promovem a formação de uma espécie (NO₂) que participa do equilíbrio mostrado em (4), tendo-se então um deslocamento do equilíbrio para o consumo do NO₂, conseqüentemente mais formação de O₃. Logo, a dispersão desses vapores tem uma forte contribuição para a formação de ozônio (sendo algumas vezes caracterizado como “uma camada de ozônio no lugar errado”), que por sua vez contribui para um dos tipos de *smog* fotoquímico, um problema ambiental proveniente da formação de fumaça/névoa devido a presença de poluentes, sendo um deles o O₃ (SILLMAN, 2003).

Verificou-se que os compostos orgânicos voláteis têm alta taxa de emissão ao ambiente advinda de diversas fontes e os vapores dessas espécies são bastante prejudiciais tanto ao ambiente quanto aos seres humanos. Diante disso, é necessário o controle das emissões com o estabelecimento de normas e resoluções, porém é impossível zerar a emissão de VOC. Logo é de extrema importância o

desenvolvimento de materiais e procedimentos para a captura/abatimento desses compostos dispersos tanto em ambientes internos quanto em ambientes externos.

2.2. MÉTODOS PARA A CAPTURA/ABATIMENTO DE VOC

Na literatura, é possível encontrar técnicas que podem ser utilizadas para a captura dos vapores de compostos orgânicos voláteis dispersos no ambiente. A Tabela 3 compila algumas das metodologias disponíveis na literatura.

Tabela 3. Técnicas disponíveis na literatura para abatimento de VOC

Técnica	Reuso do VOC	Referência
Incineração	Não	LUENGAS, A. et al., 2015
Plasma não-térmico	Não	MISTA, W.; KACPRZYK, R., 2008
Degradação biológica	Não	MALAKAR, S. et al., 2017
Oxidação catalítica	Não	OJALA, S. et al., 2011
Membrana de separação	Sim	Hunter, P. e Oyama, S., 2000
Condensação	Sim	BELAISSAOUI, B., et al., 2016
Adsorção	Sim	Zhang, X., et. Al., 2017a

A incineração apresenta boa eficiência no abatimento de VOC e pode ser utilizada em larga escala, porém, o procedimento pode formar subprodutos que também são prejudiciais à saúde humana e ao ambiente (Zhang, X., et. Al., 2017b), como CO e CO₂. O plasma não-térmico consiste no uso de um dispositivo que produz um plasma pela descarga elétrica em um intenso campo elétrico formando espécies excitadas. Na câmara de geração do plasma, são formadas espécies químicas bastante reativas que promovem a degradação de poluentes gasosos, porém segundo a literatura (VANDENBROUCKE et al., 2011), o uso do plasma não-térmico para o abatimento de VOCs apresenta desvantagens como baixo rendimento energético. Assim como a técnica de incineração, o uso do plasma-não térmico também tem como subprodutos espécies poluidoras. A oxidação catalítica é uma metodologia versátil e que pode ser aplicada de várias formas e combinações, porém na maioria dos estudos são utilizados metais nobres suportados (ouro, prata e platina), o que torna a técnica

dispendiosa comparada com outras técnicas e também promove a formação de subprodutos tóxicos (OJALA et al., 2011; Zhang, X., et. Al., 2017b). A degradação biológica consiste no uso de biofiltros de baixo custo, porém é um processo lento que necessita de alto controle das condições favoráveis de degradação.

Nas metodologias apresentadas na Tabela 3, pode-se verificar que a maioria disponível são técnicas destrutivas, que não viabiliza um possível reuso do VOC abatido. Dentre as técnicas que possibilitam a reutilização do VOC está a condensação, separação por membrana e a adsorção. A condensação, dependendo do VOC, exige temperaturas extremas negativas; para a captura e a separação por membrana, altas pressões são exigidas para eficácia do processo, logo, verifica-se que essas duas últimas técnicas citadas têm alto consumo energético (Zhu, L. et al., 2020). Infere-se, portanto, que a adsorção se mostra uma técnica simples, de baixo custo e possibilita uma futura aplicação dos vapores dos VOCs capturados em processos químicos.

2.3. ADSORÇÃO

2.3.1. Histórico da adsorção

Vários fenômenos que hoje associamos à adsorção eram conhecidos na antiguidade. As propriedades adsorventes de materiais como argila, areia e carvão vegetal foram utilizadas pelos antigos egípcios, gregos e romanos (ROUQUEROL, Jean et al., 1994). Essas aplicações eram a dessalinização de água, clarificação de gorduras e óleos e o tratamento de doenças. De acordo com dados da literatura, os primeiros estudos quantitativos foram relatados por Carl Wilhelm Scheele em 1773 e independentemente por Joseph Priestley em 1775 e por Abbé Fontana em 1777 (Deitz, V. R., 1944).

As propriedades descolorantes do carvão vegetal foram investigadas pela primeira vez pelo químico russo Theodore Lowitz em 1785. A natureza exotérmica da adsorção de gás foi observada por Von Saussure em 1814 e as primeiras medições do calor de adsorção em carvão de vários gases foram publicados por Pierre Antoine Favre em

1854. No entanto, apenas em 1881 foram realizadas as primeiras tentativas para relacionar a quantidade de gás adsorvido à pressão. Naquele ano, foi introduzido o termo adsorção e, nos anos seguintes, os termos: isoterma e curva isotérmica que foram aplicados aos resultados de adsorção realizados à temperatura constante. (ROUQUEROL, Jean et al., 1994).

2.3.2. Interações adsorptivas

A adsorção pode ser definida como um fenômeno que ocorre a transferência de um líquido ou gás (adsorvato) para a superfície de um sólido (adsorvente) e o que promove essa transferência é a diferença de concentração do adsorvato no seio do adsorvato e a superfície do adsorvente (MASEL, R. I., 1996).

Existem dois mecanismos de adsorção: a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção). Na quimissorção ocorrem interações mais fortes, similares à de uma ligação química, por isso a energia liberada é mais intensa e o adsorvato sofre alteração química da sua estrutura. Entretanto, a adsorção física consiste em interações do tipo força de Van der Waals que são interações menos intensas, reversíveis e exotérmicas, mais fracas, uma vez que as características químicas tanto da superfície do adsorvente quanto do adsorvato permanecem inalteradas. Vale ressaltar que a reversibilidade possibilita o processo inverso, chamado de dessorção, conseqüentemente, viabiliza um novo destino para as espécies fisissorvidas (MASEL, R. I., 1996; BRUCH, L. W. et al., 1997).

Com a prospecção na captura de vapores de compostos orgânicos voláteis, que é o objetivo desse trabalho, tem-se uma vasta possibilidade para o uso da adsorção, uma vez que existem diversos trabalhos na literatura que utilizam essa técnica para a captura de VOC, e diversos materiais com diferentes propriedades texturais são avaliadas.

2.4. MATERIAIS UTILIZADOS COMO ADSORVENTES NA CAPTURA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLATÉIS

É possível encontrar na literatura diferentes materiais que são utilizados para captura de compostos orgânicos voláteis. Pode-se separar os materiais dispostos na literatura em classes: os materiais a base de silício, estruturas metálicas orgânicas (MOFs) e os materiais carbonáceos. (Zhu, L. et al.2020)

2.4.1. Materiais a base de silício e MOFs

A Tabela 4 apresenta uma lista de adsorventes oxigenados observados em outros estudos e o VOC dos respectivos estudos.

Tabela 4. Materiais encontrados na literatura utilizados para a adsorção de vapores de VOC.

Material	VOC adsorvido	Referência
Argila	Tolueno	YANG, L. et al., 2019
Compósitos	Clorofórmio	Zhu, L. et al., 2020
Zeólitos	Propanol	GAO, L. et al., 2021
MOFs	Tolueno	SO, P. B. et al., 2022
Sílica gel	Xileno	LI, J. et al., 2023

As argilas são uma classe de minerais do tipo aluminossilicato que compõem rochas e solos. As mais comuns são as caulinitas, montmorilonitas e haloisitas. Como tem formação natural, apresentam resistência ao calor e propriedades texturais desejáveis, tem-se mostrado promissora para o abatimento de VOCs. Entretanto, a afinidade entre as argilas e VOCs ainda é limitada devido à presença de grupos silanol na superfície da argila e a estrutura dos poros não é tão bem desenvolvida (Zhu, L. et al.2020).

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos e apresentam uma rede infinita composta de tetraedros TO_4 (T = Si ou Al). Esses tetraedros compartilham os átomos

de oxigênio, gerando uma reticulação com cavidades e dimensões regulares (XU, R. et al. 2009). Os zeólitos ganham interesse para a adsorção dos VOCs diante da sua área superficial ($200 - 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e facilidade de ajuste dos poros (apenas ajustando a razão Si/Al na síntese) (NIEN, K. C., et al., 2017). Apesar do seu uso ser propício para a finalidade deste trabalho, baseando-se nas características citadas, os zeólitos tem baixa interação com os VOCs e alta interação com a umidade. Vale ressaltar um outro limitante para os zeólitos que é a complexidade da sua síntese em comparação com a produção de outros materiais disponíveis na literatura (Zhu, L. et al.2020).

A estrutura metálica orgânica (MOF) é uma nova classe de materiais porosos híbridos cristalinos. Eles são formados a partir de íons metálicos ou aglomerados coordenados com ligantes orgânicos e formam estruturas unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais (Silva, P. et al., 2015). A sua elevada área textural (até $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), excelente estabilidade térmica ($> 400 \text{ }^\circ\text{C}$) e facilidade nos ajustes dos poros, despertaram o interesse da comunidade científica para diversos fins, inclusive para o uso como adsorvente de VOCs (Xian, S. et al., 2015). Como os zeólitos, os MOFs são bastante propícios para a captura de compostos orgânicos voláteis, mas diante de seu alto custo de síntese, o torna um material muito dispendioso para captura de VOC.

A sílica gel é outro material também encontrado na literatura para a adsorção de VOCs, devido à sua estabilidade térmica, química e mecânica, além da sua área superficial considerável ($400 - 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (SUI, H. et al., 2017; SIGOT, L. et al., 2015). A sílica é um material barato e mais fácil de ser obtido comparado com os materiais já citados, porém sua aplicação é limitada em ambientes com muita umidade, devido à presença dos grupos silanóis e siloxanos na sua superfície. (Zhu, L. et al.2020).

Os materiais já conhecidos na literatura podem apresentar limitações estruturais que diminuem o potencial de adsorção desses. Uma forma de contornar esse problema pode ser a combinação de dois materiais já conhecidos, formando os compósitos. Os MOFs, por exemplo, apesar de apresentarem elevadíssima área superficial, possuem muitos espaços vazios e isso não favorece a adsorção de VOC, pois há uma baixa atuação de forças dispersivas (LI, Y. et al., 2016). Foi observado um aumento na capacidade de adsorção de clorofórmio de um MOF: MIL – 101 ($2044,4 \text{ mg g}^{-1}$), quando esse foi combinado com óxido de grafeno formando o compósito MIL – 101/OG ($2368,1 \text{ mg g}^{-1}$). Mesmo com a possibilidade de melhora de performance desses materiais, as condições de síntese satisfatórias para a obtenção

desses compósitos ainda não são tão bem estabelecidas na literatura (Zhu, L. et al. 2020), ou seja, é necessário um maior conhecimento sobre a produção de compósitos e de baixo custo para que sejam produzidos em larga escala e sejam aplicados na captura de VOC.

2.4.2. Materiais carbonáceos

Os adsorventes carbonáceos são estruturas constituídas majoritariamente de carbono e suas características químicas e texturais dependem da metodologia aplicada na sua produção. Na literatura, é possível encontrar materiais que são bons candidatos a serem aplicados na adsorção de VOC. Esses materiais são as fibras de carbono ativada (ACFs), grafeno, nanotubos de carbono (CNT), *biochar* e carvão ativado.

As fibras de carbono ativadas (ACFs) são estruturas de carbono na forma de microfilamentos e são preparadas pela carbonização e ativação de fibras precursoras, que geralmente são fibras de viscose ou poliacrilonitrila (BAUR, B. et al., 2015; Zhang, X., et. Al., 2017a). Essas fibras mostram-se promissoras para a captura de VOC diante de sua elevada área superficial ($810 - 1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (LIU, Y. et al., 2019), rápida cinética de adsorção e alta capacidade de transferência de massa, entretanto o alto custo dos precursores carbonáceos e dos processos de ativação inviabilizam a produção e uso em larga escala, tendo em vista a possibilidade de produção de estruturas alternativas mais baratas com o mesmo potencial adsorativo das fibras.

O grafeno é formado por estruturas bidimensionais lamelares, constituídas por anéis hexagonais de carbono com hibridação sp^2 (TAHRIRI, M. et al. 2019). Seu preparo consiste em esfoliação, tratamento hidrotérmico ou cortes de nanotubos. A expectativa para o uso do grafeno no abatimento de VOC advém de estudos anteriores, nos quais esse material apresentou resultados satisfatórios na remoção de íons metálicos, pesticidas, corantes e opioides. Contudo, os trabalhos que já usaram o grafeno para esse fim só obtiveram resultados expressivos porque foi feita a combinação com outros materiais, formando compósitos. Sun e colaboradores (Sun, X. et al., 2014) sintetizaram um compósito do MOF-101(Cr) e óxido de grafeno e mostrou adsorção de hexano de $1042,1 \text{ mg g}^{-1}$. Como já foi citado anteriormente, as

condições de produção dos compósitos não são simples, além do alto custo para síntese tanto dos MOFs quanto o óxido de grafeno. Os nanotubos de carbono são uma classe de materiais carbonáceos semelhante ao grafeno, pois consiste na formação de estruturas cilíndricas a partir do enrolamento das lamelas com anéis hexagonais que formam o grafeno (VASHIST, S. K. et al., 2011). Os valores de adsorção sobre nanotubos de carbono são baixos ($<100 \text{ mg g}^{-1}$) e o processo para a formação dos nanotubos é difícil, logo é um candidato de síntese complexa e baixa eficiência (YANG, S. et al., 2017; HSU, S. et al., 2009).

O *biochar* é um material carbonáceo, de baixo custo, produzido a partir do tratamento térmico de precursores carbonáceos, que podem ser madeira, resíduos agrícolas e bioprodutos de frutas (ZHAO, X. et al., 2018), ou seja, biomassa, um precursor que tem disponibilidade em abundância no ambiente. Sua produção consiste em uma pirólise lenta em temperatura de até $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (MANAP, N. R. A. et al., 2018; SHEN, Y. et al., 2019). As características do biochar dependem das condições da pirólise e de qual precursor utilizado. Esse adsorvente é barato e muito simples de ser produzido, porém os estudos na literatura mostram que sua área superficial não é tão expressiva ($<400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e valores de capacidade adsorção de acetona, tolueno e cicloexano inferiores a 90 mg g^{-1} (ZHANG, X., et. al., 2017a). Uma forma de contornar esse problema é a ativação do biochar que pode ocorrer por via química ou física. KHAN e colaboradores realizaram a ativação química de um biochar com hidróxido de potássio, o que elevou a sua área superficial de 228 para $1397 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (KHAN, A. et al., 2019) e uma capacidade de adsorção de benzeno de 144 mg g^{-1} . A ativação de um *biochar* promove a formação de um outro tipo de adsorvente conhecido como carvão ativado.

O carvão ativado é um conhecido adsorvente versátil devido a sua elevada área textural, estrutura de poros bem desenvolvida e estabilidade térmica (Zhu, L. et al. 2020). A produção de um carvão ativado consiste na ativação química ou física de um precursor carbonáceo, madeira, resíduos lignocelulósicos (biomassa) ou, como já foi citado antes, um *biochar*. A Figura esquematiza a produção de um carvão ativado.

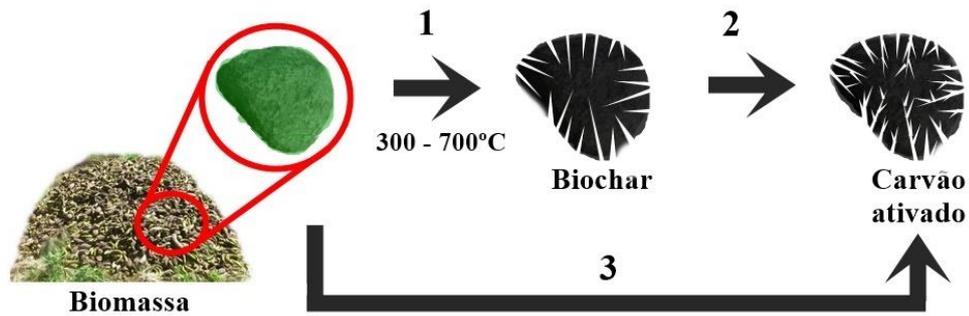


Figura 1. Esquemática da produção de biochar e carvão ativado

A Figura esquematiza as 3 possíveis etapas de produção de um carvão ativado, a partir de uma biomassa. A etapa 1, consiste na produção de um *biochar*, a etapa 2, a ativação do *biochar*, a qual pode ser química ou física. Por fim, a etapa 3, uma outra alternativa, que consiste na ativação direta da biomassa, sem a produção de um *biochar*. Para a ativação utilizando um agente químico ativante, como o hidróxido de potássio, a produção prévia de um *biochar*, mostra-se mais promissora pois os poros já formados no *biochar* acarreta numa melhor atuação do agente ativante, em comparação a ativação direta da biomassa, já que essa que não tem poros formados e tem uma atuação menos efetiva do agente ativante (PARK, J. et al., 2013).

O carvão ativado apresenta características desejáveis para a captura de compostos orgânicos voláteis. Na literatura, é possível encontrar essa aplicação como, por exemplo, XIANG e colaboradores produziram carvão ativado a partir de um biochar e utilizaram esse material para a captura de clorofórmio, resultando numa capacidade adsortiva de 100 mg g^{-1} (XIANG, W. et al., 2020).

Com a grande variabilidade de biomassa disponíveis, é necessário a escolha assertiva de uma biomassa com grande abundância no ambiente e prospecção de produção de carvão ativado com essa biomassa, em larga escala.

2.5. A PLANTA AQUÁTICA “*Eichornia crassipes*”



Figura 2. A) Registro da propagação da planta no estado de Assam, Índia; B) Folhas da planta com flor.

A *Eichornia crassipes*, popularmente conhecida como “baronesa” ou “Jacinto d’água”, são plantas que se propagam rapidamente, portanto, ervas daninhas e são indesejadas onde estão dispersas, pois são altamente invasivas e são consideradas uma praga. A baronesa é uma planta aquática, da família Pontederaceae, originária da bacia amazônica, nos lagos e pântanos da região do Pantanal do oeste do Brasil (BARRETT, S. C. H.; FORNO, I. W., 1982). Hoje, é uma planta que se espalhou por todo o globo e é encontrada na Europa, Ásia, África e América do Norte (SHANAB, S. M. et al., 2010). Seu espalhamento descontrolado nas superfícies dos corpos hídricos ocorre devido à elevada taxa reprodutiva (vegetal e sexual) (ver Figura 2 A). De acordo com a União Internacional para a Conservação da Natureza, é uma das 100 espécies do mundo mais invasivas onde se proliferam (PATEL, S., 2012; TÉLLEZ, T. R. et al., 2008). A grande quantidade dessa planta provoca problemas econômicos pois afeta a navegação, sistemas de irrigação, mecânica de usinas hidrelétricas e a recreação pois a raiz dessa planta hospeda o caramujo vetor da esquistossomose. Além desses problemas citados, que afetam o ser humano, também causa problemas aos ecossistemas aquáticos pois reduz o pH, disponibilidade de oxigênio e nutrientes, e dificulta a passagem da luz para as espécies fotossintetizantes (RAI, e MUNSHI, 1979; NERIS, J. B. et al., 2019). Hoje, a única forma em prática para controlar o jacinto d’água é a remoção física dos sistemas aquáticos e descarte. Uma possível destinação para o descarte dessa planta é o seu uso como biomassa para a produção

de carvão ativado. Segundo estudos investigativos, a pirólise de plantas invasoras para produzir *biochar*, para uma ativação posterior, é considerada uma forma eficaz, que tem efeitos ecológicos e econômicos benéficos, porque este tratamento não apenas controla a expansão de plantas nocivas, mas também realiza o uso eficiente de resíduos. (DU, Y. D., et al., 2018; ZHANG, Z. C. et al., 2018). A baronesa é utilizada em outros trabalhos para a produção de carvão ativado. Estudos relatam produção de carvão ativado a partir dessa planta com área superficial BET entre 140 e 366 m² g⁻¹ (WORKU, Z. et al., 2023; BUDIYANTO, M. A., et al. 2017). Com base no que já foi explanado anteriormente sobre a captura de compostos orgânicos voláteis, essa planta (biomassa) mostra-se promissora para a produção de carvão ativado e esse ser utilizado no abatimento desses vapores de VOCs.

2.6. ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS SOBRE CARVÃO ATIVADO

As adsorções com interações físicas ocorrem em 3 fases: I - Transferência de massa do seio do meio gasoso para a superfície externa do adsorvente; II- Dispersão das moléculas do adsorvato; III- difusão nos poros do adsorvente (YANG X. et al., 2018). A difusão intrapartícula é a etapa que determina a taxa de adsorção e isso é controlado pelo volume total de micro, meso ou macroporos (Zhang, X., et. Al., 2017b).

Na fisissorção pode-se afirmar que há influência direta apenas da área superficial e estrutura de poros. Foi reportado na literatura que carvões ativados com maiores valores de área superficial BET (329 m² g⁻¹) apresentaram maior capacidade adsortiva do vapor de acetona (318,9 m² g⁻¹). (YU X. et al., 2018).

Os microporos apresentam os principais sítios adsortivos e são os principais responsáveis pela capacidade de adsorção dos adsorventes, mas o papel dos macroporos e mesoporos não pode ser negligenciado. Na maioria dos casos, apenas os macroporos são expostos diretamente à superfície externa dos adsorventes porosos. Os mesoporos são ramos dos macroporos que fornecem os canais de transporte para moléculas de VOCs entrarem nos microporos. Os macroporos têm uma contribuição muito pequena para a área superficial total (cerca de 5%), enquanto os meso e microporos contribuem com a maior proporção (95%). Apesar da pequena

contribuição dos macroporos, a capacidade de adsorção depende tanto do micro, meso e macroporos adequados. É necessário salientar que um volume muito estreito de microporo ($<0,7$ nm) pode aumentar a resistência à difusão levando a baixas taxas de difusão (Zhu, L. et al.2020; Zhang, X., et. Al., 2017a; LE-MINH, N. et al., 2018).

Visando uma aplicação em larga escala e reutilização tanto dos carvões quanto dos VOCs, as adsorções físicas são mais desejadas, porém, devido a funcionalização na superfície do carvão pode haver uma contribuição da quimissorção. Para que ocorram interações químicas na adsorção é necessário a especificidade entre os grupos funcionais na superfície do carvão ativado e o VOC. Na quimissorção há mudança na estrutura química das espécies envolvidas, e, devido a isso, a dessorção para reutilização dos VOCs é comprometida, assim como o reuso do adsorvente, já que sua funcionalidade superficial também é comprometida. (BANSAL, R. C., 2005).

A funcionalização da superfície dos carvões ativados depende da matéria-prima utilizada no processo de ativação (QIAO, W. et al., 2002). Os grupos mais comuns que são responsáveis por adsorção química são os grupos contendo oxigênio e nitrogênio, uma vez que os grupos oxigenados são mais abundantes e podem ser divididos em 3 classes: ácidos, neutros e básicos (LILLO-RÓDENAS, M. A. et al., 2005). Vale lembrar que a estrutura carbonácea do carvão ativado é majoritariamente apolar e é a presença desses grupos que promovem polaridade na superfície desses adsorventes. A abundância dos grupos oxigenados pode favorecer a adsorção de alguns VOCs, diante da possibilidade de formação de ligações de hidrogênio. A presença dos grupos nitrogenados também pode ocorrer devido ao tratamento dos adsorventes com ácido nítrico, amônia ou outros compostos nitrogenados, aumentando o pH dos adsorventes e, de acordo com alguns estudos, isso influencia a adsorção química. (FIGUEIREDO, J. L., 2013).

Ainda permanecem divergências na literatura sobre qual é o fator dominante na adsorção de VOC, propriedade textural ou química de superfície. É necessário manter o equilíbrio entre eles para explorar o comportamento na adsorção de VOCs sobre adsorventes porosos de forma abrangente. Os estudos na literatura sobre a os mecanismos de adsorção química não são suficientes para conclusões consolidadas e necessita de um maior aprofundamento (Zhu, L. et al. 2020). Em estudos de adsorção de VOCs, avaliações na cinética de adsorção colaboram para uma melhor compreensão dos mecanismos predominantes.

2.7. APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS E DIFUSÃO PARA ESTUDOS DA CAPTURA DE VOCS

A avaliação das capacidades adsorptivas dos carvões ativados deve ser complementada com os estudos cinéticos com o propósito de investigar os mecanismos envolvidos na adsorção e etapas controladoras do processo que podem ser a transferência de massa, dispersão, difusão e, se for o caso, reações químicas. Além disso, essa etapa do estudo é fundamental para determinar condições ótimas para aplicações futuras e em larga escala. É importante salientar que os valores obtidos com os ajustes aos modelos cinéticos, na maioria das vezes, não permitem a elucidação do mecanismo de adsorção com muita acurácia, mas são resultados de grande valor prático e tecnológico. Existem modelos que foram desenvolvidos para esse fim, por exemplo, modelo de pseudo-primeira ordem (PPO) (LAGERGREN, S. 1898), modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) (Ho e Wase, 1996), modelo de Avrami (AVRAMI, M. 1939) e difusão intrapartícula (WEBER, W. J., e MORRIS, J. C. 1963). Na literatura é possível encontrar uma expressão geral de taxa de adsorção, a equação 5:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_N(q_e - q_t)^N \quad (\text{equação 5})$$

Na equação 5, se N for 1 tem-se a forma diferencial da equação de PPO, proposto pela primeira vez, empiricamente, por Lagergren (LAGERGREN, S. 1898) (equação 6)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{equação 6})$$

A integração da equação 1 com $q_0 = 0$ resulta na equação 7:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{equação 7})$$

A forma linearizada da equação 7 é a equação 8:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{equação 8})$$

A forma linearizada pode causar problemas nas estimativas dos parâmetros obtidos, logo é preferível utilizar a forma do modelo não-linearizada (equação 7). Os parâmetros obtidos ao realizar os ajustes das curvas de adsorção com os modelos são q_e e k_1 . O parâmetro q_e entende-se como a capacidade de adsorção estimada pelo modelo no momento do equilíbrio e o k_1 refere-se ao quão rápido é o processo de adsorção até o equilíbrio ser alcançado (WANG, J.; GUO, X. 2020). Os processos de adsorção que se ajustam de forma satisfatória ao modelo PPO apresentam características similares, são elas: a fase inicial da adsorção apresenta um maior ajuste com o modelo, elevada concentração do adsorvato no meio e os adsorventes utilizados nesses processos apresentam poucos sítios ativos. Diante dessas duas últimas características, afirma-se que os processos que são melhor descritos pelo modelo PPO ocorrem por fisissorção e o que controla esses processos é a difusão externa e interna das partículas do adsorvato. (WANG, J.; GUO, X. 2020).

Analisando mais uma vez a equação 5, se N for 2, chega-se à forma diferencial do modelo PSO (equação 9) reportado pela primeira vez por Ho e Wase em 1996, em um estudo que avaliava a remoção de íons metálicos em turfa.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{equação 9})$$

A integração da equação 9 resulta na equação 10:

$$q_t = \frac{q_e^2 t k_2}{1 + q_e t k_2} \quad (\text{equação 10})$$

A equação de PSO também apresenta sua forma linearizada, mas, assim como o modelo PPO, é mais assertivo utilizar a forma não linearizada. Aqui também, o q_e e o k_2 referem-se à capacidade de adsorção estimada no equilíbrio e o quão rápido é o processo de adsorção até o equilíbrio ser alcançado, respectivamente. Em ambos os modelos já citados t é o tempo e q_t é a capacidade de adsorção estimada em um

tempo t . Esse modelo é útil para descrever processos com características opostas aos que são melhores descritos pelo modelo PPO, são elas: melhor ajuste com os processos no final da adsorção, baixas concentrações do adsorvato e a presença de muitos sítios ativos na superfície do carvão, devido a isso, diz que o modelo PSO descreve melhor processos de quimissorção. (WANG, J.; GUO, X. 2020).

O modelo cinético de Avrami foi proposto originalmente para avaliar a nucleação de partículas e crescimento de cristais, por Melvin Avrami (AVRAMI, M. 1939). Em estudos recentes, tem sido aplicado para avaliar a forma da adsorção gasosa na superfície de sólidos (LIU, Y. e YU, X., 2018). O modelo é expresso pela equação 11.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a^n t^{n-1} (q_e - q_t) \quad (\text{equação 11})$$

A forma integrada da equação da equação 11, resulta na equação 12.

$$q_t = q_e [1 - e^{-(k_a t)^n}] \quad (\text{equação 12})$$

Como nos modelos já citados, k_a e q_e são parâmetros referentes a constante de velocidade de adsorção e a concentração estimada no equilíbrio, respectivamente. Esse modelo apresenta bons ajustes com processos adsorptivos com algumas particularidades, as quais são inferidas pelo valor de n . Adsorções homogêneas, isto é, a probabilidade de adsorção da molécula do adsorvato é a mesma em qualquer região da superfície do adsorvente num intervalo de tempo, diz-se que $n=1$. Para adsorções com $n = 2$ ou 3 reflete a dimensão de crescimento das espécies adsorvidas na superfície do adsorvente, se $n = 2$ o crescimento é unidimensional e se $n = 3$ o crescimento é bidimensional. Por fim, existe a possibilidade de n apresentar valores fracionários, se isso ocorre, entende-se que o mecanismo de adsorção é simultâneo entre a fisissorção e quimissorção. (YIN, F. et al., 2019; LIU, Y. e YU, X., 2018).

A teoria da difusão intrapartícula é derivada da Lei de Fick, a qual afirma que a difusão do adsorvato nos poros do material é a etapa mais lenta e controla o processo de adsorção (Ho e McKay, 1998; FEBRIANTO, J. et al., 2009). Weber e Morris deduziram o modelo para descrever a difusão intrapartícula, descrito pela equação 13.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (\text{equação 13})$$

Na equação, k_i é a constante de velocidade de difusão intrapartícula e C é o valor da interseção da reta com o eixo q_t . Partindo do ponto de vista que a difusão intrapartícula está envolvida na adsorção, então o gráfico q_t versus $t^{1/2}$ resultaria em uma relação linear que permite calcular o valor de k_i através da inclinação da reta (ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. 2004). Uma curva de adsorção apresenta multilinearidades, o que insinua que mais de uma etapa está ocorrendo (DE ANDRADE, R. C. et al., 2021) o que já é esperado para os processos físicos de adsorção. Na maioria dos casos, tem-se a primeira linearização que é a etapa da adsorção externa, a segunda, que se refere a difusão intrapartícula (etapa limitante e controladora) e a terceira, a etapa de equilíbrio final, onde a difusão reduz a velocidade em função da menor quantidade de sítios adsorptivos (DE ANDRADE, R. C. et al., 2021).

2.8. TÉCNICAS UTILIZADAS NA AVALIAÇÃO DA CAPTURA DE VOC

Para avaliar a capacidade de captura de compostos orgânicos voláteis sobre um carvão ativado, algumas técnicas são encontradas na literatura para esse fim. Pode-se citar como técnicas avaliativas de adsorção encontradas na literatura: a cromatografia gasosa (GC), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), sistema com uma microbalança de cristal de quartzo (QMC) e a Termogravimetria (TG).

A cromatografia gasosa é uma técnica utilizada para a separação/identificação de gases e/ou compostos voláteis e semivoláteis, a qual consiste na passagem de um gás de arraste (fase móvel) por uma coluna cromatográfica (fase estacionária). Para a avaliação de adsorção de VOC sobre carvão ativado, basicamente, utiliza-se uma coluna na qual é disposto o adsorvente. Nessa coluna é inserida o fluxo de VOC com concentração conhecida a partir de um controlador de fluxo e a saída é direcionada a um cromatógrafo (TANG, L. et al., 2016). Com os dados de concentração de entrada e saída de VOC, determina-se a quantidade adsorvida com o auxílio da equação 14.

$$q_t = \frac{Q M_W}{wV} \left(C_0 * t_s - \int_0^t C(t) dt \right) \quad (\text{equação 14})$$

Nessa equação o C_0 e o C_t são as concentrações dos gases de entrada e saída em função do tempo, respectivamente e com o ajuste dos outros parâmetros da equação, que são ajustes realizados experimentalmente, é obtida a capacidade de adsorção do adsorvente. (AGUAYO-VILLARREAL, I. A. et al., 2017).

A técnica de infravermelho é comumente utilizada para a verificação de grupos funcionais em compostos. Quando utilizada para avaliar a captura de VOC, é feita a passagem do gás de purga (geralmente N_2) arrastando o vapor de VOC diretamente ao equipamento FTIR por um tempo, obtendo-se um espectro. Na segunda etapa, alterna-se a passagem do fluxo de gás de purga com o VOC para um tubo de vidro contendo uma quantidade conhecida do adsorvente e posteriormente ao equipamento FTIR, após a alternância citada, observa-se uma queda nos sinais do espectro obtido, essa queda nos sinais do espectro é relacionada com a quantidade de adsorvente no tubo e a vazão de VOC para a obtenção da capacidade de captura do adsorvente comparando com uma curva de calibração realizada anteriormente. (BLOMMAERTS, Natan et al., 2018).

Sistemas que utilizam uma microbalança de cristal de quartzo (QCM) também é uma forma de avaliar a captura de VOC sobre carvão ativado. Esse sistema consiste numa câmara termostatisada, e uma microbalança com o adsorvente sob o fluxo de vapor de VOC. Ao longo da adsorção, verifica-se a massa adsorvida e a capacidade de adsorção é determinada. (SEIDA, Y. e SUZUKI, T., 2017). O princípio de medição é baseado na análise de impedância do cristal de quartzo. A frequência ressonante e a largura de banda da curva de condutância ressonante são determinadas.

As técnicas que envolvem a cromatografia e a absorção no infravermelho são metodologias que demandam de equipamentos relativamente mais caros comparadas com os aparatos utilizados em outras metodologias também utilizadas e demandam de mais tempo (MATSUGUCHI, M. et al., 2006). Além disso, essas técnicas necessitam de manipulações matemáticas pois elas não obtêm a quantidade adsorvida diretamente e sim pelos valores de concentração do fluxo de entrada e saída do VOC estudado e comparação com curvas de calibração. As microbalanças de cristal de quartzo, apesar de serem tão promissoras para esse estudo, apresentam

desafios como o aumento da sensibilidade, diminuição do tempo de resposta, melhora da reprodutibilidade e redução do desvio dos ruídos (SI, Pengchao et al., 2007).

A Termogravimetria (TG) é uma técnica comumente utilizada para avaliar a variação de massa de um composto continuamente sobre uma programação de temperatura e atmosfera controlada, com o uso de uma termobalança. Essa técnica vem sendo adaptada na literatura para avaliar a adsorção de compostos orgânicos voláteis (YUE, V. et al., 2017), pois é uma técnica com manipulação simples, rápida, os valores da quantidade adsorvida são obtidos diretamente, sem o uso de manipulações matemáticas rebuscadas como o FTIR e GC. Vale lembrar que nessa técnica é possível acompanhar todo o processo da adsorção e obtenção da curva de adsorção. A adaptação para esse estudo, em linhas gerais, consiste em manter o forno do equipamento em temperatura constante (a temperatura de adsorção) e junto ao fluxo de purga é inserido o fluxo de vapor de VOC com concentração conhecida. Nessas condições, o adsorvente é posto na termobalança e sob fluxo de VOC, observa-se o ganho de massa que é a quantidade de VOC adsorvida (DE ANDRADE, R. C. et al., 2021). Diante das características benéficas apresentadas como simplicidade do método, facilidade para mudança de temperatura de adsorção, mudança dos gases, inserção de umidade no sistema tornam a técnica preferível para o estudo de captura de VOC.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Produzir carvão ativado a partir da biomassa *Eichornia crassipes* e avaliar sua aplicação na captura de vapores de compostos orgânicos voláteis com o uso da termogravimetria.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Coletar a biomassa e definir as principais propriedades utilizando diferentes técnicas;
- b) Produzir *biochar* e ativa-lo com hidróxido de potássio;
- c) Avaliar a influência de diferentes proporções carvão:KOH no processo de ativação;
- d) Identificar as principais características físico-químicas dos carvões utilizando diferentes técnicas;
- e) Aplicar os carvões ativados na captura de diferentes VOCs;
- f) Avaliar a cinética de adsorção em diferentes condições de captura;
- g) Determinar o principal mecanismo de adsorção envolvido no processo de captura;
- h) Avaliar o uso da termogravimetria na adsorção dos VOCs sobre carvão ativado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. COLETA E PREPARAÇÃO DA BIOMASSA

A biomassa utilizada nesse estudo foi a planta aquática *Eichornia Crassipes* (figura 3), coletada nas margens do Rio Paraguaçu (12°30'05.6"S 39°07'19.8"W), distrito de Geolândia, na cidade Cabaceiras do Paraguaçu – Bahia – Brazil. Todo o material coletado foi lavado com água deionizada, cortado em pequenos pedaços, seco em estufa (TECNAL, TE-394/2) de circulação e renovação de ar a 105°C por 24h. Logo após o material foi triturado num moinho de facas tipo wiley (TECNAL, TE – 650/1) e peneirado numa faixa de 80 – 200 mesh. As folhas, talos e raízes da *Eichhornia crassipes* foram separados e caracterizados para se obter mais informações sobre a biomassa. Para o preparo dos carvões todas as partes da planta foram misturadas visando o aproveitamento completo da planta.



Figura 3. Fotografia da planta aquática *Eichornia Crassipes* no local de coleta

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

A biomassa foi caracterizada inicialmente por análises imediatas de acordo com as normas da ASTM - American Society for Testing and Materials: Teor de umidade

(ASTM-E1757-19); Teor de cinzas (ASTM-E1755-01(2015)); Teor de compostos voláteis e carbono fixo (D5832-98(2014)) que são realizados utilizando forno do tipo mufla. Essas metodologias foram comparadas com outra norma ASTM (E1131-20), para obtenção do teor de cinzas, carbono fixo e volátil, utilizando menos etapas, aplicando a termogravimetria. Para distinção dos métodos, a nomenclatura ASTM-TG será utilizada para essa última metodologia.

O teor de inorgânicos foi avaliado com um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão de energia, EDX-720 Shimadzu, utilizando o método semiquantitativo, corrigido pelo teor de cinzas obtido pela norma ASTM. Os macrocomponentes, celulose, hemicelulose e lignina, foram avaliados de forma semiquantitativa pela desvolatilização dos componentes obtidos por análise termogravimétrica em um equipamento DTG-60H Shimadzu (precisão de medição de temperatura, $\pm 2^{\circ}\text{C}$; sensibilidade da microbalança, 0,001mg), em condições dinâmicas numa faixa de 25-1000 $^{\circ}\text{C}$, sob uma atmosfera de N_2 , vazão volumétrica de 50 mL min^{-1} , e uma razão de aquecimento $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, calibrado com padrão de índio e zinco.

4.3. PREPARAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

A biomassa (B) foi pirolisada utilizando um reator cilíndrico com diâmetro interno igual a 4 cm e 50 cm de comprimento, disposto na vertical, sob um fluxo de N_2 de 100 mL/min, a 700 $^{\circ}\text{C}$ por 2 h (B7). Logo após, o sólido obtido foi saturado com água, imerso em nitrogênio líquido por 30 min e descongelado (C) rapidamente em mufla a 200 $^{\circ}\text{C}$ até ficar seco, esse processo foi repetido por três vezes. Esse procedimento especial favorece a expansão forçada dos poros pelo acréscimo de volume do solvente ao passar do estado líquido para o estado sólido, devido a diferente organização cristalina (JOB, et al., 2005). Após o preparo da amostra B7C, foi realizada a ativação (A) química utilizando hidróxido de potássio nas seguintes proporções, biochar: KOH; 1:1, 1:2,5 e 1:4 (BA1-, BA2- e BA4-), em 550 (5) e 700 $^{\circ}\text{C}$ (7). A tabela 5 compila os nomes completos dos materiais produzidos e a metodologia aplicada.

Tabela 5. Materiais produzidos e a respectiva metodologia aplicada

Nome do material	Metodologia de produção
B7C - <i>Biochar</i>	Pirólise a 700 °C
BA1-5	Ativação do B7C com proporção B7C:KOH de 1:1 a 500 °C
BA2-5	Ativação do B7C com proporção B7C:KOH de 1:2,5 a 500 °C
BA4-5	Ativação do B7C com proporção B7C:KOH de 1:4 a 500 °C
BA1-7	Ativação do B7C com proporção B7C:KOH de 1:1 a 700 °C
BA2-7	Ativação do B7C com proporção B7C:KOH de 1:2,5 a 700 °C
BA4-7	Ativação do B7C com proporção B7C:KOH de 1:4 a 700 °C

4.4. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

As morfologias dos materiais foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Hitachi S-3400N), sem metalização. O resíduo do agente ativante nos carvões foi analisado utilizando um espectrômetro de raios-X com dispersão de energia, (EDX-720, Shimadzu), utilizando o método semiquantitativo. Os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões foram analisados utilizando o equipamento de FTIR Spectrum 400 (Perkin Elmer) entre 4000 e 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e 20 varreduras, em pastilhas de KBr. As propriedades texturais foram obtidas por adsorção de nitrogênio (ASAP 2020, Micromeritics), numa faixa de pressão de $P/P_0 = 10^{-6} - 1,0$. Antes das análises, a superfície da amostra foi degaseificada durante 10h a 4 μmHg . Obtendo os seguintes parâmetros: área superficial pelo método BET; área superficial pelo método NLDFT; área superficial de microporos utilizando as equações de Dubinin-Astakhov (DA) e distribuição de tamanho de poro utilizando o método LNDFT, para o modelo de poros em fenda.

4.5. ESTUDO DA CAPTURA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS UTILIZANDO A TERMOGRAVIMETRIA

A capacidade de captura dos compostos orgânicos voláteis foi avaliada em um analisador termogravimétrico TGA-50 SHIMADZU, e o sistema montado em conjunto

com o equipamento está apresentado na figura 4. Neste trabalho foi avaliado a captura de diclorometano, clorofórmio, tolueno e cicloexano.

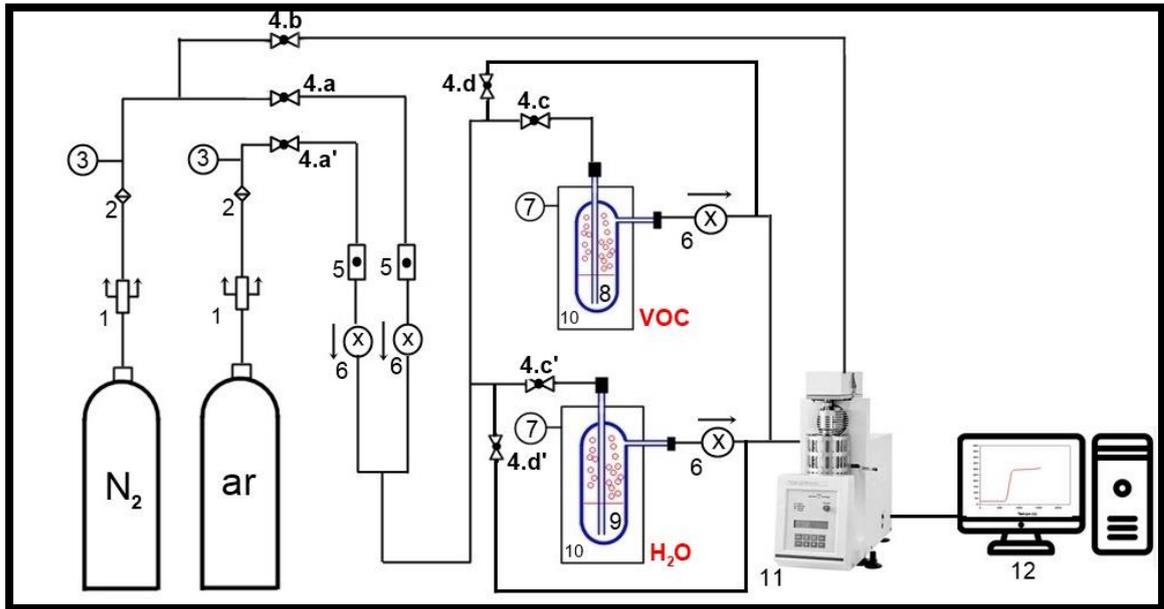


Figura 4. Esquema montado, em conjunto com o analisador térmico para captura de VOCs. 1- União de anteparo, 2- Filtros, 3- Manômetro, 4- Válvulas, 5- Controladores de fluxo, 6- Válvulas de não retorno, 7- Controladores de temperatura, 8- Gerador de vapor de VOC, 9- Gerador de umidade, 10- Banho termostatzado, 11- TGA-50H (SHIMADZU), 12 – Computador

A figura 5 apresenta a programação de temperatura e tempo utilizado para a obtenção dos resultados durante os experimentos de captura de VOCs.

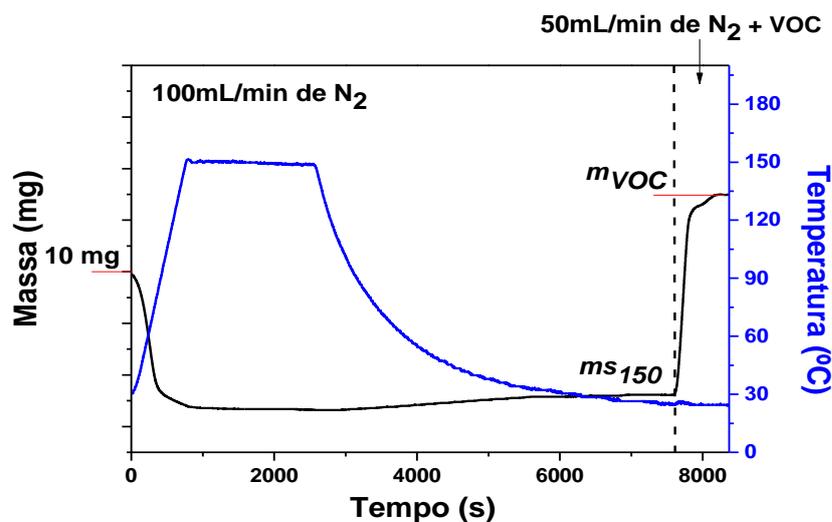


Figura 5. Perfil da programação de temperatura e tempo utilizados no analisador termogravimétrico para o cálculo da capacidade de adsorção dos VOCs.

Na primeira etapa, foi pesado ≈ 10 mg do carvão ativado, aquecido a $\beta = 10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ até 150°C sob vazão volumétrica de nitrogênio (100 mLmin^{-1}), mantendo por 30 min. Essa etapa é utilizada para a limpeza da superfície do carvão, apenas com as válvulas 4.b, 4.a e 4.d abertas (fluxo de N_2), de acordo com a Figura 4, sendo observado a perda de massa referente a remoção da umidade e outras espécies que estejam adsorvidas, obtendo no final a massa seca do carvão. Na segunda etapa, o carvão é resfriado dentro do forno até a isoterma de adsorção adequada para os estudos de captura do VOC ($m_{150^\circ\text{C}}$). Na terceira etapa, já com o forno na isoterma selecionada, 50% da vazão volumétrica inicial do nitrogênio (50 mL min^{-1}) é direcionada para o saturador, fechando a válvula 4.d (anteriormente aberta) e abrindo a válvula 4.c, onde ocorrerá o arraste do vapor do VOC para o sistema de análise, mantendo a vazão volumétrica total do gás de arraste em 100 mL min^{-1} . O banho termostaticado mantém a temperatura do saturador ($\pm 2^\circ\text{C}$). Nesse momento é observado um ganho de massa até uma estabilidade no ganho de massa, que representa a saturação do adsorvente, indicando a quantidade nominal adsorvida de VOC pelo carvão (m_{VOC}). O cálculo da capacidade de captura (CC) é realizado utilizando a Equação 15.

$$CC = \frac{m_{\text{VOC}} - m_{150}}{(m_{150}/1000)} \quad (\text{equação 15})$$

A variação da isoterma de adsorção foi realizada mudando a temperatura do forno entre $25 - 55^\circ\text{C}$. A concentração do vapor do VOC foi avaliada, mantendo-se a isoterma de adsorção e variando a temperatura do saturador. A concentração do vapor do VOC foi calculada aplicando inicialmente a equação de Antoine (POLING, et al. 2001), equação 16, utilizando a temperatura do saturador e os coeficientes tabelados para cada VOC (POLING, et al. 2001), determinando a pressão de vapor do VOC a cada temperatura.

$$\log(P) = A - \frac{B}{T+C} \quad (\text{equação 16})$$

Onde, P é a Pressão de vapor do VOC (bar); A, B e C são coeficientes tabelados para cada VOC e T é a temperatura do banho termostático (K). Logo depois, foi aplicado a equação dos gases ideais, $PV = nRT$, em que P é a pressão, V é o volume,

T é a temperatura na escala Kelvin, R é a constante universal dos gases e vale $R = 83,145 \text{ mbar L/mol K}$ e n é o número de mol do VOC, obtendo a concentração do vapor do VOC no fluxo para cada temperatura. Nesse estudo a temperatura do saturador foi de 20, 30 e 40 °C, promovendo concentrações de vapor de VOC de 19, 28 e 39 mmol L^{-1} , respectivamente. Análises sem a amostra, Branco, foram realizadas para corrigir possíveis variações na balança provocadas pelas mudanças de fluxo e artefatos do equipamento, melhorando a confiabilidade nos resultados.

A capacidade adsortiva também foi avaliada sob a presença de ar sintético e umidade relativa de 70% com a finalidade de aproximar as condições de adsorção estudadas a condições ambientais de adsorção. A inserção do ar sintético foi feita com alternância do fluxo de arraste, utilizando o cilindro de ar sintético abrindo a válvula 4.a'. A umidade relativa foi inserida com a utilização do outro saturador termostaticado, além do já utilizado com o VOC, com água para gerar o vapor d'água (umidade), abrindo as válvulas 4.c' (ver Figura 4).

4.6. ESTUDOS CINÉTICOS

A cinética de adsorção foi avaliada com o uso dos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e modelo de Avrami, como reportado na literatura (HASSAN, N. et al., 2020). O modelo de pseudo primeira-ordem é descrito pela equação de Lagergren, equação 11.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{equação 7})$$

O modelo de pseudo-segunda ordem é descrito pela equação de Ho-Mackay, equação 12:

$$q_t = \frac{q_e^2 t k_2}{1 + q_e t k_2} \quad (\text{equação 10})$$

O modelo de Avrami é descrito pela equação 13:

$$q_t = q_e [1 - e^{-(k_a t)^n}] \quad (\text{equação 12})$$

Todos os ajustes foram realizados utilizando as equações não linearizadas, que são superiores em relação aos ajustes linearizados (WANG, J.; GUO, X. 2020). Os efeitos da difusão intrapartícula foram avaliados pela equação de Weber e Morris, equação 14.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (\text{equação 13})$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

A Tabela 6 apresenta os resultados da caracterização da biomassa utilizando as metodologias ASTM e ASTM-TG.

Tabela 6. Teor de voláteis, carbono fixo e cinzas para as três partes da biomassa, obtidos pelo método ASTM-Mufla e teores da biomassa completa, obtidos pelo método ASTM-Mufla e ASTM-TG.

Biomassa		¹ Umidade (%)	² Voláteis (%)	² Carbono fixo (%)	² Cinzas (%)
Partes (ASTM-Mufla)	Talo	10,12±0,92	69,00±0,29	31,00±0,29	15,66±0,44
	Folha	11,97±0,49	70,00±0,39	30,00±0,39	13,00±0,53
	Raiz	12,11±0,74	72,00±0,11	28,00±0,11	7,60±0,20
Todo	ASTM-Mufla	13,13±0,73	68,74±0,91	31,26±0,91	14,21±0,47
	ASTM-TG ²	-	60,13	39,87	15,33

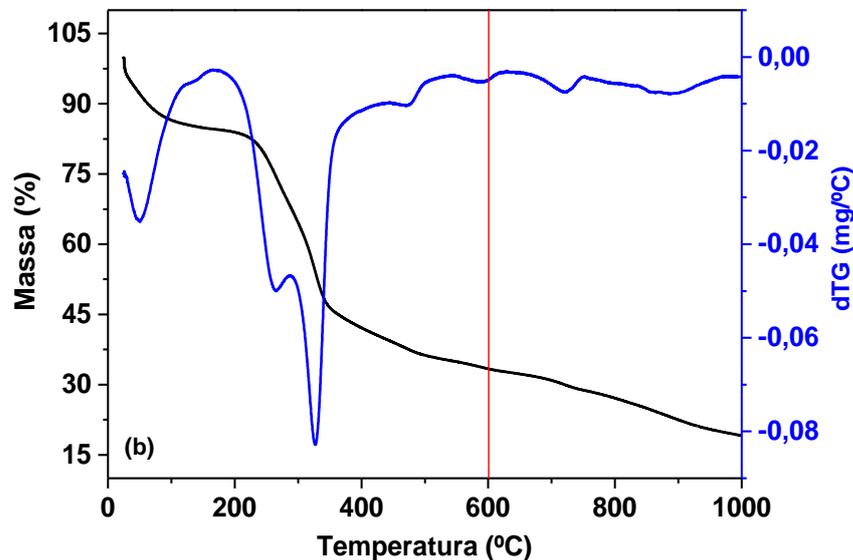
1 – A umidade foi obtida utilizando a biomassa *in natura* (ASTM-E1757-19).

2 – Para a análise dos componentes: voláteis; carbono fixo e cinzas, a biomassa foi seca a 105°C até massa constante empregando o método ASTM C.

As três partes da biomassa (talo, folha e raízes) apresentam o teor de umidade, carbono fixo e voláteis, com valores muito próximos, sugerindo algumas semelhanças de composição entre as partes. A análise imediata do todo da biomassa (três partes juntas), utilizando a metodologia ASTM-Mufla apresentou teor de carbono fixo de 31,26%, valor superior aos teores normalmente observados em biomassas utilizadas para a produção de carvão ativado na literatura, entre 13 – 23 % (NOR et al., 2013; TAY, 2009). O teor de cinzas de 14,2% é próximo do valor determinado por González-García (GONZÁLEZ-GARCÍA, P. et al, 2019) em estudos com o mesmo tipo de biomassa, os autores quantificaram 16,94 %, utilizando a norma ASTM – D2866 - 94.

A figura 6 representa as análises feitas para a obtenção dos resultados da análise térmica pelo método ASTM-E1131, referido nesse trabalho de ASMT-TG, utilizado para análise imediata da biomassa. Esse procedimento é dividido em duas etapas: (i) primeira análise, obtenção da temperatura de formação de um platô em atmosfera de

N₂, referente a formação do carbono fixo que se observa pela estabilização suave da perda de massa em 600°C, sem perdas significativas comprovada pela derivada (figura 6-a); (ii) segunda análise, a temperatura de formação do platô é utilizada para mudança do gás N₂ por ar sintético, provocando a queima do carbono fixo e formação das cinzas (figura 6-b). Comparando os resultados dos métodos ASTM-Mufla e ASTM-TG, Tabela 5, observa-se uma maior discrepância em relação aos teores de voláteis e carbono fixo. Essa discrepância pode ser explicada pelo método ASTM-Mufla que utiliza um cadinho com tampa, que possibilita a entrada de O₂ no porta-amostra durante os experimentos na mufla, provocando a combustão de parte da amostra, aumentando a perda de massa por geração de compostos gasoso (voláteis), reduzindo o teor de carbono fixo quando comparado à metodologia que utiliza ASTM-TG. Como a determinação por termogravimetria é um método que utiliza um ambiente com atmosfera controlada, neste caso N₂, pode-se afirmar que esses resultados são mais precisos, confiáveis e esta metodologia apresenta rapidez e praticidade. Dessa forma, o método ASTM-TG foi selecionado para ajuste dos resultados de EDX apresentados na Tabela 6.



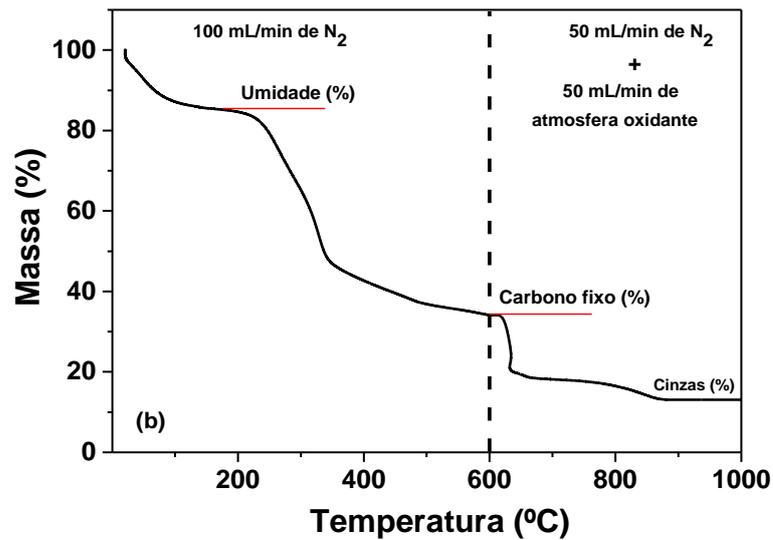


Figura 6. Etapas do método ASTM – TG (E1131). (a) Curva termogravimétrica (preto) e curva termogravimétrica derivada (azul), utilizada na primeira etapa. (b) Curva termogravimétrica utilizada na segunda etapa.

Tabela 7. Teor de inorgânicos detectados nas três partes da biomassa, corrigido pelo teor de cinzas obtido no método ASTM-TG.

Óxidos	Biomassa todo	Partes da biomassa		
		Talo	Folha	Raiz
K ₂ O (%)	5,29	6,12	4,14	3,01
CaO (%)	4,14	5,90	7,12	2,14
Cl (%)	2,43	1,94	0,81	0,78
Outros* (%)	2,67	1,03	0,93	1,65

*SO₃, MnO, Fe₂O₃, SrO, CuO, Br, SiO₂, TiO₂, MgO, ZnO, Al₂O₃, P₂O₅

O conteúdo de inorgânicos presentes na *Eichhornia crassipes*, expresso na forma de óxidos, estão apresentados na Tabela 7. A biomassa apresenta um maior teor de potássio e cálcio. A grande variedade de metais detectados na biomassa pode ser associada ao seu potencial de fitorremediação de metais, como relatado por FERNANDO CARRENO-SAYAGO. (FERNANDO CARRENO-SAYAGO, U., 2021).

A figura 7 apresenta os resultados da análise termogravimétrica da biomassa *in natura*. O perfil TG de desvolatilização das três partes da biomassa é semelhante, com pequenas variações na região de formação do carbono fixo, que ocorre a partir da principal de perda de massa por desvolatilização (200-300°C). A biomassa completa apresenta uma perda de massa um pouco menor durante toda a faixa de temperatura quando comparado com suas três partes, indicando que a mistura favorece a estabilização térmica.

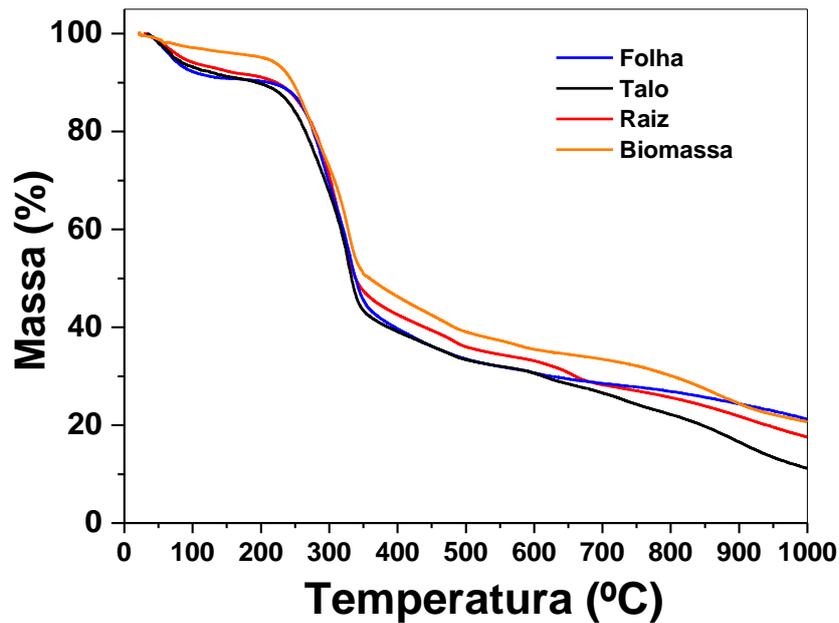


Figura 7. Análise termogravimétrica – Perda de massa em função da temperatura das 3 partes da biomassa

O perfil térmico obtido na figura 7, foi derivado, obtendo as curvas derivadas. Para melhor observação da decomposição dos macrocomponentes da biomassa e separação dos eventos de desvolatilização térmica sobrepostos, foi utilizando o artifício matemático da deconvolução, obtendo de forma claramente três eventos térmicos que ocorrem em faixas de temperatura de decomposição dos macrocomponentes (DE ANDRADE, R. C. et al., 2021). A hemicelulose se decompõe numa faixa de temperatura de 220 – 315°C, a celulose entre 315 – 400°C, a lignina tem uma estrutura mais complexa, se decompondo numa larga faixa de temperatura, entre 160 – 900°C (YANG et al., 2013). As curvas gaussianas indicam os eventos referentes as perdas de massa dos macrocomponentes por desvolatilização, e a área sobre a curva de cada evento térmico pode ser utilizada para mensurar relativamente de forma qualitativa e preliminar a quantidade dos macrocomponente, Figura 8, e Tabela 8. As curvas foram deconvoluídas com um coeficiente de correlação maior que 0,9997.

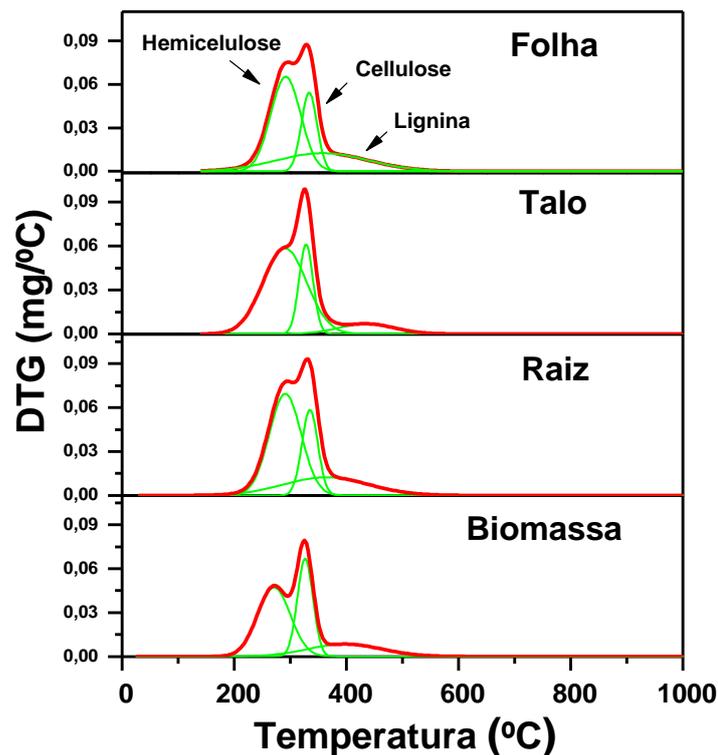


Figura 8. Curvas termogravimétricas derivadas e deconvoluídas referentes as 3 partes da biomassa separadas e da biomassa completa.

Tabela 8. Quantificação de macrocomponentes na biomassa por desvolatilização

Componente (%)	Talo	Folha	Raiz	Biomassa
Hemicelulose (%)	67,40	49,37	52,82	58,11
Celulose (%)	22,52	21,45	22,25	22,41
Lignina (%)	10,08	29,28	24,84	19,48

A biomassa apresentou teores de desvolatilização para a hemicelulose (58,11%), celulose (22,41%) e lignina (19,48%) semelhantes aos teores destes macrocomponentes em *Eichornia Crassipes*, reportados na literatura (BALASUBRAMANIAN, D. et al., 2013) com destaque da hemicelulose, seguido da celulose e lignina, com valores de 46, 24 e 18% respectivamente.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Os materiais ativados a menor temperatura (550 °C) não apresentaram propriedades texturais significativas (ver apêndice a), as quais são desejáveis para a aplicação na captura de VOCs, logo, apenas os materiais ativados a 700 °C foram selecionados para as caracterizações posteriores.

A Figura 9 apresenta os resultados de TG em atmosfera de ar sintético e a Tabela 8 apresenta a quantificação de carbono fixo, cinzas, teor de inorgânicos dos carvões ativados.

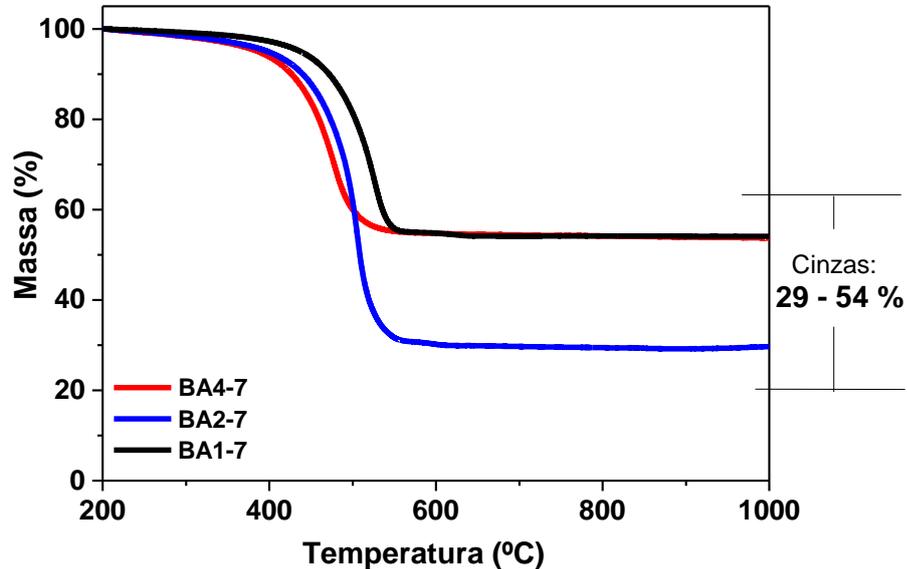


Figura 9. Curvas de TG em ar sintético para os carvões ativados, em base seca (secos a 105°C).

Tabela 9. Resultados da análise imediata para os carvões ativados e teor de inorgânicos expressos em óxidos, corrigido pelo TG.

Amostras	BA1-7	BA2-7	BA4-7
Cinzas (%)	53,89	29,27	53,89
Carbono fixo (%)	46,11	70,73	46,11
Óxidos (%)			
CaO	12,32	4,18	2,89
ZnO	7,14	3,38	0,42
SiO ₂	6,20	5,98	19,67
MgO	6,10	2,65	3,80
K ₂ O	1,16	0,57	2,23
Fe ₂ O ₃	8,28	4,87	9,54
P ₂ O ₅	4,95	1,82	3,14
Al ₂ O ₃	4,39	4,11	10,02
MnO	0,94	0,28	0,56
SO ₃	1,13	0,40	0,22
Outros*	1,23	1,03	1,40

*Cr₂O₃, SrO, NiO, TiO₂, BaO, SO₃

Os valores apresentados na tabela 9 indicam o teor de carbono fixo nos carvões ativados entre 46 e 71%. Estes valores indicam o percentual em carbono nas estruturas carbonáceas dos carvões ativados. Os percentuais baixos de carbono fixo são provenientes dos altos teores de cinzas presentes dentro da estrutura

microporosa do carvão. As cinzas correspondem aos elementos inorgânicos presentes no carvão, tendo em vista que esses elementos são provenientes do precursor carbonáceo (ANISUZZAMAN, S. M. et al. 2015), como pode ser observado na Tabela 7. A *Eichornia crassipes* apresenta essas espécies inorgânicas em baixas quantidades, porém, com o processo de pirólise e desvolatilização de macrocomponentes, as quantidades dessas espécies inorgânicas são concentradas e tornam-se mais expressivas.

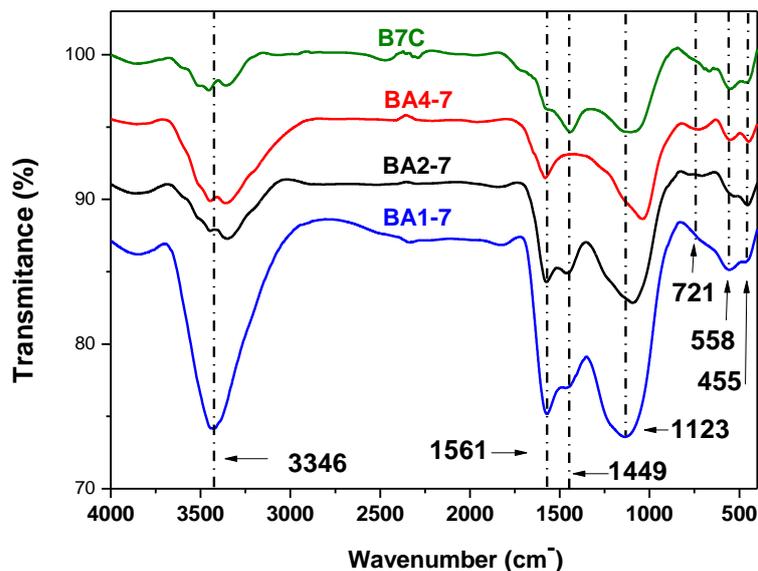
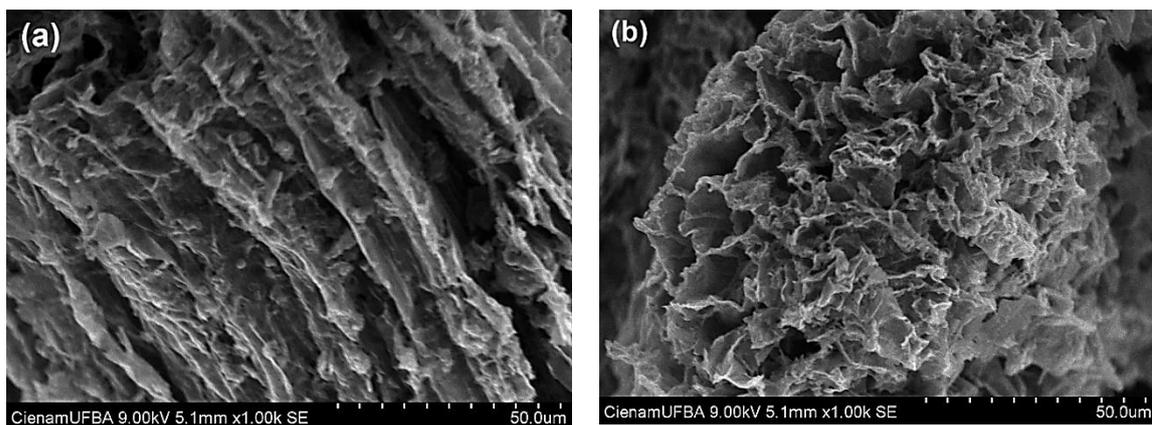


Figura 10. Espectros de FTIR do biochar e os carvões ativados a 700 °C.

Os espectros de FTIR do biochar e carvão ativado são mostrados na Figura 10. Os mesmos foram analisados com base nas atribuições dispostas em COATES, John, 2006. Os espectros de FTIR das amostras são muito semelhantes, representando alguns grupos funcionais e a estrutura do carvão ativado. Uma banda em aproximadamente 3446 cm^{-1} , proveniente do estiramento de ligação O–H, que pode ser atribuída a resíduos dos macrocomponentes remanescentes na superfície dos materiais e umidade adsorvida. A maior intensidade dessa banda para os carvões ativados pode ser relacionada a maior quantidade de umidade adsorvida, indicativo de uma maior porosidade do material. As bandas em torno de 1561 e 1449 cm^{-1} podem ser atribuídas as duplas ligações C=C de anéis aromáticos da estrutura dos carvões. As bandas dos materiais próximas de 1123 cm^{-1} , convergem para a presença de grupos hidroxilas, pois essas últimas bandas são características de ligações C – O de

álcoois e fenóis. Semelhantes observações foram realizadas por CHEN, L. et al., 2019 em estudos com biochar obtido com a *Eichornia Crassipes*. Os sinais abaixo de 1000 cm^{-1} são característicos de absorções dos óxidos presentes na estrutura do carvão. O sinal em aproximadamente 721 cm^{-1} indica a presença $\nu\text{Si} - \text{O}$, $\nu\text{Fe} - \text{O}$ e $\nu\text{Ca} - \text{O}$ (RAMIREZ-GUTIERREZ, C. F. et al., 2020; KAR, Bhagyalaxmi et al., 2013; BANO, Sofiya; PILLAI, Sandhya. 2020). A banda de baixa intensidade em 558 cm^{-1} está relacionada também a $\nu\text{Fe} - \text{O}$ e a $\nu\text{Mg} - \text{O}$ (YOUSEFI, Taher et al., 2013; JIANG, Dan et al., 2018). A absorção em menor comprimento de onda em 455 cm^{-1} está associada a $\nu\text{Zn} - \text{O}$ e $\rho\text{Si} - \text{O}$ (RAMIREZ-GUTIERREZ, C. F. et al., 2020; ULLATTIL, Sanjay Gopal et al., 2016).

As micrografias dos carvões são apresentadas na Figura 11. O biochar (B7C) apresentou uma superfície característica de biomassa lignocelulósica, com uma superfície rugosa e paredes densas, semelhante ao reportado em CHEN, Long et al., 2019 e FIUZA JR, Raildo., et al., 2015. A ativação do biochar na proporção 1:1, promoveu a formação de uma superfície irregular (Fig. 2-11-b), o aumento da proporção para 1:2,5 (Fig. 2-11-c) e 1:4 (Fig. 2-11-d) favoreceu a uma forte oxidação da superfície (TENG, Hsisheng; HSU, Li-Yeh., 1999), removendo os átomos de carbono, desenvolvendo uma morfologia esponjosa.



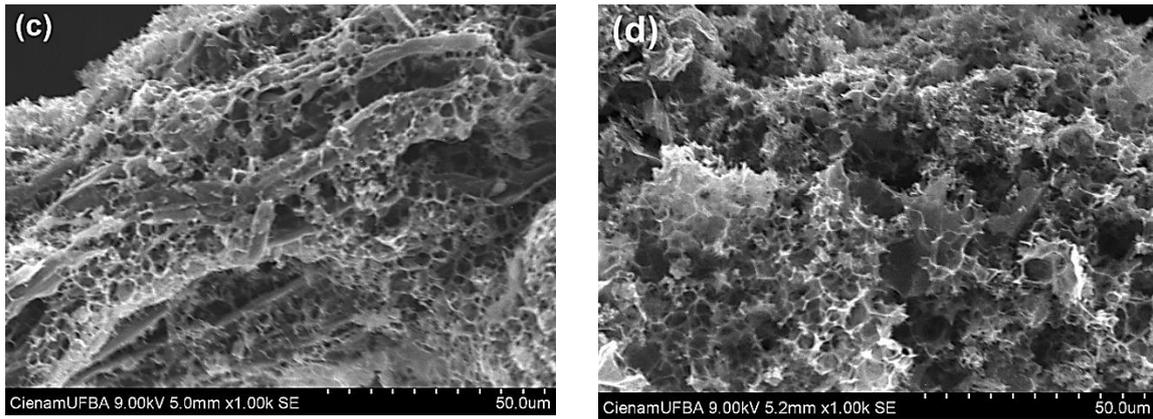


Figura 11. Micrografias do biochar B7C (a) e dos carvões ativados BA1-7 (b), BA2-7 (c) e BA4-7(d).

A Figura 12 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, variando a proporção biochar:KOH ativante dos adsorventes ativados a 700 °C.

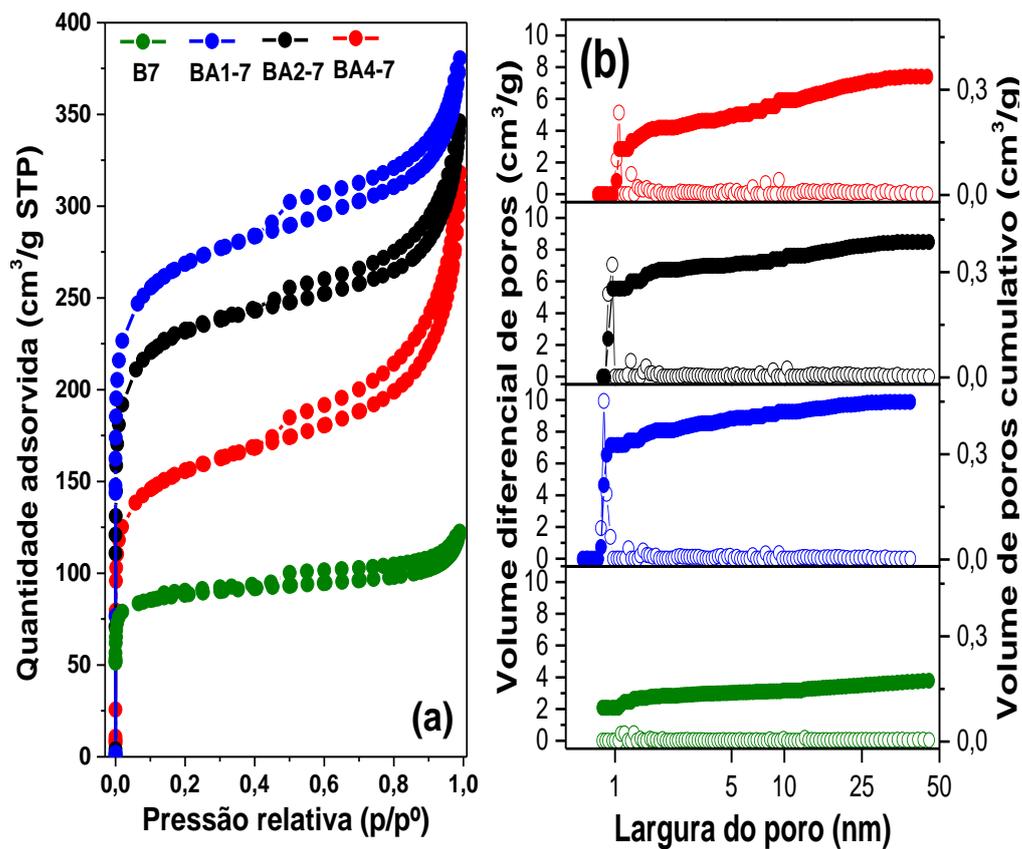


Figura 12. (a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos carvões ativados. (b) Volume de poros diferencial e volume de poros cumulativo em função da largura dos poros dos materiais.

As isotermas do biochar (B7) e dos carvões ativados apresentam adsorção de nitrogênio em baixas pressões (<0,2 P/P⁰) indicando a presença de microporosidade.

Com o incremento da pressão relativa, tem-se um aumento na quantidade de nitrogênio adsorvida nos materiais, devido a contribuição dos pequenos mesoporos (2-10 nm). Em pressões mais elevadas, observa-se a adsorção de nitrogênio tendendo ao infinito contribuindo para a formação de uma isoterma do tipo II com um loop de histerese do tipo H4, segundo a IUPAC (THOMMES, M. et al, 2015). Esse tipo de isoterma não é comum em materiais carbonáceos, porém o elevado teor de óxidos nos carvões provocou fortes alterações devido a baixa porosidade dos óxidos ou entupimento dos poros dos carvões ocasionado pelos mesmos.

Tabela 10. Propriedades texturais dos carvões ativados obtidas por adsorção de nitrogênio.

Biochar	AS _{DA} ^a (m ² .g ⁻¹)	AS _{NLDFT} ^b (m ² .g ⁻¹)	AS _{BET} ^c (m ² .g ⁻¹)	VT ^d (cm ³ .g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹) ^e			
					VSmic (0,85-1,0 nm)	Vmic1 (1,0 – 2,0 nm)	Vtotal nm	Vmeso (2-50 nm)
B7	389	284	312	0,1824	0,1032	0,02698	0,1302	0,04267
BA1_7	1200	929	950	0,5675	0,290719	0,04151	0,3322	0,08108
BA2_7	970	812	821	0,5141	0,253584	0,05380	0,3073	0,07835
BA4_7	662	593	551	0,4555	0,040433	0,03248	0,0732	0,145713

a AS_{DA}, área superficial de microporos calculada pelo método DA.

b AL_{NLDFT}, área superficial calculada pelo método NLDFT utilizando o modelo de poros em fenda.

c AS_{BET}, área superficial calculada pela equação de B.E.T. na pressão P/P₀ = 0,05-0,2.

d VT, volume total poros estimados pela quantidade adsorvida na pressão P/P₀ = 0,99.

e Distribuição de volume de poros calculada pelo método NLDFT utilizando o modelo de poros em fenda.

A quantidade de nitrogênio adsorvida aumenta com o decréscimo da proporção biochar:KOH como apresenta a Tabela 10, indicando que os carvões ativados em menores proporções apresentam maiores valores de propriedades texturais, como observado pela relação inversa entre o aumento da proporção do agente de ativação KOH com a área superficial BET e área superficial calculada pelo método DA, apresentadas na Figura 13 a e b. Esse fato indica que proporções maiores que 1:1 intensificam a oxidação do carbono, destruindo a estrutura microporosa e aumentando o volume de mesoporos.

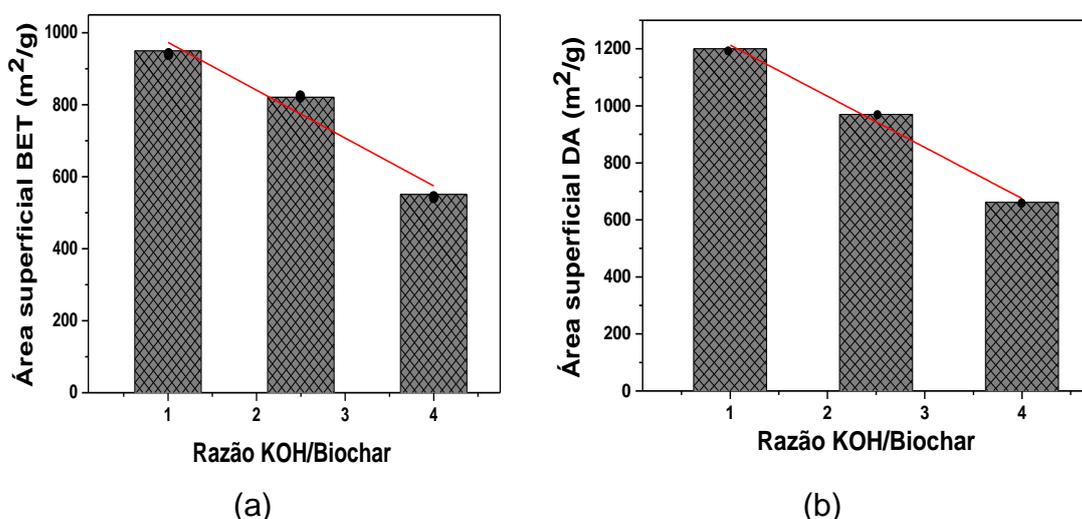


Figura 13. Relação entre a área superficial e a quantidade de agente ativante: (a) Área B.E.T. (b) Área superficial DA.

A distribuição de poros calculados pelo modelo NLDFT, Figura 12-b, mostra um pico entre 0,85-1,0 nm para a amostra BA1-7 indicando que os microporos estão concentrados nessa região, com pequenos picos entre 2-50 nm referentes aos mesoporos. Esses mesoporos são evidenciados pelo aumento do volume de poros acumulado entre 2-50 nm. O aumento do teor de agente ativante para 1:2 (BA2_7) e 1:4 (BA4_7) favoreceu a redução da intensidade do pico abaixo de 2 nm e deslocamento deste para maiores valores, evidenciado pelo aumento do volume de poros acumulado entre 2-50nm. Esse comportamento indica a redução a microporosidade e aumento dos mesoporos dos materiais, colaborando com os resultados de TG dos carvões apresentados na Tabela 8 que mostra a redução do carbono fixo e aumento do teor de cinzas.

As ativações com KOH geralmente promovem áreas BET superiores a 1000 m² g⁻¹ (CORREIA, et al. 2018) porém, neste trabalho, áreas menores foram

obtidas, máximo de $950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esse fato pode ser associado ao elevado teor de cinzas, conseqüentemente baixo teor de carbono para formar uma estrutura microporosa, além do bloqueio dos porosos pelas cinzas formadas (KIT, et al. 2020; WEI, et al. 2021). Estudos da literatura (CORREIA et al., 2018), que produzem carvão ativado com áreas superiores a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, apresentam materiais com baixos valores de cinzas, inferiores a 4%.

5.3. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

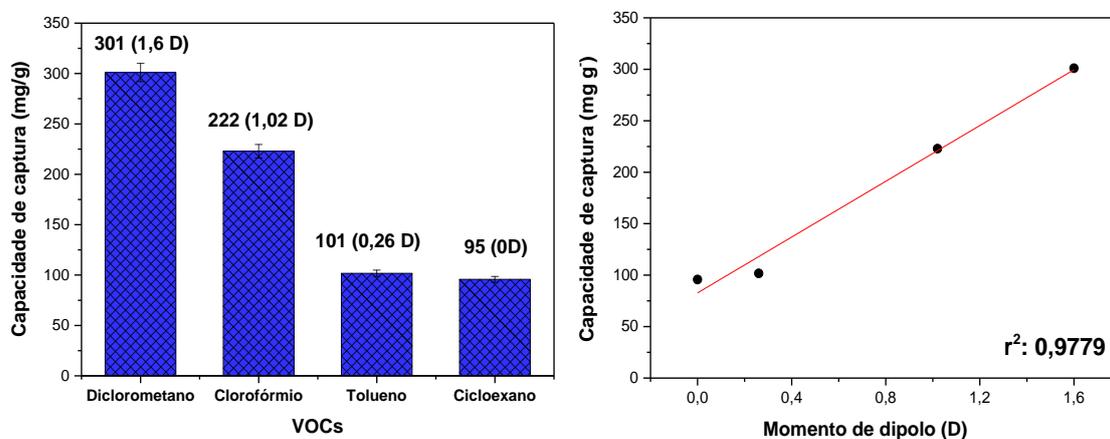


Figura 14. (a) Variação da capacidade de captura de diferentes adsorvatos, sobre o carvão BA1-7 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (b) Correlação entre a capacidade de adsorção dos diferentes adsorvatos e o momento de dipolo dos adsorvatos utilizados.

O material BA1-7 apresentou boas características texturais (Tabela 9) e foi selecionado para avaliar a captura de diferentes compostos orgânicos voláteis, apresentando melhor eficiência para a captura de vapores de diclorometano (301 mg g^{-1}), seguido do clorofórmio (222 mg g^{-1}), tolueno (101 mg g^{-1}) e cicloexano (95 mg g^{-1}), Figura 14-a. Considerando a mesma estrutura porosa, um dos fatores que podem influenciar na captura desses vapores é polaridade (ZHANG et al., 2017). Moléculas com um maior momento de dipolo têm interações mais intensas com os grupos funcionais na superfície do carvão, e isso contribui para valores de captura mais elevados. Na Figura 14-b, é observado um ajuste linear (r^2 de 0,9779) entre as capacidades de captura obtidas nesse trabalho e os momentos de dipolo dos VOCs, onde vê-se o aumento da captura é diretamente proporcional ao aumento da polaridade.

Entre os VOCs avaliados, o diclorometano apresentou maior valor de captura, sendo selecionado para estudos de captura sobre os diferentes adsorventes produzidos nesse estudo. A Figura 15 apresenta o perfil da capacidade de adsorção para o diclorometano obtido por termogravimetria sobre os diferentes carvões. O biochar apresentou menor capacidade de captura, seguindo pelos carvões, BA4-7 e BA2-7, com destaque para o material ativado com uma menor concentração de agente ativante (BA1-7).

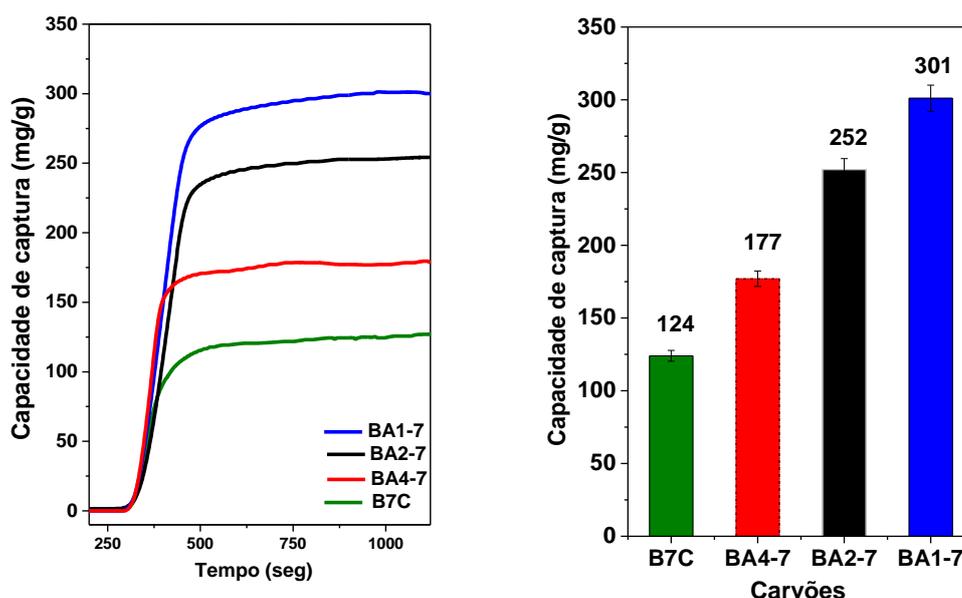


Figura 15. Capacidade de adsorção de diclorometano sobre diferentes adsorventes a 25°C.

A capacidade de captura do adsorvente está relacionada principalmente com propriedades como área específica, porosidade e química de superfície. Os resultados obtidos nos espectros de infravermelho, na Figura 10, mostram que todos os materiais apresentam grandes semelhanças em relação aos grupos funcionais presentes na superfície. Por outro lado, observa-se que os diferentes valores de adsorção estão relacionados com as propriedades texturais dos carvões. As capacidades de adsorção foram correlacionadas com diferentes propriedades texturais dispostas na Tabela 9, na Figura 16.

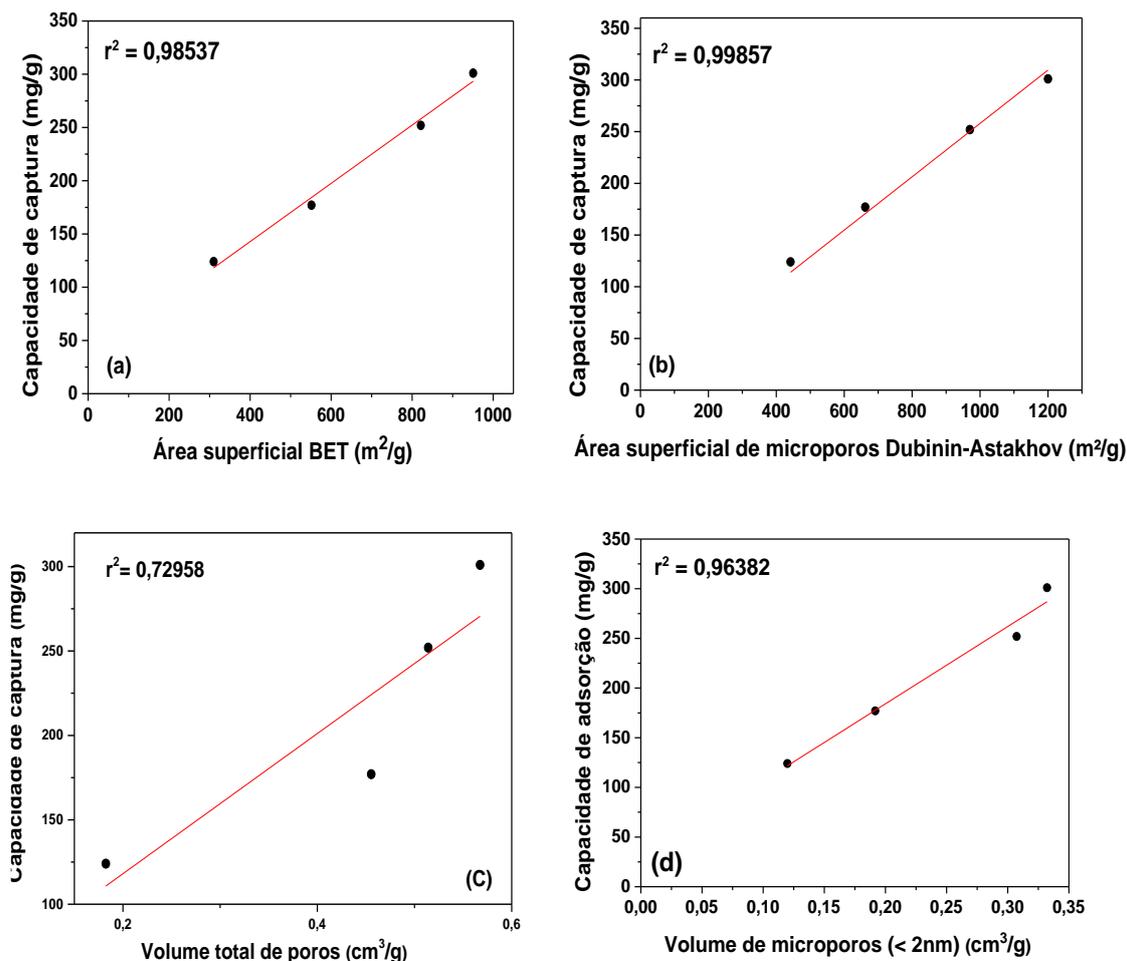


Figura 16. Correlações lineares entre a capacidade de adsorção com as propriedades texturais dos carvões: (a) Área superficial B.E.T; (b) Área superficial D.A; (c) Volume total de poros (c); e (d)Volume total de microporos (< 2 nm).

A capacidade de captura de diclorometano apresenta uma relação linear direta com a área específica B.E.T, área específica de microporos Dubinin-Astakhov e volume total de microporos calculados pelo método NLDFT, Figura 16. Os valores de capacidades de adsorção também foram correlacionados com outras propriedades texturais apresentadas na Tabela 9, mas não apresentaram relações. Tais correlações estão dispostas no apêndice b. O diclorometano foi o VOC que apresentou melhores valores de captura de acordo com a Figura 15 e o material BA1-7 apresentou melhor desempenho na adsorção do diclorometano entre os materiais produzidos. Logo o par adsorvente BA1-7 e o adsorvato diclorometano foram utilizados para avaliar outros parâmetros na adsorção utilizando a termogravimetria.

A influência da temperatura na capacidade de captura do VOC foi estudada empregando programação em diferentes temperaturas numa mesma análise, formando um gráfico com vários patamares, contribuindo para a redução da quantidade de experimentos. A Figura 17-a mostra o comportamento da curva de captura variando a temperatura da isoterma de adsorção em 25, 30, 35, 45 e 55°C.

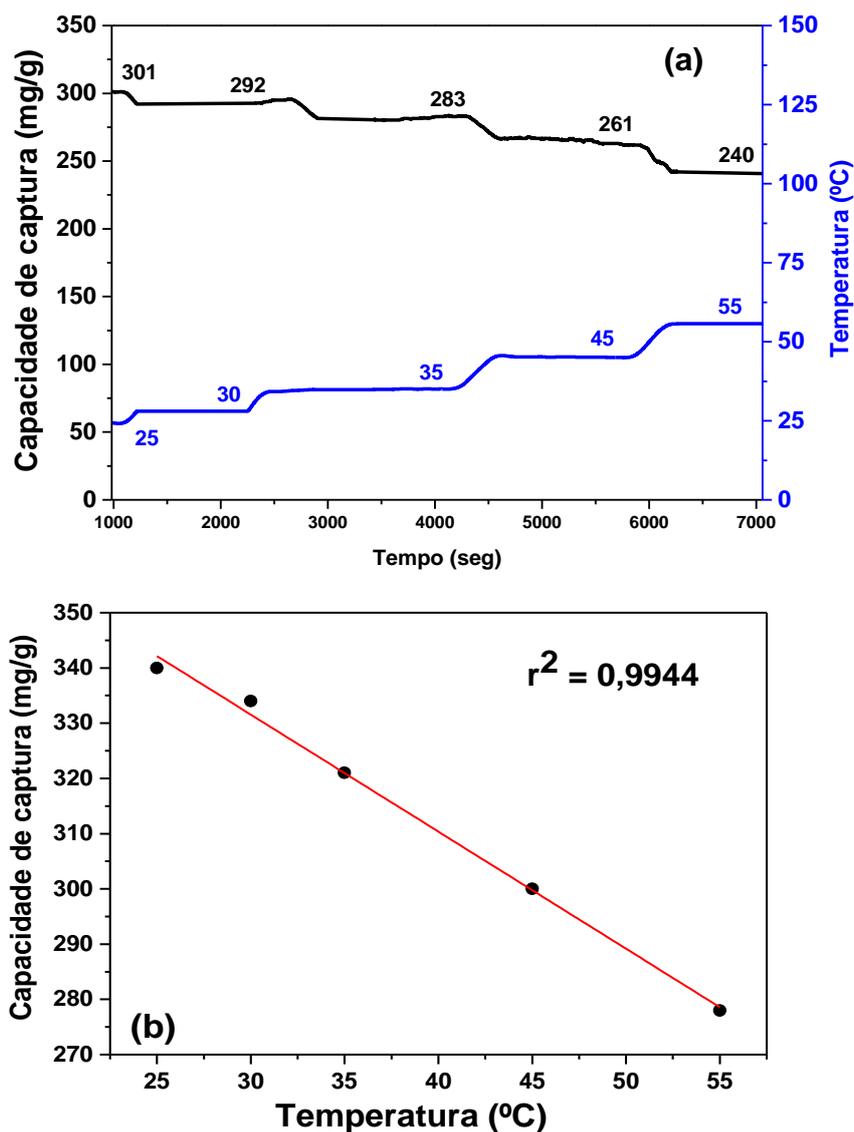
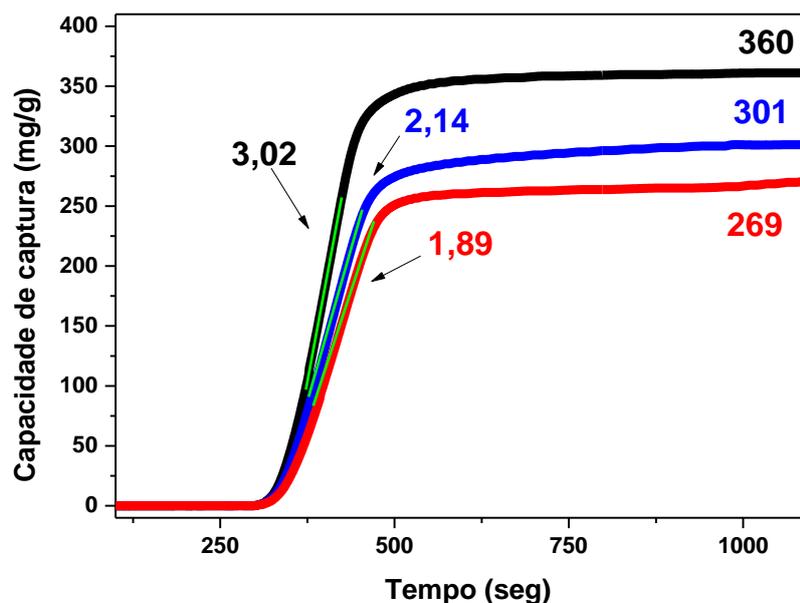


Figura 17. (a) Variação da capacidade de captura em função da temperatura empregando programação de temperatura com diferentes patamares (b) Correlação entre a capacidade de adsorção e a temperatura de adsorção de diclorometano no material BA1-7.

A capacidade de captura decresce com a temperatura, tendo-se uma correlação direta apresentada na Figura 17-b, apontando que a captura do

composto orgânico volátil ocorre por fisissorção, que é um fenômeno exotérmico. Este resultado também mostra que o carvão ativado tem eficiência para ser utilizado na captura de diclorometano em ambientes com temperaturas mais elevadas. A Figura 18-b mostra um aumento da capacidade de captura de 265 para 360 mg g^{-1} , em função ao aumento da concentração do vapor de 19 para 39 mmol L^{-1} . Esse comportamento também foi observado na literatura, na adsorção de clorofórmio e acetonitrila (TSAI et al., 2008). Esse novo valor de capacidade de captura pode ser entendido pelo aumento dos choques efetivos entre as partículas do vapor de VOC e o carvão, favorecendo à formação de um novo equilíbrio de adsorção pelo desenvolvimento rápido de multicamadas para o mesmo tempo de avaliação. As curvas obtidas por análise térmica também propiciam a obtenção de uma constante relacionada a adsorção por linearização de um trecho da curva de adsorção (Figura 18-a). Os coeficientes angulares das retas representam a constante aparente de velocidade de adsorção (k_{ads}). Para a concentração mais elevada de diclorometano, o k_{ads} foi de 3,02, decaindo para 1,89 na concentração mais baixa, indicando que em concentrações mais elevadas o equilíbrio de adsorção é atingido mais rapidamente (ZHANG et al., 2017).



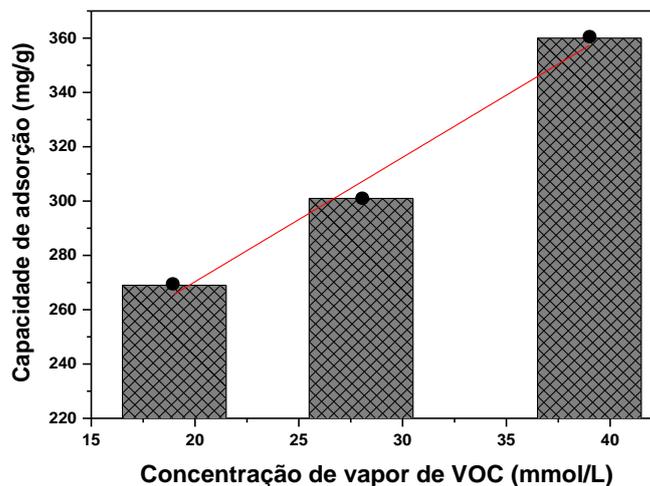
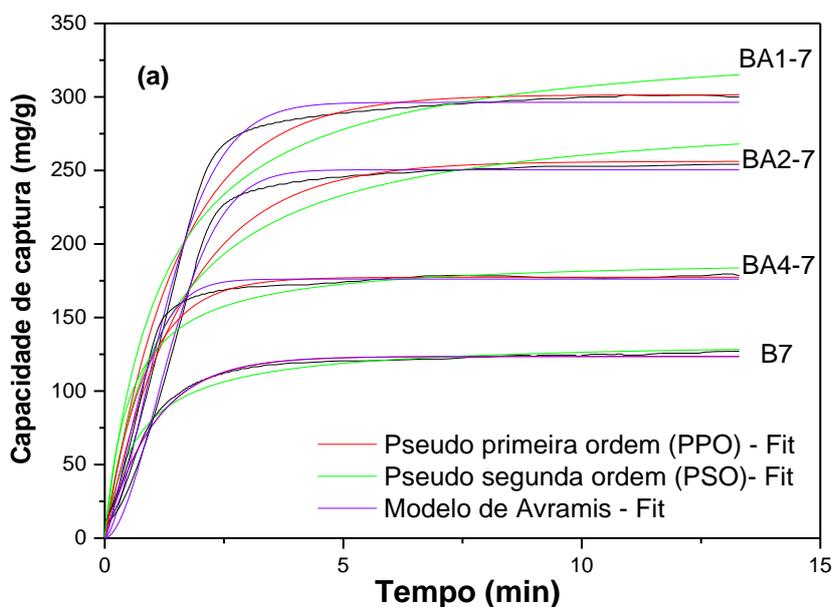


Figura 18. (a) Avaliação da capacidade de adsorção do carvão BA1-7, variando a concentração do diclorometano. Temperatura da isoterma de 25 °C. concentrações estudadas 19, 28 e 39 mmol g⁻¹.

5.4. ESTUDOS CINÉTICOS

O modelo de pseudo-primeira ordem (PPO) compreende os processos de fisissorção, os quais se presume uma alta concentração de adsorvatos, que são controlados pela etapa de difusão interna e externa, e pouca presença de sítios ativos. O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO), compreende os processos de quimissorção que apresentam uma baixa concentração de adsorvato e sítios ativos em abundância na superfície do adsorvente (DE ANDRADE et al., 2021, CHENG et al., 2020; WANG, J.; GUO, X. 2020). O modelo cinético de Avrami descreve processos com características específicas, dependendo do valor de n . (RAGANATI et al. 2019, YIN, F. et al., 2019). Para avaliar o modelo que melhor se ajustam aos processos adsorptivos nesse estudo, é feita a análise do coeficiente de correlação (r^2). Os dados e correlações feitas nesse estudo estão dispostos na Tabela 10 e Figura 19. Analisando os coeficientes, entre as adsorções feitas nos diferentes materiais produzidos a 25 °C, conclui-se que as correlações com o modelo PPO ($r^2 = 0,9562 - 0,9915$) são maiores que as correlações com o modelo PSO ($r^2 = 0,9039 - 0,9678$), indicando que o processo de fisissorção ocorre de forma mais abrangente. Apesar do bom ajuste com o

modelo de pseudo-primeira ordem, a correlação com o modelo de Avrami apresentou valores de r^2 maiores (0,9899 – 0,9955). O n no modelo cinético de Avrami, chamado de expoente de Avrami, é outro parâmetro que colabora para a compreensão do mecanismo de adsorção. Neste trabalho, foram obtidos valores de n entre 1,01 e 1,81 e a literatura afirma que valores do expoente de Avrami entre 1 e 2, indica a coexistência da fisissorção e quimissorção em alguma extensão (YIN et al., 2019, CHEN et al., 2020, DING et al., 2023). A variação de temperatura não provocou alteração na predominância do modelo de Avrami com melhor ajuste ($r^2 = 0,9758 – 0,9945$), seguido modelo de pseudo-primeira ordem ($r^2 = 0,9455 – 0,9717$) e com n de Avrami entre 1,10 e 1,54, indicando simultaneidade na adsorção como descrito anteriormente.



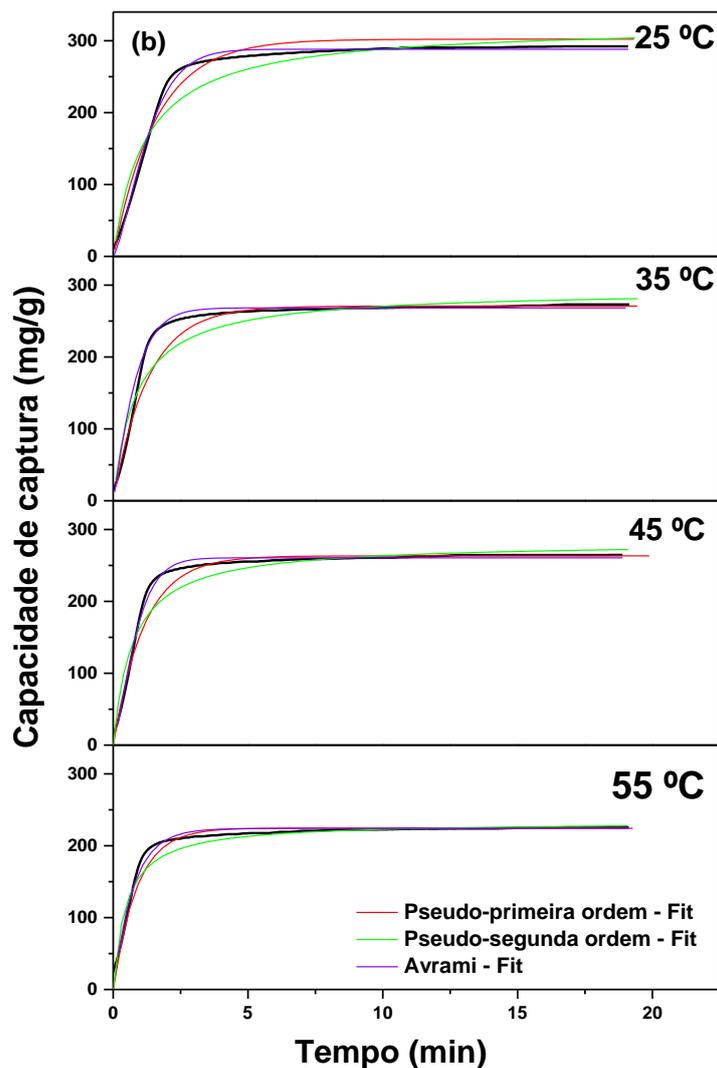


Figura 19. Ajuste não linear das curvas de adsorção (a) diferentes carvões a 25°C (b) diferentes temperaturas para o carvão ativado BA1-7.

Tabela 11. Parâmetros obtidos a partir dos ajustes com os modelos não-linearizados utilizados neste trabalho, variando os materiais produzidos e temperatura

	Materiais				Temperatura (°C)				
	PPO	B7	BA1-7	BA2-7	BA4-7	25	35	45	55
PPO									
r^2	0,9915	0,9716	0,9562	0,9768	0,9716	0,9455	0,9625	0,9717	
k_1	0,9734	0,6550	0,6075	1,1799	0,6550	0,7725	0,8742	1,1438	
q_e	123,55	301,54	256,27	177,41	301,54	270,82	263,29	224,49	
PSO									
r^2	0,9678	0,9241	0,9039	0,9197	0,9241	0,8716	0,9000	0,9200	
k_2	0,0110	0,0025	0,00259	0,0098	0,0025	0,0040	0,0049	0,0090	
q_e	134,85	342,76	294,46	191,09	342,76	293,45	282,37	233,37	
Avrami									
r^2	0,9916	0,9945	0,9955	0,9899	0,9945	0,9902	0,9905	0,9758	
k_a	0,9727	0,6520	0,6064	1,1610	0,6520	1,20	1,0951	1,3530	
n	1,01	1,54	1,81	1,40	1,54	1,14	1,30	1,10	
q_e	123,48	296	250,45	176,14	296	268,37	260,58	224,23	

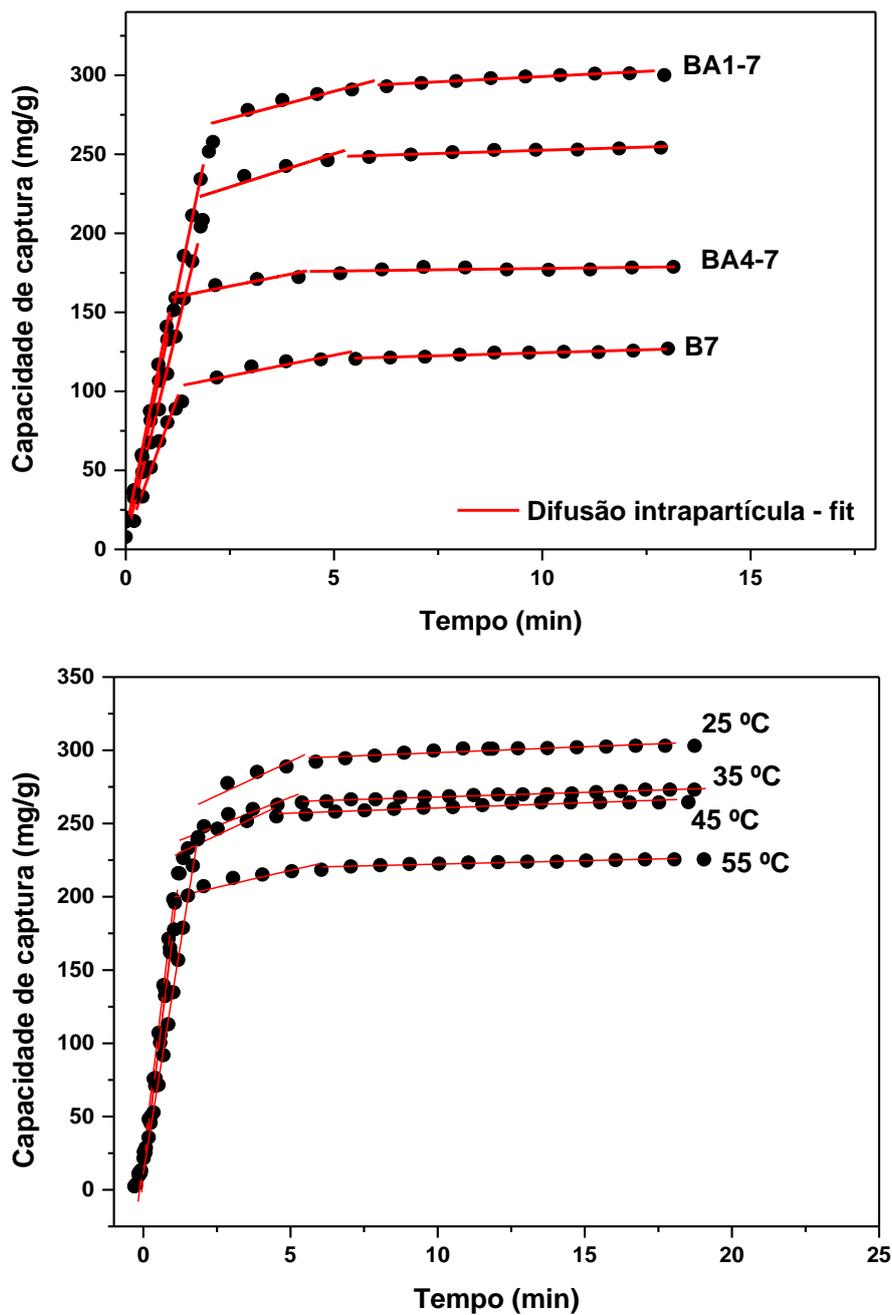


Figura 20. Linearizações de diferentes regiões nas curvas de adsorção com o modelo de difusão intrapartícula (a) diferentes carvões a 25°C (b) Diferentes temperaturas para o carvão ativado BA1-7

Tabela 12. Parâmetros obtidos a partir do ajuste com o modelo de difusão intrapartícula variando os materiais de adsorção, a 25 °C.

Amostras		Região 1	Região 2	Região 3
B7	Ki (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	143,3	10,49	1,52
	C	7,02	96,63	116,81
	r ²	0,9791	0,8040	0,9339
BA1_7	Ki (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	223,03	13,75	2,70
	C	7,40	255,43	285,77
	r ²	0,9993	0,8359	0,9290
BA2_7	Ki (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	216,90	16,78	1,60
	C	6,33	208,30	244,39
	r ²	0,9956	0,7656	0,8991
BA4_7	Ki (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	265,90	10,44	0,26
	C	10,77	153,49	176,20
	r ²	0,9978	0,7651	0,4480

Tabela 13. Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula variando a temperatura de adsorção, com o material BA1-7.

		Região 01	R2	R3
25 °C	ki (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	223,03	13,75	2,70
	C	7,40	255,43	285,77
	r ²	0,9993	0,8359	0,9290
35 °C	ki (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	339,64	15,59	1,26
	C	8,26	228,91	261,82
	r ²	0,9918	0,7657	0,9747
45 °C	ki (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	338,50	19,10	1,41
	C	22,26	218,10	253,57
	r ²	0,9915	0,7553	0,8923
55 °C	ki (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	316,29	9,23	0,94
	C	15,11	194,89	217,54
	r ²	0,9941	0,7232	0,9204

As curvas de adsorção apresentam diferentes regiões que podem ser linearizadas pelo modelo de difusão intrapartícula. De acordo com estudos anteriores, é possível ter três regiões linearizadas (Região 1, Região 2 e Região 3), como mostra a Figura 20. Nesse estudo, na região 1 ocorre a adsorção do diclorometano na superfície externa do adsorvente; na região 2 ocorre a difusão das moléculas do diclorometano nas estruturas porosas dos materiais, além de possíveis adsorções externas e na região 3, a etapa de equilíbrio, etapa onde ocorre preenchimento de quase todos os sítios adsorptivos nas estruturas porosas e região externa no adsorvente. (ŞENGİL, İ et al., 2009, DE ANDRADE et al., 2021). Os resultados obtidos nesse estudo a partir das linearizações feitas (Região 1, Região 2 e Região 3) estão dispostos nas tabelas 12 e 13. As adsorções em todos os materiais e em diferentes temperaturas apresentaram decréscimo nos valores de K, respectivamente $K_1 > K_2 > K_3$. Como R3 é uma

rápida etapa de equilíbrio de adsorção, não pode ser determinante da taxa global processo de adsorção (MOHAN et al., 2001), entre R1 e R2, é observado $K_1 > K_2$, logo R2 é a etapa determinante da taxa global do processo de adsorção. Além disso, as linearizações R1 não passaram pela origem do gráfico (Figura 20), ou seja, $C \neq 0$, indicando que no processo de adsorção existe a influência da adsorção externa, apesar de não ser a etapa determinante.

5.5. INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA NA ADSORÇÃO

Os estudos de captura de VOCs foram realizados inicialmente sob o gás de arraste nitrogênio. Em um segundo momento o nitrogênio foi substituído pelo ar sintético seco e ar sintético com umidade relativa de 70% com o intuito de aproximar os estudos de uma atmosfera de aplicação. Os valores obtidos nas variações feitas estão dispostos na Figura 21.

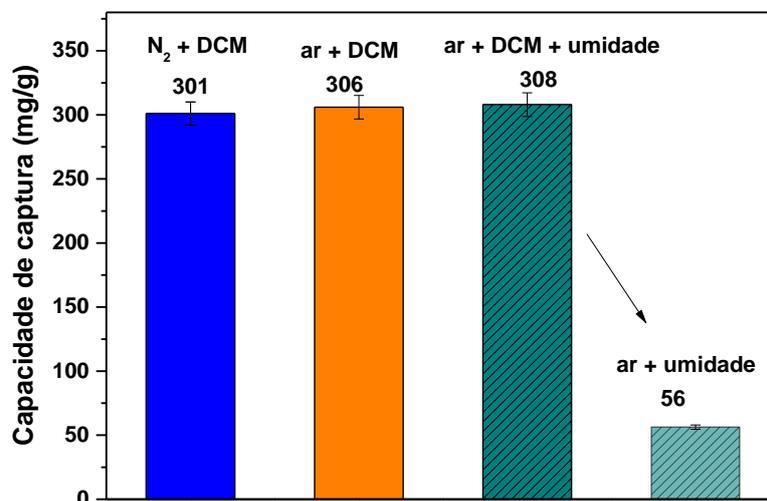


Figura 21. Valores obtidos de capacidade de adsorção variando os gases da atmosfera a 25°C, carvão BA1-7.

Observa-se que em atmosfera de ar sintético, tem-se um leve ganho no valor adsorvido, de 301 mg g⁻¹ para 306 mg g⁻¹, quando comparado com o nitrogênio, apesar desse acréscimo estar dentro do erro experimental obtido, isso também pode ser associado à presença das moléculas de oxigênio presentes no ar sintético que podem estar coadsorvendo com as moléculas de

diclorometano na superfície do adsorvente. A fim de aproximar a condição de adsorção a uma condição real e visando uma aplicação ambiental, com o ar sintético como gás de arraste, foi inserido vapor de água no sistema para uma umidade relativa de 70%, condição observada em vários ambientes. O experimento utilizando ar sintético com o vapor d'água apresentou uma capacidade de captura de 56 mg g^{-1} , Figura 21, indicando que o carvão apresenta uma pequena quantidade de sítios de adsorção interagindo com as moléculas de água. A capacidade de captura em ar sintético com a umidade mostrou um valor 308 mg g^{-1} dentro do erro experimental do valor obtido para o sistema sem umidade (306 mg g^{-1}). Essa observação sugere uma competição na superfície do adsorvente pelos mesmos sítios de adsorção entre o diclorometano e as moléculas de água, visto que a água é uma molécula polar e pode formar interações tão intensas quanto o diclorometano na superfície do carvão. Diante da possibilidade de competição com as moléculas de água da umidade, como não foi possível determinar a extensão da competição entre o diclorometano e água, pode-se inferir que a capacidade de captura de diclorometano em ar sintético com 70% de umidade está entre 252 mg/g ($308 \text{ mg/g} - 56 \text{ mg/g}$) e 308 mg/g . Apesar do decréscimo na presença de umidade, similar a outros estudos presentes na literatura (LIU, H. et al., 2021; ÁGUEDA, V. I. et al., 2011), a capacidade de adsorção de diclorometano obtida neste trabalho é maior que outros valores presentes na literatura, como (LIU, S. et al., 2022), que obteve capacidade de adsorção de diclorometano sobre carvão ativado de apenas 171 mg g^{-1} em atmosfera de nitrogênio.

5.6. REUTILIZAÇÃO EM CONDIÇÕES AMBIENTAIS DE ADSORÇÃO

Para avaliar o potencial de reutilização do material em condições ambientais reais de adsorção, foram feitos dez ciclos de adsorção e dessorção de diclorometano sobre o carvão BA1-7 a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ com umidade relativa de 70%. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 22.

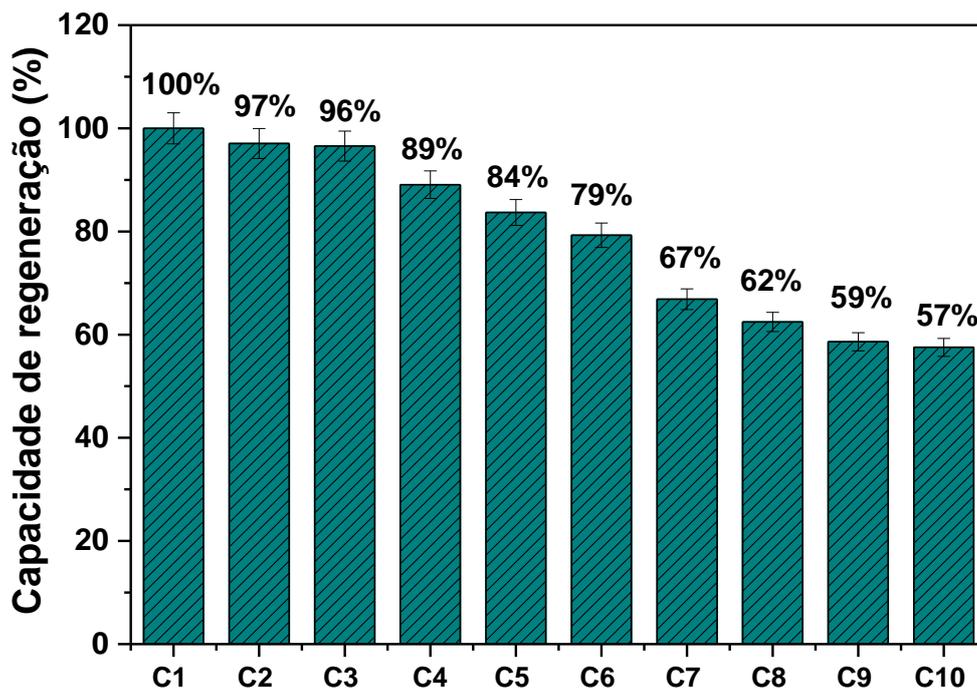


Figura 22. Ciclos de adsorção e dessorção de diclorometano sobre o carvão BA1-7 a 30°C em umidade relativa de 70%

O reuso do material mostra que no quinto ciclo sua capacidade adsortiva permaneceu superior a 80%. Após o sexto ciclo é possível verificar que a capacidade de adsorção tende a estabilidade, mantendo a capacidade de captura em adsorver vapores de diclorometano em torno de 58%. Vale destacar que o potencial adsortivo foi mantido, apesar da redução, com a interferência da umidade relativa, que é uma característica inerente aos ambientes, os quais esses materiais podem ser aplicados para a remoção de diclorometano.

6. CONCLUSÕES

A partir da caracterização da biomassa, observou-se que ela tem potencial para a produção de carvão ativado, diante do seu teor de carbono fixo de aproximadamente 40%, superior a biomassas que são utilizadas na literatura para a produção de carvão. A *Eichornia crassipes* tem um teor de cinzas de aproximadamente 16%, um valor superior ao esperado para plantas, mas isso é explicado pelo poder de fitorremediação da erva daninha, que é justificado pela variabilidade de metais detectados nas estruturas da biomassa.

A termogravimetria foi uma boa aliada já na etapa de caracterização da biomassa, pois possibilitou a quantificação de carbono fixo (39,87%), material volátil (68,74%) e cinzas (15,33%) a partir de uma metodologia moderna e padronizada, que se mostrou mais confiável em relação às metodologias já conhecidas. Os macrocomponentes também foram quantificados com o uso da termogravimetria e cálculos matemáticos indicando teor de hemicelulose de 58,11%, celulose de 22,41% e lignina de 19,48%. A técnica também foi aplicada para a caracterização dos carvões ativados, no cálculo do teor de de carbono fixo (46 - 70%) e cinzas (29 - 54%).

A diferença de proporção de agente ativante não promoveu alterações significativas nos grupos funcionais na superfície dos carvões ativados produzidos, de acordo com os espectros de infravermelho. O aumento dessa proporção promove uma queda na área superficial dos carvões ativados produzidos pela baronesa, uma redução de $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $662 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área superficial de microporos, com o aumento da proporção de 1:1 \rightarrow 1:2,5 \rightarrow 1:4. Isso pode ser relacionado ao impedimento de desenvolvimento dos poros diante do elevado teor de inorgânicos, que estão numa faixa de 29 a 54%, contituídos de óxidos, como de cálcio, potássio, ferro, magnésio.

Os materiais ativados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ foram capazes de adsorver vapor de diclorometano apresentando valores de 124 a 301 mg g^{-1} . As capacidades adsortivas dos materiais foram associadas a propriedades texturais dos materiais, com melhores correlações a área superficial B.ET., área superficial de microporos e volume de microporos $< 2\text{nm}$. O material BA1-7 foi capaz de adsorver diclorometano em temperaturas mais elevadas, até $55 \text{ }^\circ\text{C}$ com redução apenas de

18% da sua capacidade adsorptiva e em concentrações mais elevadas, a adsorção é mais rápida. O BA1-7 também foi capaz de adsorver outros VOCs além do diclorometano, com valores entre 95 e 301 mg g⁻¹, com diferenças atribuídas aos momentos de dipolo dos adsorvatos.

A adsorção de diclorometano sobre os adsorventes deste trabalho foi observada como majoritariamente uma fisissorção, diante do decréscimo da capacidade de captura com o aumento da temperatura e melhor ajuste com o modelo de pseudo-primeira ordem ($r^2 = 0,9562 - 0,9915$). Apesar de indícios sobre o processo ser fisissorptivo, o bom ajuste com o modelo de Avrami (0,9899 – 0,9955) e o n de Avrami entre 1 e 2 indicam que a adsorção de diclorometano sobre os carvões pode ser uma contribuição de interações quimissorptivas, ainda necessitando de outros estudos para evidenciar a existência/extensão de sua contribuição. As multilinearidades observadas nos ajustes com o modelo de difusão intrapartícula indicam que a etapa determinante da taxa de adsorção é a difusão interna das moléculas, tendo então mais um indício que o mecanismo mais abundante é a fisissorção.

O carvão BA1-7 é capaz de adsorver diclorometano numa atmosfera com umidade de 70%, logo podem ser utilizados em projetos para aplicação real em larga escala para o abatimento de diclorometano em ambientes internos e externos. Este também pode ser reutilizado na adsorção de diclorometano, após sucessivos processos de dessorção com redução de capacidade de captura de 16% no quinto reuso e 43% no décimo reuso.

7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- (a) Testes de ciclos de adsorção e dessorção em atmosfera de ar sintético, DCM e umidade;
- (b) Testes de ângulo de contato para entender melhor a hidrofobicidade dos carvões;
- (c) Dessorção em diferentes temperaturas em atmosfera de ar sintético, DCM e umidade a fim de verificar uma relação entre a quantidade de água adsorvida e DCM com seus pontos de ebulição;

8. PRODUÇÕES ACADÊMICAS

I- Publicações em anais de congresso:

Captura de VOCS sobre xerogéis de carbono sustentáveis.

Encontro de Catálise do Norte, Nordeste e Centro Oeste, Belém-PA, 2018.

Captura de VOC por criogéis de carbono produzido por biomassa (*EICHORNIA CRASSIPES*).

Encontro de Química da Bahia, Feira de Santana – BA, 2018.

The use of carbon from Eichhornia crassipes biomass in the production of Pt based catalytic materials.

Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Ribeirão Preto – SP, 2019.

Comparative studies of Pt-Pd electrodeposits supported on different carbonaceous materials: Effect on the electrochemically active surface area (ECSA) and catalytic application.

Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Ribeirão Preto – SP, 2019.

Captura de compostos orgânico voláteis sobre biochar ativado.

20º Congresso Brasileiro de Catálise, São Paulo – SP, 2019

Captura de compostos orgânicos voláteis por carvão ativado utilizando termogravimetria.

XII Congresso Brasileiro De Análise Térmica e Calorimetria & V Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, Virtual, 2021.

II- Apresentação em congressos:

Captura de VOC por criogéis de carbono produzido por biomassa (*EICHORNIA CRASSIPES*).

Encontro de Química da Bahia, Feira de Santana – BA, 2018.

Produção de xerogéis de carbono utilizando biomassa residual.

Congresso UFBA, Salvador – BA, 2018

Captura de compostos orgânico voláteis sobre biochar ativado.

20º Congresso Brasileiro de Catálise, São Paulo – SP, 2019

Captura de compostos orgânicos voláteis por carvão ativado utilizando termogravimetria.

XII Congresso Brasileiro De Análise Térmica e Calorimetria & V Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, Virtual, 2021.

9. REFERÊNCIAS

ANISUZZAMAN, S. M. et al. Preparation and characterization of activated carbon from *Typha orientalis* leaves. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 9-21, 2015.

AGUNBIADE, F. O.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O. Phytoremediation potential of *Eichornia crassipes* in metal-contaminated coastal water. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 19, p. 4521-4526, 2009.

ÁGUEDA, V. I. et al. Effect of channel geometry, degree of activation, relative humidity and temperature on the performance of binderless activated carbon monoliths in the removal of dichloromethane from air. **Separation and purification technology**, v. 78, n. 2, p. 154-163, 2011.

AGUAYO-VILLARREAL, I. A. et al. Importance of iron oxides on the carbons surface vs the specific surface for VOC's adsorption. **Ecological engineering**, v. 106, p. 400-408, 2017.

AN, Y. et al. Performance evaluation of activated carbon with different pore sizes and functional groups for VOC adsorption by molecular simulation. **Chemosphere**, v. 227, p. 9-16, 2019.

ATKINSON, R.; AREY, J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. **Chemical reviews**, v. 103, n. 12, p. 4605-4638, 2003.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I General theory. **The Journal of chemical physics**, v. 7, n. 12, p. 1103-1112, 1939.

BALASUBRAMANIAN, D. et al. Water hyacinth [*Eichornia crassipes* (Mart.) Solms.] engineered soil nutrient availability in a low-land rain-fed rice farming system of north-east India. **Ecological engineering**, v. 58, p. 3-12, 2013.

BANO, S.; PILLAI, S. Green synthesis of calcium oxide nanoparticles at different calcination temperatures. **World Journal of Science, Technology and Sustainable Development**, 2020.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. CRC press, 2005.

BARRETT, S. C. H.; FORNO, I. W. Style morph distribution in new world populations of *Eichornia crassipes* (Mart.) Solms-Laubach (water hyacinth). **Aquatic Botany**, v. 13, p. 299-306, 1982.

BAUR, G. B.; YURANOV, I.; KIWI-MINSKER, L. Activated carbon fibers modified by metal oxide as effective structured adsorbents for acetaldehyde. **Catalysis Today**, v. 249, p. 252-258, 2015.

BELAISSAOUI, B., MOULLEC, Y. L., Favre, E. (2016). Energy efficiency of a hybrid membrane/condensation process for VOC (Volatile Organic Compounds) recovery from air: A generic approach. **Energy**, 291-302.

BLOMMAERTS, N. et al. Ultrafast screening of commercial sorbent materials for VOC adsorption using real-time FTIR spectroscopy. **Separation and Purification Technology**, v. 207, p. 284-290, 2018.

BUDIYANTO, M. A. et al. Adsorption isotherms of natural gas on activated carbons from banana peel waste and water hyacinth. In: **2017 3rd International Conference on Power Generation Systems and Renewable Energy Technologies (PGSRET)**. IEEE, 2017. p. 9-15.

BRASIL. **Ministério do Trabalho e Emprego**. Norma Regulamentadora, nº. 15 – ANEXO 4. Acesso em: 17/03/2024

BRUCH, L. W., M. W. COLE, E. ZAREMBA.; "Physical Adsorption: Forces and Phenomena, The International Series of Monographs on Chemistry, eds., 1997).

CHEN, Y.; LIN, G.; CHEN, S. Preparation of a solid amine microspherical adsorbent with high CO₂ adsorption capacity. **Langmuir**, v. 36, n. 26, p. 7715-7723, 2020.

CHEN, L. et al. High cadmium adsorption on nanoscale zero-valent iron coated Eichhornia crassipes biochar. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 589-594, 2019.

CHENG, Z. et al. Novel biosorbents synthesized from fungal and bacterial biomass and their applications in the adsorption of volatile organic compounds. **Bioresource technology**, v. 300, p. 122705, 2020.

COATES, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. **Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation**, 2006.

CORREIA, L. B., et al. CO₂ capture on activated carbons derived from mango fruit (*Mangifera indica* L.) seed shells. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2018, 131.1: 579-586.

DE ANDRADE, R. C. et al. Activated carbon microspheres derived from hydrothermally treated mango seed shells for acetone vapor removal. **Carbon Letters**, v. 31, p. 779-793, 2021.

DEITZ, V. R. Bibliography of Solid Adsorbents: An Annotative Bibliographical Survey of the Scientific Literature on Bone Char, Activated Carbons, and Other Technical Solid Adsorbents, for the Years 1900 to 1942 Inclusive. 1944.

DENG, L. et al. Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 184-191, 2017.

DING, Y. et al. Synthesis and CO₂ adsorption kinetics of Aluminum Fumarate MOFs pellet with high recovery. **Energy**, v. 263, p. 125723, 2023.

Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products and amending Directive 1999/13/EC
Official Journal L 143 , 30/04/2004 P. 0087 – 0096

FIGUEIREDO, J. L. Functionalization of porous carbons for catalytic applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 33, p. 9351-9364, 2013.

FITO, J.; TIBEBU, S.; NKAMBULE, T. TI. Optimization of Cr (VI) removal from aqueous solution with activated carbon derived from Eichhornia crassipes under response surface methodology. **BMC chemistry**, v. 17, n. 1, p. 4, 2023.

FIUZA JR, R. A. et al. Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO₂ adsorption. **Journal of environmental management**, v. 161, p. 198-205, 2015.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

FERNANDO CARRENO-SAYAGO, U. Development of a sustainable system of phytoremediation and bioethanol with E. crassipes. **Tecnologia y Ciencias Del Agua**, v. 12, n. 4, p. 269-292, 2021.

GAO, L. et al. Preparation of a novel zeolite Y-stainless-steel wire mesh honeycomb for VOC capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 328, p. 111438, 2021.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. et al. Preparation of activated carbon from water hyacinth stems by chemical activation with K₂CO₃ and its performance as adsorbent of sodium naproxen. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, p. e13366, 2019.

HASSAN, N. et al. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles via zeolitic imidazolate framework-8 and its application for removal of dyes. **Journal of Molecular Structure**, p. 128029, 2020.

HARRISON, R. M. & HESTER, R. E. Volatile organic compounds in the atmosphere. Bath, **The Royal Society of Chemistry**, 1995, 140p.

HO, YS.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process safety and environmental protection**, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.

Ho YS, MCKAY G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*

HODZIC, A. et al. Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation. **Atmospheric Chemistry & Physics**, v. 10, n. 12, 2010.

HSU, SC; LU, C. Adsorption kinetic, thermodynamic, and desorption studies of isopropyl alcohol vapor by oxidized single-walled carbon nanotubes. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 59, n. 8, p. 990-997, 2009.

Hunter, P., & Oyama, S. T. Control of Volatile Organic Compound Emissions: **Conventional and Emerging Technologies**. Nova York: N.Y., 2000.

ISRAELACHVILI, J. N.; Intermolecular and Surfaces Forces. 3^a Ed. **Elsevier Inc**, 2011. Califórnia, USA, Pág 412-452.

JAFARI, S. et al. Adsorptive removal of toluene and carbon tetrachloride from gas phase using Zeolitic Imidazolate Framework-8: Effects of synthesis method, particle size, and pretreatment of the adsorbent. **Microporous and mesoporous materials**, v. 268, p. 58-68, 2018

JOB, N. et al. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. **Carbon**, v. 43, n. 12, p. 2481-2494, 2005.

JIANG, D. et al. Removal and recovery of phosphate from water by Mg-laden biochar: Batch and column studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 558, p. 429-437, 2018.

KAR, B. et al. Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation. **Minerals Engineering**, v. 49, p. 1-6, 2013.

KIT, L. C. et al. Refining micropore capacity of activated carbon derived from coconut shell via deashing post-treatment. **BioResources**, v. 15, n. 4, p. 7749-7769, 2020.

KHAN, A. et al. The potential of biochar as sorptive media for removal of hazardous benzene in air. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 1576-1585, 2019.

LAGERGREN, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. K. Sven. Vetenskapsakad. Hand. Handligar, 1-39.

LE-MINH, N. et al. Factors affecting the adsorption of gaseous environmental odors by activated carbon: A critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 4, p. 341-375, 2018.

LI, J. et al. Design and Synthesis of a Water-Resistant Mesoporous Silica Gel for the VOC Adsorption–Desorption Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 62, n. 48, p. 20833-20843, 2023.

LI, Y. et al. Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: towards practical applications. **Energy Storage Materials**, v. 5, p. 191-197, 2016.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1758-1767, 2005.

LIU, H. et al. Mechanistic insights into and modeling the effects of relative humidity on low-concentration VOCs adsorption on hyper-cross-linked polymeric resin by inverse gas chromatography. **Journal of hazardous materials**, v. 418, p. 126335, 2021.

LIU, S. et al. Efficient dichloromethane and toluene removal via lignin derived oxygen and nitrogen-containing activated carbons with well-developed micro-mesopore structure. **Diamond and Related Materials**, v. 124, p. 108922, 2022.

LIU, Y. et al. Isobutane adsorption with carrier gas recirculation at different relative humidities using activated carbon fiber cloth and electrothermal regeneration. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 1011-1019, 2019.

LIU, Y.; YU, Xi. Carbon dioxide adsorption properties and adsorption/desorption kinetics of amine-functionalized KIT-6. **Applied energy**, v. 211, p. 1080-1088, 2018.

LUENGAS, A. et al. A review of indoor air treatment technologies. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 14, p. 499-522, 2015.

MANAP, N. R. A. et al. Adsorption isotherm and kinetic study of gas-solid system of formaldehyde on oil palm mesocarp bio-char: pyrolysis effect. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 1, p. 970-983, 2018.

Malakar, S., Saha, P. D., Baskaran, D., & Rajamanickam, R. (2017). Comparative study of biofiltration process for treatment of VOCs emission from petroleum refinery wastewater—A review. **Environmental Technology & Innovation**, 441-461

MASEL, R. I.; Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Vol. 3. **John Wiley & Sons**, 1996.

MATSUGUCHI, M.; UNO, T. Molecular imprinting strategy for solvent molecules and its application for QCM-based VOC vapor sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 113, n. 1, p. 94-99, 2006.

MEKKI, A.; BOUKOUSSA, B. Structural, textural and toluene adsorption properties of microporous–mesoporous zeolite omega synthesized by different methods. **Journal of materials science**, v. 54, n. 11, p. 8096-8107, 2019.

MISTA, W.; KACPRZYK, R. Decomposition of toluene using non-thermal plasma reactor at room temperature. *Catalysis Today*, v. 137, n. 2-4, p. 345-349, 2008.

MIRZAI, M.; TALEBIZADEH, A. R.; HASHEMIPOUR, H. Mathematical modeling and experimental study of VOC adsorption by Pistachio shell–based activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 3737-3747, 2021.

MOHAN, D. et al. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 177, n. 2-3, p. 169-181, 2001

MONOD, A. et al. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 1, p. 135-149, 2001.

NERIS, J. B. et al. Evaluation of single and tri-element adsorption of Pb²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions in aqueous solution on modified water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) fibers. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102885, 2019.

NIEN, K. C.; CHANG, F. T.; CHANG, M. B. Adsorption of mesitylene via mesoporous adsorbents. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 67, n. 12, p. 1319-1327, 2017.

NOR, N. M. et al. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 658-666, 2013.

OJALA, S. et al. Catalysis in VOC abatement. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 16-18, p. 1224, 2011.

OUSMANE, M. et al. Supported Au catalysts for low-temperature abatement of propene and toluene, as model VOCs: Support effect. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 629-637, 2011.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of colloid and interface science**, v. 276, n. 1, p. 39-46, 2004.

PARK, J. et al. Activated carbon from biochar: influence of its physicochemical properties on the sorption characteristics of phenanthrene. **Bioresource technology**, v. 149, p. 383-389, 2013.

PATEL, S. Threats, management and envisaged utilizations of aquatic weed *Eichhornia crassipes*: an overview. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 11, p. 249-259, 2012.

POLING, B. E. et al. **The properties of gases and liquids**. New York: McGraw-hill, 2001.

QIAO, W. et al. Preparation of an activated carbon artifact: oxidative modification of coconut shell-based carbon to improve the strength. **Carbon**, v. 40, n. 3, p. 351-358, 2002.

RAGANATI, F. et al. Kinetic study and breakthrough analysis of the hybrid physical/chemical CO₂ adsorption/desorption behavior of a magnetite-based sorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 526-535, 2019

RAMIREZ-GUTIERREZ, C. F. et al. Study and identification of contaminant phases in commercial activated carbons. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 103636, 2020.

RAS-MALLORQUÍ, M. R.; MARCÉ-RECASENS, R. M.; BORRULLBALLARÍN, F. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry. **Talanta**, v. 72, n. 3, p. 941-950, 2007.

ROUQUEROL, J. et al. Characterization of porous solids III. **Characterization of Porous Solids III**, v. 87, p. 31, 1994.

ROUQUEROL, J. et al. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. Academic press, 2013.

SALIM, S. et al. Development of activated carbon from Eichhornia Crassipes via chemical activation and its application to remove a synthetic dye. **Biointerface Res. Appl. Chem**, v. 9, p. 4394-4400, 2019.

ŞENGİL, İ. A.; ÖZACAR, M.; TÜRKMENLER, H. Kinetic and isotherm studies of Cu (II) biosorption onto valonia tannin resin. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 1046-1052, 2009.

SEIDA, Y.; SUZUKI, T. Adsorption properties of stearyl acrylate gel for VOC observed by QCM-A. In: **Macromolecular Symposia**. 2017. p. 132-139.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. **John Wiley & Sons**, 2016.

SI, P. et al. Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures. **Analytica chimica acta**, v. 597, n. 2, p. 223-230, 2007.

SIGOT, L.; DUCOM, G.; GERMAIN, P. Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) on silica gel (SG): retention mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 213, p. 118-124, 2015.

SILLMAN, S. Tropospheric ozone and photochemical smog. **Environmental geochemistry**, v. 9, p. 407-31, 2003.

SILVA, P. et al. Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 19, p. 6774-6803, 2015.

SHANAB, S. MM et al. Allelopathic effects of water hyacinth [Eichhornia crassipes]. **PloS one**, v. 5, n. 10, p. e13200, 2010.

SHEN, Y.; ZHANG, N.; FU, Y. Synthesis of high-performance hierarchically porous carbons from rice husk for sorption of phenol in the gas phase. **Journal of environmental management**, v. 241, p. 53-58, 2019.

SO, P. B. et al. MOF@ PVA beads for dynamic and low concentration VOC capture. **Materials Advances**, v. 3, n. 16, p. 6458-6465, 2022.

SONG, W. et al. VOC adsorption in circulating gas fluidized bed. **Adsorption**, v. 11, p. 853-858, 2005

SUN, X. et al. Synthesis and adsorption performance of MIL-101 (Cr)/graphite oxide composites with high capacities of n-hexane. **Chemical engineering journal**, v. 239, p. 226-232, 2014.

SUI, H. et al. Application of silica gel in removing high concentrations toluene vapor by adsorption and desorption process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 218-224, 2017.

TAHRIRI, M. et al. Graphene and its derivatives: Opportunities and challenges in dentistry. **Materials Science and Engineering: C**, v. 102, p. 171-185, 2019.

TANG, L. et al. (2016). Adsorption of acetone and isopropanol on organic acid modified activated carbonns. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2045-2051.

TENG, Hsisheng; HSU, Li-Yeh. High-porosity carbons prepared from bituminous coal with potassium hydroxide activation. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 38, n. 8, p. 2947-2953, 1999.

TÉLLEZ, T. R. et al. The water hyacinth, *Eichhornia crassipes*: an invasive plant in the Guadiana River Basin (Spain). **Aquatic Invasions**, v. 3, n. 1, p. 42-53, 2008.

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

TSAI, W-T. et al. Porous and adsorption properties of activated carbon prepared from cocoa pod husk by chemical activation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 10, p. 35-43, 2020.

ULLATTIL, S. G. et al. Self-Doped ZnO Microrods □ High Temperature Stable Oxygen Deficient Platforms for Solar Photocatalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 22, p. 6413-6421, 2016.

VASHIST, S. K. et al. Advances in carbon nanotube based electrochemical sensors for bioanalytical applications. **Biotechnology advances**, v. 29, n. 2, p. 169-188, 2011.

VECER, M.; SPITOVA, B.; KOUTNIK, I. Determination of specific surface of activated mesocarbons by sorption of organic vapors. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 121, p. 429-436, 2015.

VERMA, C. J. et al. Polyaniline stabilized activated carbon from *Eichhornia Crassipes*: Potential charge storage material from bio-waste. **Renewable Energy**, v. 162, p. 2285-2296, 2020.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous materials**, v. 390, p. 122156, 2020.

WEI, XN; LI, TT. Wooden Activated Carbon Production for Dioxin Removal via a Two-Step Process of Carbonization Coupled with Steam Activation from Biomass Wastes. **ACS omega**, v. 6, n. 8, p. 5607-5618, 2021.

WEBER, W. J., & MORIS, J. C. (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, 31-60.

WORKU, Z. et al. Adsorption of chromium from electroplating wastewater using activated carbon developed from water hyacinth. **BMC chemistry**, v. 17, n. 1, p. 85, 2023.

XIAN, S. et al. Competitive adsorption of water vapor with VOCs dichloroethane, ethyl acetate and benzene on MIL-101 (Cr) in humid atmosphere. **Rsc Advances**, v. 5, n. 3, p. 1827-1834, 2015.

XIANG, W. et al. Enhanced adsorption performance and governing mechanisms of ball-milled biochar for the removal of volatile organic compounds (VOCs). **Chemical Engineering Journal**, v. 385, p. 123842, 2020.

XU, R. et al. **Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure**. John Wiley & Sons, 2009.

YANG, X. et al. Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure. **Journal of Environmental Sciences**, v. 67, p. 104-114, 2018.

YANG, P. et al. Synthesis conditions of porous clay heterostructure (PCH) optimized for volatile organic compounds (VOC) adsorption. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 36, p. 1806-1813, 2019.

YANG, S. et al. Enhancement of formaldehyde removal by activated carbon fiber via in situ growth of carbon nanotubes. **Building and Environment**, v. 126, p. 27-33, 2017.

YANG, P. et al. Synthesis conditions of porous clay heterostructure (PCH) optimized for volatile organic compounds (VOC) adsorption. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 36, p. 1806-1813, 2019.

YIN, F. et al. Synthesis of nitrogen-rich hollow microspheres for CO₂ adsorption. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 5, p. 3805-3816, 2019.

Yu, X. et al. Insight into the significant roles of microstructures and functional groups on carbonaceous surfaces for acetone adsorption. **RSC Advances**, 21541-51550, 2018.

Yue, Z. et al. Activated carbon fibers from melt blown isotropic pitch fiber webs for vapor phase adsorption of volatile organic compounds. **Chemical Engineering Journal**, 183-190, 2017.

YOUSEFI, T. et al. Synthesis of iron oxide nanoparticles at low bath temperature: Characterization and energy storage studies. **Materials science in semiconductor processing**, v. 16, n. 6, p. 1837-1841, 2013

Zhang, X. et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 102-123, 2017.

Zhang, X. et al. Biochar for volatile organic compound (VOC) removal: Sorption performance and governing mechanisms. **Bioresource Technology**, 606-614., 2017

ZHAO, X. et al. Adsorption behavior of chloroform, carbon disulfide, and acetone on coconut shell-derived carbon: experimental investigation, simulation, and model study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 31219-31229, 2018.

Zhu, L. et al. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods. **Journal of Hazardous Materials**, 2020.

ZHAO, YT et al. Evaluation of the adsorption and desorption properties of zeolitic imidazolate framework-7 for volatile organic compounds through thermal desorption-gas chromatography. **Analytical methods**, v. 10, n. 40, p. 4894-4901, 2018.

ZHENG, Y. et al. Ultrahigh adsorption capacities of carbon tetrachloride on MIL-101 and MIL-101/graphene oxide composites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 263, p. 71-76, 2018.

APÊNDICE A

Tabela A. Propriedades texturais dos materiais ativados a 500 °C

Biochar	AS _{DA} (m ² .g ⁻¹)	AS _{BET} (m ² .g ⁻¹)	VT (cm ³ .g ⁻¹)	^d Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)			
				VSmic (0,85-1,0 nm)	Vmic1 (1.0 - 2 nm)	Vtotal nm	Vmeso (2-50 nm)
BA1_5	481,06	362,26	0,2171	0,015576	0,02242	0,0379	0,05564
BA2_5	422,82	334,80	0,3076	0,09212	0,03194	0,1240	0,163521
BA4_5	421,16	333,07	0,2929	0,106321	0,01728	0,1236	0,144506

a AS_{DA}, área superficial de microporos calculada por pelo método DA.

b AL_{NLDFT}, área superficial calculada pelo método NLDFT utilizando o modelo de poros em fenda.

c AS_{BET}, área superficial calculada pela equação de B.E.T. na pressão P/P₀ = 0,05-0,2.

d VT, volume total poros estimados pela quantidade adsorvida na pressão P/P₀ = 0,99.

e Distribuição de volume de poros calculada pelo método NLDFT utilizando o modelo de poros em fenda.

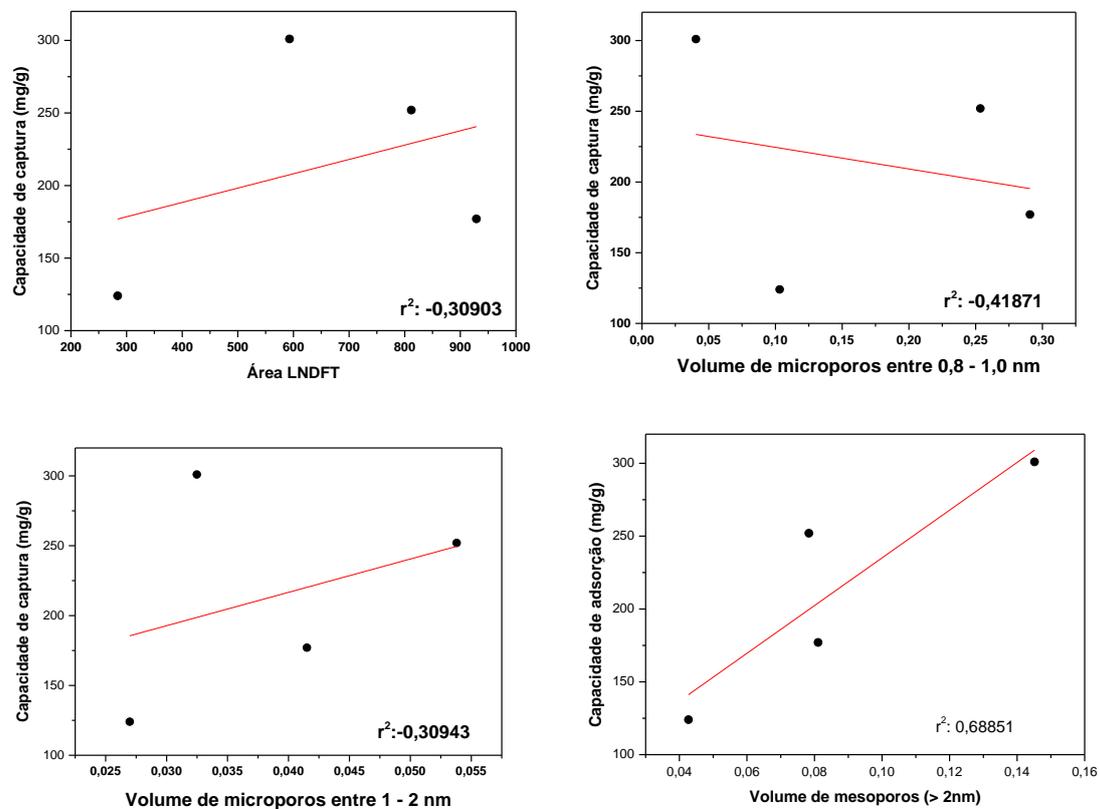


Figura A. Relação entre a capacidade de captura de diclorometano com outras propriedades texturais da Tabela 9, a 25 °C.