

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PRODUÇÃO DE ESTRUTURAS CARBONÁCEAS
SUSTENTÁVEIS E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs)**

JOSÉ LUIZ CUNHA CORDEIRO

SALVADOR - BAHIA

2022

José Luiz Cunha Cordeiro

**PRODUÇÃO DE ESTRUTURAS CARBONÁCEAS
SUSTENTÁVEIS E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs)**

Dissertação submetida ao programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Raildo Alves Fiuza Júnior

Coorientadora: Prof. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

SALVADOR - BAHIA

2022

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de
Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

C794 Cordeiro, José Luiz Cunha

Produção de estruturas carbonáceas sustentáveis e sua
aplicação na remoção de compostos orgânicos voláteis (COVs)/
José Luiz Cunha Cordeiro. – Salvador, 2022.

144 f.

Orientador: Prof. Dr. Raildo Alves Fiuza Júnior

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2022.

1. Carvão. 2. Compostos Orgânicos Voláteis. 3. Carbono. I.
Fiuza Júnior, Raildo Alves. II. Universidade Federal da Bahia.
III. Título.

CDU 544.47



TERMO DE APROVAÇÃO

JOSÉ LUIZ CUNHA CORDEIRO

" PRODUÇÃO DE ESTRUTURAS CARBONÁCEAS SUSTENTÁVEIS E SUA
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs)"

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

Prof. Dr. Ráildo Alves Fiuza Junior Ráildo Alves Fiuza Jr
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Heloysa Martins Carvalho Andrade Heloysa M. C. Andrade
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Jaime Soares Boaventura Jaime Soares Boaventura
Doutorado PhD em Chemical Engineering, University of Delaware
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Suzana Modesto de Oliveira Brito Suzana M. O. Brito
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Estadual de Feira de Santana

Salvador, 04 de maio de 2022.

*A minha Vó Wânia (In Memoriam),
que partiu levando a sua luz para
esferas superiores, deixando em mim
as maiores heranças que são o amor,
o perdão e a bondade! Obrigado por
ter existido em minha vida e me
ensinado o que faculdade nenhuma
conseguiria me ensinar.*

Dedicatória

AGRADECIMENTOS

Durante muitas tardes, eu sentei durante a pandemia na janela do meu quarto pensando em desistir, mas hoje chegando ao fim dessa estrada eu vejo que não poderia fazer outra coisa na vida se não a ciência, a ciência que muda vidas e transforma a consciência. Agradecer é uma tarefa nobre, que engrandece a alma e eu jamais chegaria ao fim desse trabalho se não fosse a colaboração de algumas pessoas.

Primeiramente gostaria de agradecer a DEUS, por ter me dado vida, saúde e inteligência para chegar até aqui.

Meus agradecimentos ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento – CNPq, pela concessão e prorrogação da Bolsa de Estudos durante o período de pandemia.

Gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Raildo Fiuza, pela sua paciência na transmissão de conhecimentos, pela sua disponibilidade em me ajudar e orientar sempre que necessário, por ter realizado alguns experimentos durante o período de pandemia e principalmente pela sua amizade.

A Prof. Dra. Heloysa Martins por ter construído o Labcat e por ser uma referência de profissional.

Ao Prof. Dr. Artur Mascarenhas, por todos os conselhos dados, por todo o carinho, por toda paciência e por todo o apoio nos momentos difíceis. Obrigado pela sua amizade.

A Prof. Dra. Fernanda Teixeira (Tsu), por sua amizade e sinceridade e por ter feito os meus dias no Labcat mais alegres e descontraídos.

A Prof. Dra. Suzana Brito, que me acolheu como meu Iniciação Científica no tempo de Universidade Estadual de Feira de Santana, me possibilitando o crescimento científico e me orientando em diversas áreas acadêmicas e da vida. Obrigado por sua amizade.

Quem tem amigos, tem tudo! Meus imensos agradecimentos a Afrânio Corsini (Frango), Lipe Lopes (Abutre) por me permitirem aprender uma nova profissão durante o período de pandemia e por serem amigos que quero levar pro resto da vida e a Elicleide Moreira (Keu), por ser minha irmã de outras vidas e por ser a minha alma gêmea nesta vida.

Aos amigos que fiz no Labcat: Viviane, Viviana, Simone, Darllen, Robson, Rodrigo, Matheus (Lorah) e demais. Em especial, a Rodrigo, por toda sua disponibilidade na hora de me ajudar nos momentos difíceis; e, a Matheus, por todo carinho, amor e respeito que desenvolvemos um pelo outro.

Aos amigos que fiz na UFBA, em especial ao amigo João Henrique, por tanto carinho e amizade desenvolvido em tão pouco tempo; e, a Murilo Bastos, por ser uma referência de ser humano e por muitas vezes confiar mais no meu potencial do que eu mesmo.

A minha avó Heloisa, por ter me recebido em sua casa e me coberto de todo amor e carinho.

Aqueles que não citei, mas que estão guardados para sempre em meu coração, o meu muito obrigado.

*Pequena senhora
Seu Conto tem um fim
Pois seu amor aos céus foi enviado
Ele se transformou em faíscas
Que brilham como as estrelas
E á noite ele sempre estará lá
Para sua senhora olhar
E assim ele nunca morreu
(Autoria própria)*

CORDEIRO, José Luiz Cunha. Produção de estruturas carbonáceas sustentáveis e sua aplicação na remoção de compostos orgânicos voláteis (COVs).144f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2022.

RESUMO

Carvões ativados foram preparados a partir do pseudocaule da bananeira e utilizado na captura de 5 diferentes compostos orgânicos voláteis (COVs), que são o diclorometano, clorofórmio, acetato de etila, hexano e ciclohexano. A biomassa foi primeiramente seca em estufa e passou por um processo de pirólise hidrotérmica, seguida por uma pirólise seca, sendo que os agentes ativantes utilizados foram o KOH ou o ZnCl₂. Os carvões ativados apresentaram altas áreas superficiais (701-1312m²/g), e diferentes distribuições de tamanho de poros. Os estudos de captura de COVs foram realizados em um analisador térmico e capacidades de captura de até 933mg/g para o diclorometano, 775mg/g para o clorofórmio, 480mg/g para o acetato de etila, 414mg/g para o hexano e 376mg/g para o ciclohexano foram alcançadas, sendo que esses valores são superiores aqueles apresentados por alguns estudos da literatura. Maiores capacidades de adsorção foram relacionadas a quantidade de microporos disponíveis, sendo que essa capacidade de captura foi potencializada pelo valor da quantidade de pequenos mesoporos. Como as maiores quantidades adsorvidas foram obtidas para o material ativado com ZnCl₂ em maiores proporções e para a molécula de diclorometano, realizaram-se posteriores estudos com esse adsorvente e esse adsorbato. A variação da isoterma de adsorção mostrou que trata-se de um processo exotérmico e que é regido pela fisissorção, sendo que essa hipótese confirmou-se com o modelo cinético de pseudo primeira ordem, onde esse modelo foi o que mais se ajustou aos estudos. O estudo em diferentes atmosferas mostrou que existe um fenômeno de coadsorção; e, os estudos de umidade relativa mostraram que a capacidade de captura diminui levemente no equilíbrio. O teste de ciclo comprovou que o adsorvente pode ser utilizado em até 10 ciclos de adsorção/dessorção sem perder a sua eficiência de maneira significativa.

Palavras-Chave: Carvões-ativados, Pseudocaule da bananeira, Adsorção, Compostos Orgânicos Voláteis.

CORDEIRO, José Luiz Cunha. Production of sustainable carbonaceous structures and their application in the removal of volatile organic compounds (VOCs). 144pp. Masters Dissertation. (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2022.

ABSTRACT

Activated carbons were prepared from banana pseudostem and used to capture 5 different volatile organic compounds (VOCs), which are dichloromethane, chloroform, ethyl acetate, hexane and cyclohexane. The biomass was first dried in an oven and passed through a process of hydrothermal pyrolysis followed by a dry pyrolysis and the activating agents used were KOH or ZnCl₂. Activated carbons showed high surface areas (701-1312m²/g), and different pore size distributions. VOC capture studies were performed in thermal analyzer and capacity up to 933mg/g for dichloromethane, 775mg/g for chloroform, 480mg/g for ethyl acetate, 414mg/g for hexane and 376mg/g for cyclohexane were reached, and these values are higher than those presented by some studies in the literature. Higher adsorption capacities were related to the amount of available micropores, and this capture capacity was enhanced by the amount of small mesopores. As the highest adsorbed amounts were obtained for the material activated with ZnCl₂ in greater proportions and for the dichloromethane molecule, further studies were carried out with this adsorbent and this adsorbate. The variation of the adsorption isotherm showed that it is an exothermic process and that it is governed by physisorption, and this hypothesis was confirmed with the pseudo first order kinetic model, where this model was the one that most adjusted to the studies. The study in different atmospheres showed that there is a coadsorption phenomenon and the relative humidity studies showed that the capture capacity decreases slightly at equilibrium. The cycle test proved that the adsorbent can be used in up to 10 adsorption/desorption cycles without significantly losing its efficiency.

Keywords: Activated Carbon, Pseudostem of banana, Adsorption, Volatile Organic Compounds.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1: Evolução anual da publicação de trabalhos de divulgação científica conforme escopo deste trabalho.	8
Fig. 2: Meios de divulgação científica aos quais pertencem os trabalhos	8
Fig. 3: Revistas científicas que mais publicaram sobre o tema segundo o escopo.	10
Fig. 4: Áreas temáticas mais recorrentes.....	10
Fig. 5: Tendência temporal das emissões de compostos orgânicos voláteis entre 2011 e 2013.	14
Fig. 6: Emissão de COVs entre 2000 e 2050.....	15
Fig. 7: Concentração de diferentes compostos orgânicos voláteis em capitais ao redor do mundo.	16
Fig. 8: Ilustração de adsorção física em adsorventes porosos.	42
Fig. 9: Passos da Cinética de Adsorção.	45
Fig. 10: Biomassa utilizada nesse estudo: (a) Planta da Bananeira in natura; e, (b) Pseudocaulis após corte da planta.	49
Fig. 11: Sistema utilizado para a captura de COVs em umidade relativa de 70% utilizando análise térmica. 1- Cilindro contendo gás de purga; 2- Válvula do cilindro; 3- Válvula para o saturador; 4- Saturador; 5- Banho Ultratermostatizado; 6- Cilindro contendo gás para gerar vapor da água; 7- Válvula para o saturador; 8- Saturador; 9- Banho Ultratermostatizado; 10- TGA-50H (Shimadzu); e, 11- Computador.....	53
Fig. 12: Parâmetros obtidos no analisador termogravimétrico para o cálculo da capacidade de adsorção dos COVs.	54
Fig. 13: Análise Imediata de acordo com as normas ASTM do Pseudocaulis da Bananeira realizada em triplicata.	59
Fig. 14: Análises termogravimétricas em atmosfera de ar sintético dos materiais produzidos.....	61
Fig. 15: Espectros de Infravermelho dos materiais carvões ativados.	62
Fig. 16: Difractogramas de raios X dos carvões ativados.....	64
Fig. 17: Microscopia dos materiais: REF (a) 1K; (b) 5K, BK11; (c) 1K; (d) 5K, BK13; (e) 1K; (f) 5K, BZ11; (g) 1K; (h) 5K, BZ13; (i) 1K; e, (j) 5K.....	67
Fig. 18: (a) Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio; e, (b) Distribuição de Poros por NLDFT.	70
Fig. 19: Triagem da captura de diferentes COVs: acetato de etila; clorofórmio; diclorometano; hexano e ciclohexano, sobre os carvões ativados. Isotherma de 30°C, vazão volumétrica total de 100 mL/min (N ₂ + COVs).	72
Fig. 20 Correlação da capacidade de captura do Diclorometano em relação as propriedades texturais (a) Área BET; (b) Volume de poros <0,7nm; (c) Volume de poros entre 1-2nm; (d) Volume de Poros entre 2-10nm; e, (e) Volume total de poros por NLDFT.....	75

Fig. 21 Correlação da capacidade de captura do Clorofórmio em relação as propriedades texturais (a) Área BET; (b) Volume de poros <0,7nm; (c) Volume de poros entre 1-2nm; (d) Volume de Poros entre 2-10nm; e, (e) Volume total de poros por NLDFT.....	76
Fig. 22 Correlação da capacidade de captura do Acetato de Etila em relação as propriedades texturais (a) Área BET; (b) Volume de poros <0,7nm; (c) Volume de poros entre 1-2nm; (d) Volume de Poros entre 2-10nm; e, (e) Volume total de poros por NLDFT.....	77
Fig. 23 Correlação da capacidade de captura do Hexano em relação as propriedades texturais (a) Área BET; (b) Volume de poros <0,7nm; (c) Volume de poros entre 1-2nm; (d) Volume de Poros entre 2-10nm; e, (e) Volume total de poros por NLDFT.....	78
Fig. 24 Correlação da capacidade de captura do Ciclohexano em relação as propriedades texturais (a) Área BET; (b) Volume de poros <0,7nm; (c) Volume de poros entre 1-2nm; (d) Volume de Poros entre 2-10nm; e, (e) Volume total de poros por NLDFT.....	79
Fig. 25 Variação da temperatura da isoterma de adsorção do diclorometano de 25 a 55°C, sob o carvão BZ13, concentração de 23,57 mmol/L.	80
Fig. 26 (a) Modelos Cinéticos avaliados para os diferentes adsorventes a 30°C; e, (b) Modelos Cinéticos avaliados para as Isotermas de 25, 40 e 55°C utilizando o material BZ13.	82
Fig. 27 (a) Difusão Intrapartícula do diclorometano para os diferentes adsorventes estudados a temperatura de 30°C; e, (b) Difusão Intrapartícula do diclorometano para Isotermas de 25, 40 e 55°C respectivamente no carvão BZ13.....	84
Fig. 28 Curvas de captura de diclorometano diferentes atmosferas na isoterma de 30°C.	87
Fig. 29 Influência dos gases de arraste sobre a captura de diclorometano pelo adsorvente BZ13.....	88
Fig. 30 Capacidade de adsorção do diclorometano por ciclo de adsorção dessorção. Condições 23,57mmol/L de diclorometano a uma isoterma de 30°C em umidade relativa de 70%.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais COVs, suas fontes e efeitos à saúde.	2
Tabela 2: Principais países produtores de banana (x1000ton).....	4
Tabela 3: Pesquisa por palavra-chave no ScienceDirect	7
Tabela 4: Principais zeólitos aplicados na adsorção de COVs.....	27
Tabela 5: Principais estruturas metálicas aplicadas da adsorção de diferentes COVs.....	28
Tabela 6: Adsorção de COVs por diferentes argilas.....	29
Tabela 7: Principais Metodologias Aplicadas na Captura de Diferentes COVs.	40
Tabela 8: Análise Imediata de acordo com as normas ASTM do tronco da Bananeira.....	59
Tabela 9: Composição inorgânica do tronco de bananeira, obtida pela análise EDX (m/m%) usando o método semi-quantitativo, corrigida pelo teor de cinzas e expressa na forma de inorgânico.	60
Tabela 10: Composição inorgânica dos materiais, obtida pela análise EDX (m/m%) usando o método semi-quantitativo, corrigida pelo teor de cinzas expressa na forma de óxido.	62
Tabela 11: Propriedade Textural.	71
Tabela 12: Parâmetros cinéticos obtidos por ajuste não linear da captura de diclorometano variando o adsorvente e variando a temperatura para a amostra BZ13.....	82
Tabela 13: Parâmetros do modelo de difusão intra-partícula variando o adsorvente e a isoterma de adsorção, utilizando equação não linearizada.	85

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Lista dos Compostos Orgânicos Voláteis mais comuns e os problemas ambientais e à saúde humana.....	17
Quadro 2: Principais problemas a saúde causados pelos diferentes COVs. ..	22
Quadro 3: Principais métodos para o controle de COVs.....	24
Quadro 4: Materiais Carbonosos aplicados na Captura de COVs.	35
Quadro 5: Diferentes COVs capturados utilizando termogravimetria como técnica.....	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
2.1 Objetivo Geral.....	5
2.2 Objetivos Específicos.....	5
3. PROSPECÇÃO CIENTÍFICA.....	6
3.1 Introdução.....	6
3.2 Metodologia	6
3.3 Resultados e Discussão	7
3.4 Considerações Finais	11
4. REVISÃO DA LITERATURA.....	13
4.1 Poluição causada por COVs:.....	13
4.2 Problemas de Saúde Causados pelos COVs	21
4.3 Métodos de controle de COVs	23
4.4 Materiais Zeolíticos.....	26
4.4.1 Zeólitos	26
4.4.2 Estrutura Orgânica Metálica (MOF)	27
4.4.3 Argilas.....	28
4.5 Adsorção de COVs por materiais carbonáceos	29
4.6 Vantagens de se utilizar carvões ativados em relação aos demais materiais.....	37
4.7 Metodologias utilizadas para a adsorção de COVs	38
4.8 Mecanismo de interação entre o adsorvente-adsorbato: Sorção Física	42
4.9 Cinética de Adsorção de COVs	44
5. EXPERIMENTAL	49
5.1 Materiais e Métodos.....	49
5.1.1 Coleta e preparo dos troncos de bananeira	49
5.1.2 Caracterização da biomassa:	50
5.1.3 Preparo dos carvões ativados	51
5.1.4 Caracterização dos carvões ativados	51
5.1.5 Testes de captura de COVs.....	52
5.1.6 Estudos Cinéticos de adsorção de COVs	54

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
6.1 Caracterização da Biomassa	58
6.2 Caracterização dos carvões ativados	60
6.2.1 Análise Termogravimétrica e Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia (EDX) dos materiais produzidos	60
6.2.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	62
6.2.3 Difratometria de raio X	64
6.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	65
6.2.5. Caracterização Textural	67
6.3 Estudos de captura dos COVs	72
6.3.1 Estudo de adsorção dos diferentes COVs sobre os carvões	72
6.3.2 Correlação da capacidade de captura dos COVs em relação as propriedades texturais	73
6.3.3 Avaliação da capacidade de captura do diclorometano sobre o carvão BZ13 em diferentes condições de temperatura	80
6.3.4 Estudos cinéticos variando o tipo de adsorvente	80
6.3.5 Avaliação da captura de diclorometano em diferentes atmosferas sobre o carvão BZ13	86
6.3.6 Ciclos de Adsorção sobre o material BZ13	89
7. CONCLUSÕES	91
8. APÊNDICE	93
8.1 Material suplementar	93
8.2 Correlação da capacidade de captura dos VOCs em relação as propriedades texturais	96
8.3 Caracterização do pseudocaule de bananeira por TG/DSC	103
8.3.1 Obtenção da Curva de Coque	103
9. Produções bibliográficas decorrentes dessa dissertação	108
9.1 Artigos:	108
9.2 Trabalhos Publicados em Anais de Congresso	108
10. PERSPECTIVAS FUTURAS	109
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

1. INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica e seus impactos ao meio ambiente e à saúde humana são preocupações atuais, sendo necessário o desenvolvimento científico e tecnológico para tentar reverter essa situação. Dentre os vários poluentes atmosféricos, encontram-se os compostos orgânicos voláteis – COVs (ou *volatile organic compounds* – VOCs), que são causadores de sérios problemas à saúde humana e ao ambiente (LOU; YANG; LIN, 2009)

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são emitidos na atmosfera terrestre por fontes antropogênicas e biogênica (ATKINSON; AREY, 2003) e são uma ameaça muito grande ao ambiente e à saúde humana. Muitos deles são altamente tóxicos e possuem atividade cancerígena, além de poderem causar sérios problemas ambientais, pois podem intensificar o efeito estufa e a destruição da camada de ozônio (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017a; ZHANG; GAO; ZHENG; HU *et al.*, 2017a). Podemos encontrar os compostos orgânicos voláteis em solventes em geral, repelentes, produtos de limpeza, maquiagens e cosméticos, pesticidas, roupas lavadas a seco, tintas, móveis, combustíveis, entre outros (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017c). A Tabela 1 mostra os principais compostos orgânicos, onde são encontrados e quais os riscos à saúde.

Com o aumento acentuado dos compostos orgânicos voláteis no meio ambiente e seu impacto simultâneo tanto na saúde humana, como na atmosfera, houve a necessidade da criação do Protocolo de Gotemburgo, que estipula que as emissões de COVs deveriam ser reduzidas para metade até 2020 (PROTOCOL, 2020; ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017a; ZHANG; GAO; ZHENG; HU *et al.*, 2017a). Apesar da criação do respectivo protocolo, não houve uma redução significativa da emissão de COVs na atmosfera, muito pelo contrário, estipula-se um aumento de 38,3% da emissão de COVs devido ao aumento das atividades industriais (LI; ZHANG; YANG; WANG *et al.*, 2020). Segundo previsões, a emissão de COVs no ano de 2030 será, aproximadamente, o dobro do que foi até o ano de 2020; e, no ano de 2050, será aproximadamente 4 vezes mais do que foi até 2020 (ZHENG; SHEN; ZHANG;

HUANG *et al.*, 2017b). Devido ao aumento significativo de COVs, o desenvolvimento de métodos de captura e abatimento é de extrema importância.

Tabela 1: Principais COVs, suas fontes e efeitos à saúde.

Principais COVs	Fontes	Efeitos a saúde	Referência
Álcoois	Antissépticos, cosméticos e produtos de beleza	Irritação dos olhos e do sistema digestivo; depressão do sistema nervoso central	M.T.NAYAKASINGHE; N.SIVAPRAGASAM; U.BURGHHAUS, 2017.
Aldeídos	Materiais de construção; cosméticos e adesivos plásticos; produtos para cabelo	Irritação dos olhos, garganta e pele; tumores nasais	M.OUZZINE; A.J.ROMERO-ANAYA; M.A.LILLO-RÓDENAS; A.LINARES-SOLANO, 2019.
Alcenos	Petróleo; produção de vernizes; produção de resinas e adesivos; perfumes	Elevado potencial cancerígeno, afeta o paladar e o olfato	BECKER; HAUBRICH; WANDEL; DELBECQ <i>et al.</i> , 2008.
Compostos aromáticos	Derivados do petróleo, adesivos, combustão incompleta de líquidos combustíveis	Tóxicos e cancerígenos	ZHANG; GAO; CREAMER; CAO <i>et al.</i> , 2017c.
Compostos Halogenados	Extratores químicos, tintas, adesivos, polímeros sintéticos, sistemas de purificação de água.	Elevado potencial bioacumulativo, toxicidade elevada, irritação nos olhos e sistema respiratório	LI; ZHANG; YANG; WANG <i>et al.</i> , 2020.
Cetonas	Verniz, produtos de limpeza, tintas, adesivos	Dor de cabeça e náuseas, depressão do sistema nervoso central, irritação dos olhos	MACHOWSKI; KUŚTROWSKI; DUDEK; MICHALIK, 2015.

Vários métodos têm sido utilizados para a remoção de COVs da atmosfera (YANG; MIAO; PI; XIA *et al.*, 2019a), podendo ser destacado: absorção (LHUISSIER; COUVERT; AMRANE; KANE *et al.*, 2018), condensação (HENDRY; LEE; BATTRUM, 2019), separação por membrana (NOOR; COENEN; MARTIN; DAHL *et al.*, 2019), incineração térmica (YANG; MIAO; PI; XIA *et al.*, 2019a), incineração catalítica (YANG; MIAO; PI; XIA *et al.*, 2019a), e a adsorção (USHIKI; KIKUCHI; SATO; ITO *et al.*, 2018; YANG; MIAO; PI; XI *et al.*, 2019; ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017a). Em comparação aos demais métodos, a adsorção tem sido indicada como mais eficiente e mais econômica para a remoção de COVs (YANG; MIAO; PI; XIA *et al.*, 2019a; YI; LIN; CHEN; WEI, 2009b; ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017a).

A seleção do adsorvente é crucial para o sucesso do processo de adsorção (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017a). A utilização de materiais de baixo custo reduz o custo do processo de captura dos COVs, o que tem sido considerado mais uma vantagem do procedimento de adsorção (KYZAS; FU; MATIS, 2013). Considera-se como adsorvente de baixo custo todo material que seja abundante na natureza ou derivado de um resíduo industrial ou agrícola (AHMED; JOHIR; ZHOU; NGO *et al.*, 2019).

Materiais carbonáceos, como o carvão ativado, fibras de carbono ativado, nanotubos de carbono, biochar, entre outros têm sido estudado para a adsorção de compostos orgânicos voláteis (GUO; HUANG; XUE; WANG, 2016)(SHEN, A. L. O. O. P. Y.; ZHANG, N., 2019). Além desses materiais, estudo com grafenos e seus derivados (BAUR; YURANOV; RENKEN; KIWI-MINSKER, 2015), compósitos de carbono e sílica (CSCS) (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017a), dentre outros vem sendo realizados.

Vários tipos de biomassa *in natura* têm sido estudadas para a remoção de diferentes poluentes, mas geralmente essas biomassas apresentam baixa capacidade de adsorção. Nesse caso, a produção de materiais carbonáceos derivados de biomassa, como biochar e carvões ativados é promissora, visto que muitas das biomassas apresentam-se como rejeitos e podem vir a ter propriedades favoráveis para a produção de materiais adsorventes (CHOUHDARY; PAUL; BORSE; GAROLE, 2018).

Os carvões ativados são recomendados para a captura de poluentes atmosféricos, pois apresentam propriedades adequadas, tais como: grande área superficial; estrutura de poros ajustável pelo método de síntese; baixo custo; elevada disponibilidade, já que os mesmos podem ser produzidos a partir do resíduo de biomassa; resistência á umidade da corrente gasosa; e, resistência mecânica (SEVILLA; FUERTES, 2011).

A banana é a fruta de maior consumo *in natura* no Brasil, possuindo grande importância econômica e nutricional, sendo que o Brasil é o quarto maior produtor de banana do mundo (OLIVEIRA; BRUCKNER; PEREIRA; SILVA, 2018). A Tabela 2 apresenta os principais países produtores de banana do mundo. O Brasil é o quarto maior produtor de banana gerando uma grande quantidade de resíduos, sendo que esses resíduos possuem baixa aplicação após a colheita da banana e não são utilizados na alimentação animal. Após a

colheita da banana, três tipos de resíduos vegetais são gerados: pseudocaule, folhas e engaço. O uso desses resíduos permite a redução da poluição ambiental, facilita os tratamentos culturais e aumenta a rentabilidade da cultura.

Tabela 2: Principais países produtores de banana (x1000ton).

País	1995	2000	2005	2010	2013	2014	2015	2016
Índia	10182	14137	18888	29780	27575	29725	29221	29124
China	3125	4941	6518	9561	12075	11792	12466	13067
Indonésia	3805	3746	5178	5755	6279	6863	9496	7007
Brasil	5801	5663	6703	6969	6893	6954	6849	6764
Equador	5403	5453	6188	7931	5996	6756	7194	6530
Filipinas	4236	4929	6298	9101	8646	5707	5840	5829
Angola	300	300	960	2048	3095	3483	3595	3858
Guatemala	780	955	2058	2561	3307	3425	3796	3775
Tanzânia	130	700	2007	3156	2679	3192	3585	3560
Ruanda	2002	2212	2593	2749	3292	2887	2981	3038

Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA; BRUCKNER; PEREIRA; SILVA, 2018)

O desenvolvimento de uma bananeira leva em média de 12 a 14 meses, desde o crescimento da planta até o corte da planta, para retirada do cacho de bananas. O cultivo da banana gera uma quantidade significativa de resíduos, em torno de 200 t/ha/ano, uma vez que cada planta pode produzir de um a cinco cachos de banana. Os resíduos mais significativos, por serem os mais volumosos são as folhas, pseudocaule e engaço (OLIVEIRA, MARANGONI, SOUZA, OLIVEIRA, & SELLIN, 2013).

O pseudocaule da bananeira é uma biomassa lignocelulósica que representa 75% do resíduos da bananicultura (FILHO, 2011), incentivando assim as pesquisas de produções de carvões utilizando esse resíduo. Além de ser um resíduo industrial produzido em larga escala, o pseudocaule da bananeira apresenta potencial de risco de proliferação de pragas e doenças, se deixado no bananal (SEVERINO, 2011). Logo, o estudo de maneiras de reaproveitamento desse resíduo faz-se necessário.

O presente trabalho estudou a produção de estruturas carbonáceas sustentáveis e aplicou esses materiais na captura de diclorometano, clorofórmio, acetato de etila, hexano e ciclohexano, sendo que os valores de adsorção obtidos foram maiores que aqueles relatados na literatura.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Preparar adsorventes carbonáceos utilizando o pseudocaule da bananeira como fonte de carbono e avaliar os materiais produzidos na captura de compostos orgânicos voláteis (COVs).

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar uma prospecção científica sobre o tema em estudo;
- Avaliar o potencial da produção de biochar e carvões ativados do pseudocaule da bananeira;
- Preparar carvões ativados utilizando como agentes ativantes o $ZnCl_2$ e o KOH ;
- Caracterizar os materiais produzidos para avaliar o teor de inorgânicos, grupos funcionais, morfologia, porosidade e organização estrutural;
- Avaliar a capacidade de captura dos materiais na remoção de 5 diferentes COVs: Diclorometano, Clorofórmio, Acetato de Etila, Hexano e Ciclo Hexano;
- Avaliar diferentes atmosferas de captura e ciclos de adsorção, em umidade relativa de 70%; e,
- Estudar a cinética de adsorção e a difusão intrapartícula.

3. PROSPECÇÃO CIENTÍFICA

Inicialmente, uma prospecção científica foi preparada buscando avaliar o interesse científico sobre o assunto em estudo; e, posteriormente, uma revisão da literatura foi realizada sobre o tema.

3.1 Introdução

O presente tópico teve como objetivo realizar uma prospecção científica sobre o tema em estudo utilizando o ScienceDirect como base de dados. Escolheu-se essa base, pois o ScienceDirect é uma base de dados de publicações científicas operada pela Editora Elsevier, reunindo mais de 3.800 revistas com conselho editorial e publicações revisada por pares, além de mais de 35.000 títulos de livros (CORDEIRO & BRITO, 2019).

A prospecção científica no tema de captura de COVs sobre carvões ativados é de suma importância quando se busca investigar novos materiais para utilização nesse processo, possibilitando, assim, o desenvolvimento de trabalhos novos sobre o tema.

3.2 Metodologia

A busca de artigos científicos e outros meios de divulgação científica foi realizada utilizando a base de dados ScienceDirect, associando as palavras chaves “*adsorption*”, “*activated carbon*”, “*volatile organic compound*” e “*VOC*”. A coleta de dados foi realizada no dia 21 de julho de 2021, de forma a prover o maior número de artigos e outros meios de divulgação científica existentes, não sendo estabelecido limitação do período. A Tabela 3 apresenta o escopo utilizado na base de dados ScienceDirect. Não houve seleção específica das bases de dados dentro do ScienceDirect, com o objetivo de obter o máximo possível de trabalhos científicos. A busca no ScienceDirect possibilitou a quantificação mais detalhada das publicações. É interessante observar que, mesmo tendo uma quantificação mais exata, o número de resultados obtidos para a busca pelos termos individuais é ainda muito grande. À medida que se

aumenta a combinação entre as palavras, a busca se estreita, levando a resultados mais pertinentes ao tema.

Tabela 3: Pesquisa por palavra-chave no ScienceDirect.

Adsorption	activated carbon	Volatile Organic Compound	VOC	Total
X				918590
	X			797695
		X		263307
			x	66934
X	X			236344
X	X	X		36089
X	X	X	X	7516

3.3 Resultados e Discussão

Ao se analisar a evolução das publicações de trabalhos de divulgação científica, observa-se que existe o começo da preocupação com o tema em questão no ano de 1998 com um total de 70 trabalhos científicos publicados. Observa-se que existe uma única linha de crescimento de trabalhos relativos a esse tema, tendo sido publicados 846 trabalhos científicos em 2020, 906 trabalhos científicos em 2021 e um total de 12 trabalhos científicos prontos para ser publicados em revistas em 2022. Outro fato interessante, é que, por aproximadamente 20 anos, o número de trabalhos científicos publicados ficou em torno de 400 por anos. Após esse período, a produção científica dobrou em apenas 3 anos, entre os anos de 2017 e 2020, indicando uma maior preocupação dos cientistas sobre nesse tema. Isso pode ser devido ao fato de que esse tema vem chamando a atenção de diferentes cientistas, de áreas distintas da ciência, devido ao problema ambiental relacionado ao lançamento de compostos orgânicos voláteis na atmosfera (YANG; MIAO; PI; XIA *et al.*, 2019b). A Figura 1 mostra a evolução anual de publicação de trabalhos científicos conforme o escopo deste trabalho:

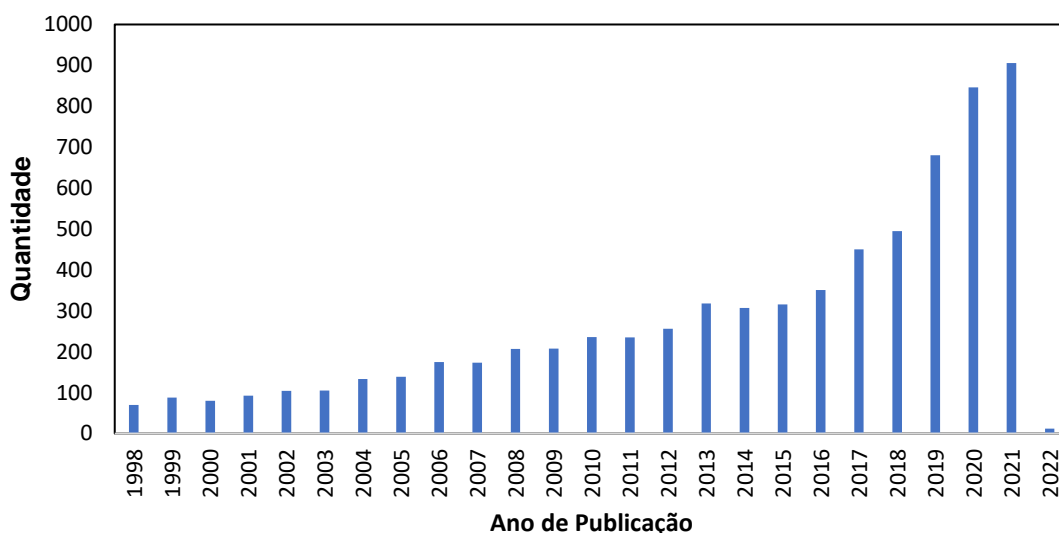


Fig. 1: Evolução anual da publicação de trabalhos de divulgação científica conforme escopo deste trabalho.

Quando se analisa o tipo de publicação, observa-se que a publicação de artigos científicos (62%) é a que mais se destaca, seguido de outros tipos de publicação (12%), capítulos de livro (11%) e artigos de revisão (13%). Os meios de divulgação colocados sob a categoria “outros”, consistem em mini revisões, anais de eventos, críticas, comunicações em congressos, erratas e etc. A Figura 2 mostra essa distribuição:

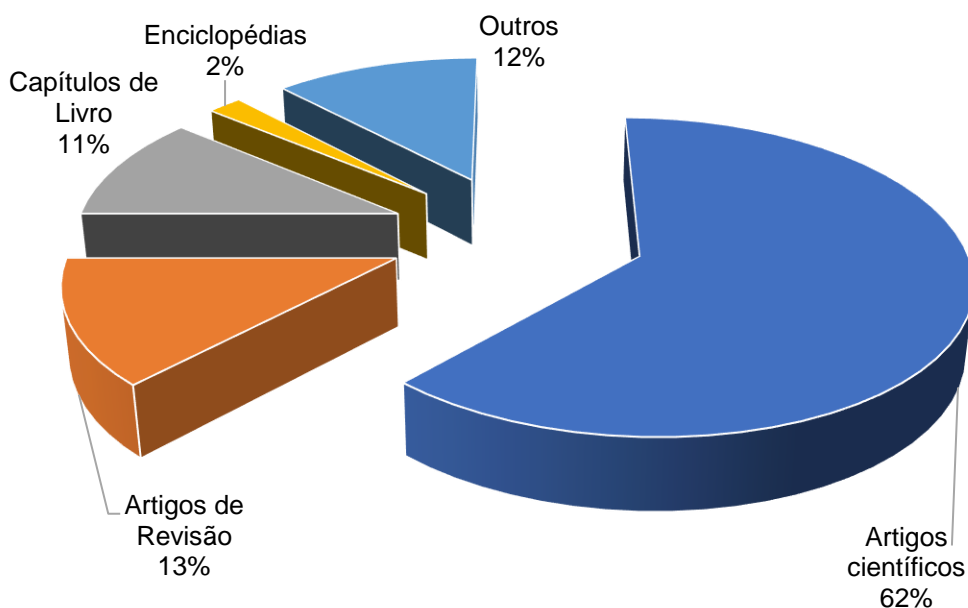


Fig. 2: Meios de divulgação científica aos quais pertencem os trabalhos.

Entre os meios de divulgação científica, algumas revistas se destacaram na publicação de artigos referentes a este tema. A revista que mais teve publicações no tema foi a *Applied Catalysis B: Environmental*, com 412 artigos; seguida da *Chemical Engineering Journal*, com 401 artigos; e, da *Journal of Hazardous Materials*, com 354 artigos. O fato destas revistas possuírem um grande número de publicações relacionadas ao tema se deve ao escopo específico das revistas, que abordam questões de produção de carvões e aplicações ambientais, sendo que esse escopo se enquadra no trabalho aqui desenvolvido. Além disso, os artigos apresentados pela *Applied Catalysis B*, são artigos que apresentam a técnica de adsorção juntamente com técnicas catalíticas e fotocatalíticas para o abatimento de compostos orgânicos voláteis. A Figura 3 mostra as revistas que mais publicaram artigos referentes a este tema.

Após as 3 revistas que mais publicaram as revistas que mais publicaram foram a *Sensors and Actuators B: Chemical*, com 219 artigos; a *Fuel and Energy Abstracts*, com 218 artigos; a *Catalysis Today*, com 212 artigos; e, a *Chemosphere*, com 212 artigos. As demais revistas publicaram menos de 200 artigos. O que faz com que essas revistas tenham publicado mais de 200 artigos científicos pode ser atribuído ao escopo específico da cada uma.

As revistas *Applied Catalysis B: Environmental* e *Catalysis Today* se destacam, pois possuem um escopo específico para processos catalíticos, e a adsorção é uma das etapas da catálise. A revista *Chemical Engineering Journal* se destaca, pois os carvões ativados podem ser aplicados na engenharia química e os processos de adsorção são bastante estudados pela engenharia química. As demais se destacam, pois são revistas com um enfoque muito grande no meio ambiente.

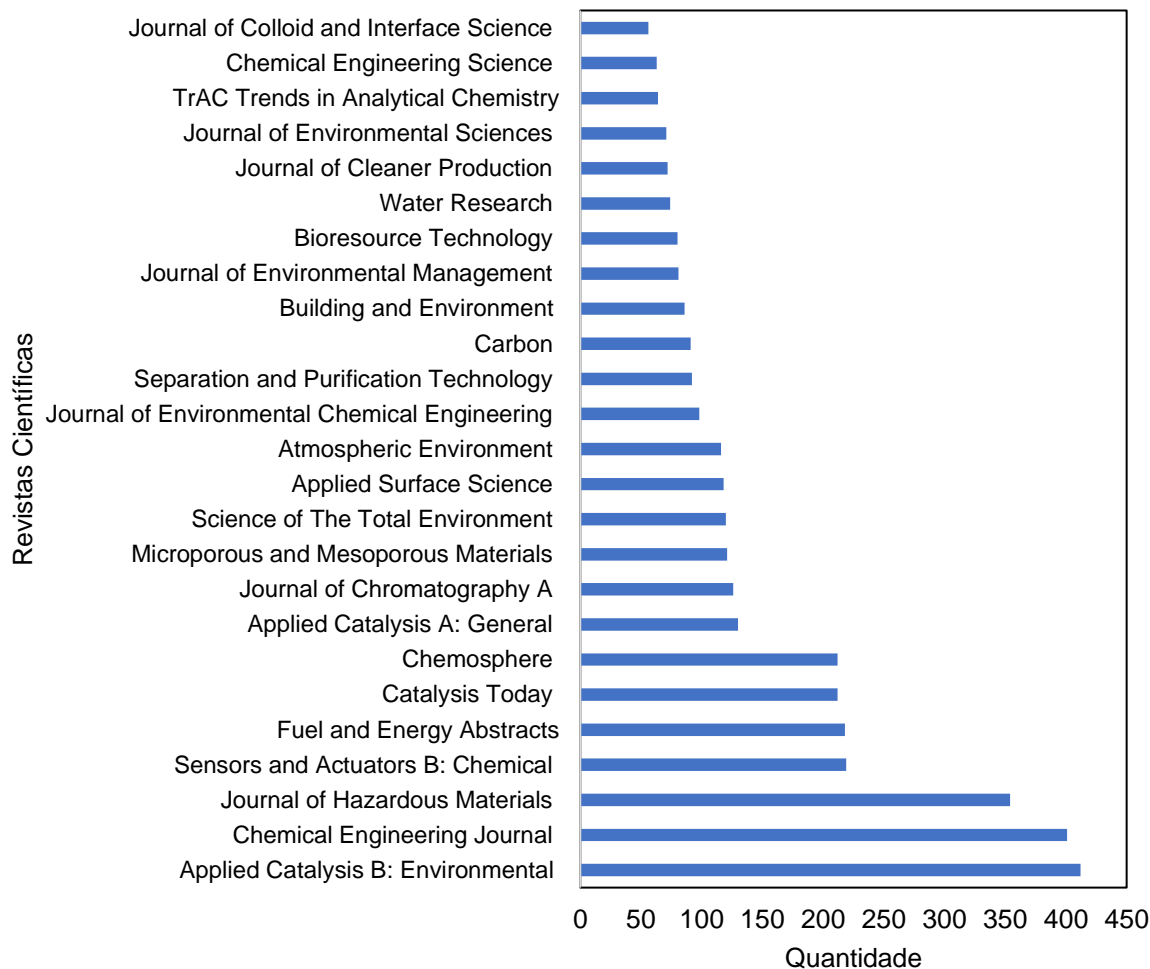


Fig. 3: Revistas científicas que mais publicaram sobre o tema segundo o escopo.

A Figura 4 mostra as áreas temáticas que mais aparecem na pesquisa, sendo que a área que mais aparece é a de engenharia química correspondendo a 3.062 publicações:

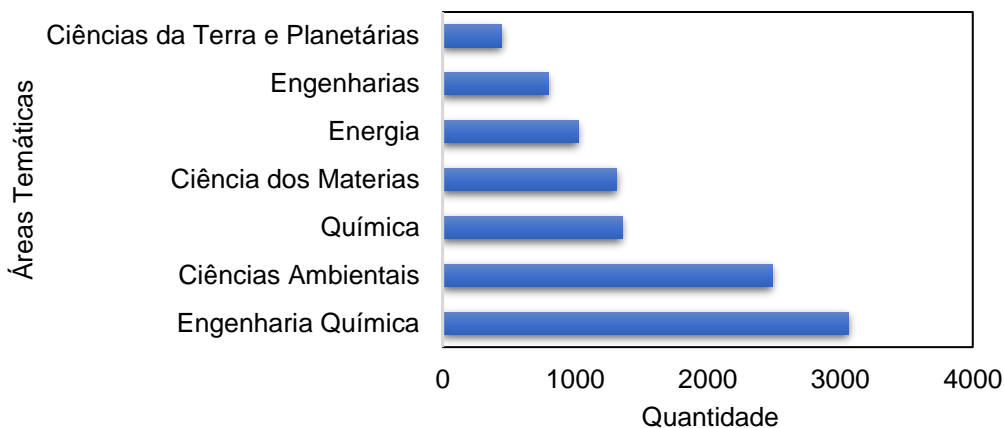


Fig. 4: Áreas temáticas mais recorrentes.

Após a área de engenharia química, a área que mais aparece é a de ciências ambientais, com 2.488 publicações; química, com 1.355 publicações; ciência dos materiais, com 1.311 publicações; energia, com 1.022 publicações; engenharias, com 797 publicações; e, ciências da terra e planetárias, com 443 publicações. A área de Engenharia Química é a que mais se destaca, pois o desenvolvimento de carvões ativados bem como os estudos de processos de adsorção tem uma grande relação com a Engenharia Química. A segunda área é das Ciências Ambientais, pois esses materiais podem ser aplicados para remediação ambiental posteriormente a Química, que é uma das principais ciências para a caracterização e aplicação de adsorventes. Em quarto lugar, aparece a ciência dos materiais, pois trata-se do desenvolvimento de novos materiais que podem ser aplicados para captura de COVs. Logo, entender as características desses materiais é importante.

3.4 Considerações Finais

O presente estudo mostrou um aumento significativo no número de publicações nos últimos anos a respeito do tema, sendo que no ano de 2021 foi publicado um total de 906 trabalhos científicos, maior que todos os anos anteriores. Os artigos científicos são a forma de maior divulgação científica sobre o tema em estudo e a revista que mais se destaca em publicações é a *Applied Catalysis B: Environmental*, o que pode ser atribuído ao escopo específico da revista. A Engenharia Química é a Área Temática que mais publica sobre o tema, visto que o desenvolvimento de materiais e processos de adsorção são muito estudados pela Engenharia Química.

O interesse pelo tema deu-se pela importância que é o desenvolvimento de materiais de baixo custo para a remoção de COVs da atmosfera e pela necessidade de estudo de novas metodologias para a remoção desses compostos. Muitos dos artigos levantados aqui nessa prospecção científica, foram utilizados na revisão da literatura e na discussão dos resultados obtidos.

A prospecção científica aponta o interesse e desenvolvimento científico na área, porém não consegue avaliar o quanto os produtos, métodos e processos desenvolvidos foram protegidos por depósito de patentes criando divisas tecnológicas. Uma prospecção tecnológica foi redigida e publicada em formato

de artigo na revista Cadernos de Prospecção, com o título: Produção de carvões ativados derivados de biomassa e sua aplicação em processos de adsorção. Cadernos de prospecção, v. 12, p. 1584-1597, 2019, citado também nas produções dessa dissertação no Apêndice A.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Poluição causada por COVs:

A *Environmental Protection Agency (EPA)* considera que os COVs são qualquer composto que participe de reações fotoquímicas na atmosfera, possuem pressão de vapor maior que 10Pa a 25°C, temperatura de ebulição acima de 26°C à pressão atmosférica e contém 15 átomos de carbono ou menos (United States Environmental Protection Agency, 2020; KOPPMAN, 2007). Na literatura, os COVs são definidos como qualquer composto a base de carbono, excluindo monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbonetos ou carbonatos metálicos e carbonato de amônio, o qual participam de reações fotoquímicas na atmosfera (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017b).

Os COVs é um grupo de compostos orgânicos com mais de 300 tipos. A sua definição pode variar de país e organização, porém eles possuem algumas características em comum, como baixo ponto de ebulição, elevada pressão de vapor, e capacidade de reagir rapidamente, especialmente em reações fotoquímicas. Os COVs possuem fontes antropogênicas e fontes naturais de emissão. O Brasil segue a definição dada pela *United States Environmental Protection Agency (US EPA)*, que define os COVs como sendo compostos de carbono que participam de reações fotoquímicas na atmosfera terrestre, com exceção do monóxido de carbono, gás carbônico, ácido carbônico, carbonatos metálicos e carbonato de amônio (AGENCY, 2021). As emissões antropogênicas tem aumentado significativamente com o passar do tempo (LIU; YANG; LIN; WANG *et al.*, 2014). A Figura 5 apresenta o aumento significativo de COVs entre os anos de 2011 e 2013:

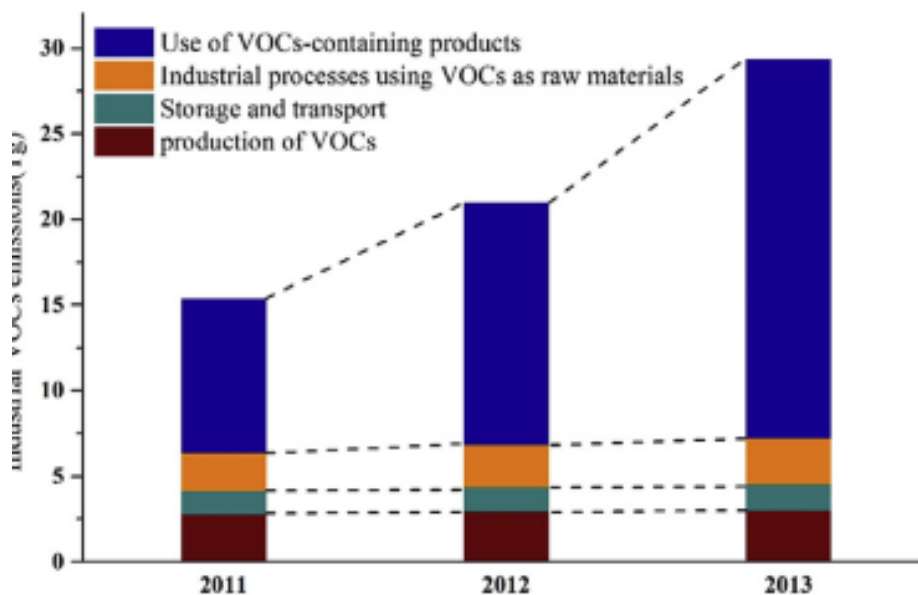


Fig. 5: Tendência temporal das emissões de compostos orgânicos voláteis entre 2011 e 2013.

Fonte: ZHENG; SHEN; ZHANG; HUANG *et al.*, 2017a.

De acordo com a Figura 5, observa-se um aumento significativo do uso de produtos contendo COVs bem como atividades industriais que utilizam esses compostos. As projeções e previsões também não são boas. Estima-se que, até 2030, a produção de COVs será o dobro do que foi em 2020; e, que, em 2050, será aproximadamente 4 vezes maior (ZHENG; SHEN; ZHANG; HUANG *et al.*, 2017a). A Figura 6 apresenta a emissão de COVs até o ano de 2020 por atividades industriais e a possível emissão até o ano de 2050.

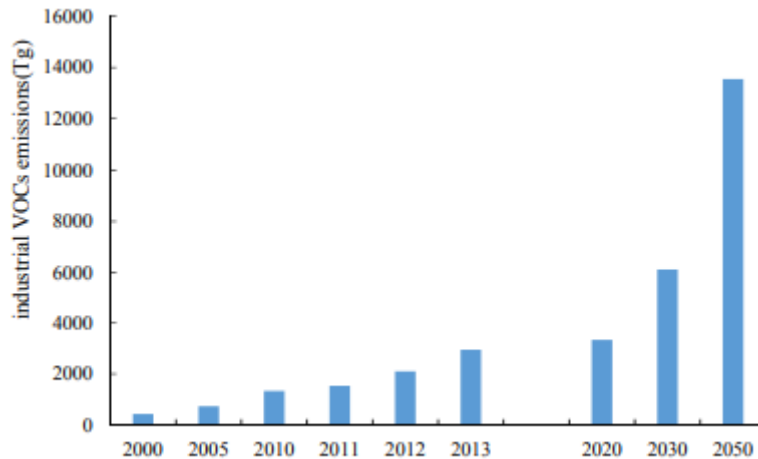


Fig. 6: Emissão de COVs entre 2000 e 2050.

Fonte: ZHENG; SHEN; ZHANG; HUANG et al., 2017a.

A problemática da poluição atmosférica tem sido crescente nas últimas décadas devido ao crescimento populacional e industrial e os COVs constituem-se uma importante classe de poluentes atmosféricos (NAGAMATO; NETO; WASZCZYNSKYJ; CÓRDOVA, 2010). Os COVs são os maiores contribuintes para a degradação da camada de ozônio estratosférica (TAPSCOTT; MATHER, 2000).

Com o crescimento exagerado da emissão de COVs na atmosfera, e tendo em vista os problemas ambientais e de saúde que os mesmos causam, houve a criação do Protocolo de Gotemburgo, (PROTOCOL, G., 2020) que estipula que em 2020 a emissão desses poluentes na atmosfera seja metade do que foi no ano 2000 (HUANG; XU; FENG; LEUNG, 2015). Esses compostos sofrem cada vez mais uma fiscalização rigorosa, com o objetivo de controlá-los ao serem emitidos na atmosfera (LU; LIU; ZHAO; HE *et al.*, 2020). Apesar da fiscalização mais intensa, o crescimento da emissão de COVs no mundo é exponencial, sendo que no Brasil a situação é bastante preocupante. Só na cidade de São Paulo, as concentrações de COVs na atmosfera foram de 2 a 10 vezes maior, quando comparadas a outras cidades de todo o mundo, como Los Angeles, Paris e Londres (DOMINUTTI; NOGUEIRA; FORNARO; BORBON, 2020). A Figura 7 apresenta a concentração de diferentes COVs na cidade de São Paulo e de outras capitais ao redor do mundo:

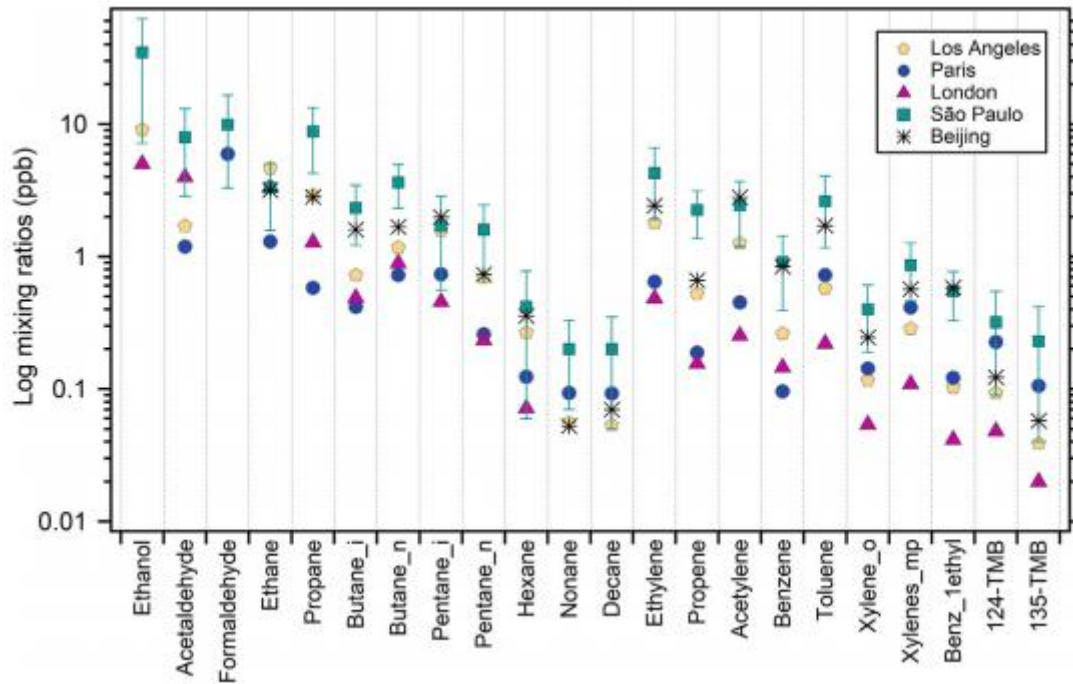


Fig. 7: Concentração de diferentes compostos orgânicos voláteis em capitais ao redor do mundo.

Fonte: DOMINUTTI; NOGUEIRA; FORNARO; BORBON, 2020.

Os compostos orgânicos voláteis podem ser classificados em álcoois, aldeídos, alcenos, compostos aromáticos, compostos halogenados, cetonas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017b). O Quadro 1 mostra uma lista dos COVs mais comuns, bem como onde são encontrados e os problemas ambientais e os danos à saúde humana que os mesmos podem causar:

Quadro 1: Lista dos Compostos Orgânicos Voláteis mais comuns e os problemas ambientais e à saúde humana.

COVs	Fonte	Problemas ao ambiente	Problemas a saúde humana	Referência Bibliográfica
Etano	Componente do gás natural	Poluente de águas e intensificador de problemas atmosféricos	Irritação na pele, aos olhos e as vias respiratórias	BAO; ALNEMRAT; YU; VASILIEV <i>et al.</i> , 2011.
Propano	Componente do gás natural	Poluente de águas e intensificador de problemas atmosféricos	Irritação nas vias respiratórias, pode provocar sonolência e vertigem	BAO; ALNEMRAT; YU; VASILIEV <i>et al.</i> , 2011.
Butano	Um dos maiores constituintes da gasolina	Intensificador de problemas atmosféricos	Efeitos tóxicos ao corpo humano	HUANG; HE; YUAN; CHEN <i>et al.</i> , 2011.
n-hexano	Utilizado como solvente na indústria	Pode formar uma mistura explosiva com o ar	Pode ser fatal se ingerido e penetrar nas vias respiratórias	YUSO; IZQUIERDO; VALENCIANO; RUBIO, 2013.
Tolueno	Gasolina e indústria petroquímica, esmalta, tintas e cola de sapateiro	Prejudicial quando lançado nos corpos d'água, tóxico para os organismos aquáticos	Irritação a pele, prejudica a fertilidade e o feto, sonolência ou vertigem, danos ao sistema nervoso central e pode ser fatal	CRUZ; RIVERA-GARCÍA; WOODWARD, 2014.
Xileno	Petróleo, alcatrão de carvão, incêndios florestais	Tóxico aos organismos aquáticos	Nocivo se ingerido, irritação a pele e aos olhos,	KANDYALA; RAGHAVENDRA; RAJASEKHARAN, 2010.
Acetato de Etila	Solvente industrial amplamente utilizado, utilizando na produção de sabores artificiais	Os vapores podem formar misturas explosivas com o ar	Pode ser nocivo se ingerido, Provoca irritação ocular grave, pode provocar sonolência ou vertigens	WATROUS, 1947.

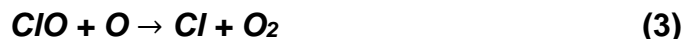
Quadro 1 (continuação): Lista dos Compostos Orgânicos Voláteis mais comuns e os problemas ambientais e à saúde humana.

COVs	Fonte	Problemas ao ambiente	Problemas a saúde humana	Referência Bibliográfica
Diclorometano	Amplamente utilizado como solvente orgânico	Intensificador de aquecimento global	Provoca irritação á pele e aos olhos, pode provocar sonolência ou vertigem, pode provocar câncer	SCHLOSSER; BALE; GIBBONS; WILKINS <i>et al.</i> , 2015.
Clorofórmio	Produção de Teflon, anestésico, solvente orgânico	Intensificador de aquecimento global	Parada respiratória, causa danos ao sistema nervoso central fígados e rins	ROGAN; CHEN, 2005.
Metanol	Solvente industrial, indústria de plásticos, extração de produtos animais e vegetais	Poluição atmosférica ao ser produzido	Dor de cabeça, náusea, vômito, cegueira, coma e pode levar a morte	MOON, 2017.
Formaldeído	Produção de resinas, agente esterilizante, agente preservaste, cosméticos	Pode causar efeitos prejudiciais a longo prazo no meio ambiente	Substância tóxica quando inalada, ingerida ou em contato com a pele, pode causar câncer	DM; TJ, 1983.
Fenol	Desinfetantes, preparação de resinas e polímeros, catalisador.	Pode causar efeitos prejudiciais a longo prazo no meio ambiente	Provoca dispneia e tosse, provoca danos ao fígado, rins e sistema nervoso central.	BRUCE; SANTODONATO; NEAL, 1987.

Os COVs halogenados podem sofrer fotólise na estratosfera e em seguida liberar radicais que são destruidores de ozônio, resultando em destruição da camada de ozônio e conseqüentemente buracos na camada de ozônio, conforme nos mostra a equação 1 (OJALA; PITKAAHO; LAITINEN; KOIVIKKO *et al.*, 2010). As reações de depleção da camada de ozônio com o composto orgânico volátil diclorometano, que é um dos COVs utilizados nesse trabalho, são mostradas na equação 1 (adaptado de DOHERTY; CARPENTER, 2007):



Seguindo a reação, o Cloro vai reagir com o Ozônio atmosférico, formando ClO, conforme nos mostram as equações 2, 3 e 4, abaixo:



ClO pode seguir uma série de ciclos para se regenerar. Alguns desses ciclos, são ciclos de reações catalíticas, que levam a perdas de Oxigênio e têm um profundo efeito na depleção da camada de ozônio (DOHERTY; CARPENTER, 2007). O maior processo de depleção da camada de ozônio pelo ciclo do cloro é mostrado no ciclo I pelas equações 5, 6 e 7 , onde o ClO funciona como o único catalisador presente (DOHERTY; CARPENTER, 2007):

Ciclo I

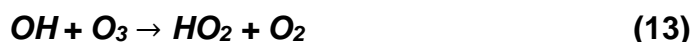


Reações do ClO com outros gases como HO_x, NO_x, e ClO_x, na atmosfera terrestre, levam à destruição do gás ozônio e conseqüentemente da camada de ozônio, conforme nos mostra os ciclos II e III, demonstrado pelas equações 8 a 16:

Ciclo II



Ciclo III



Além disso os COVs são considerados nocivos ao meio ambiente (KOPPMAN, 2007; NAGAMATO; NETO; WASZCZYNSKYJ; CÓRDOVA, 2010), pois:

- Reagem rapidamente com ozônio e radicais hidroxila, formando, entre outros produtos, o CO, e impactando diretamente na capacidade oxidante da troposfera;
- Em áreas de alta concentração de NOx, podem contribuir para a formação de ozônio em escalas regionais influenciando o processo de formação de oxidantes fotoquímicos;
- Podem contribuir significativamente no aumento do efeito estufa, conseqüentemente aumentando o aquecimento global;
- Podem produzir ácidos orgânicos e contribuir na acidificação de áreas continentais remotas e rurais;
- Podem estar envolvidos na geração de nitratos orgânicos, através do sequestro e subseqüente reações com o Nox; e,
- Podem conduzir para a formação de aerossóis orgânicos, contribuindo para a diminuição da visibilidade em escala regional.

Entre os COVs mais utilizados estão aqueles que são clorados, como o diclorometano e o clorofórmio, que pertencem ao grupo de compostos perigosos ao ambiente, já que reagem com o ozônio da atmosfera, diminuindo assim a camada protetora do nosso planeta (YANG; LI; ZHANG; YU *et al.*, 2019). Os vapores do Acetato de Etila tornam o ambiente extremamente perigoso,

explosivo e tóxico, sendo que esse composto reage fotoquimicamente na atmosfera produzindo radicais hidroxila (YANG; XU; SUN, 2007).

Outros COVs bastantes utilizados são o hexano e o ciclohexano, que produzem líquidos e vapores extremamente inflamáveis e provocam irritação na pele, nos olhos e nas vias respiratórias, além de causar degradação ambiental (HERNÁNDEZ-MONJE; GIRALDO; MORENO-PIRAJÁN, 2018). Devido aos problemas ambientais e danos à saúde humana causados pelos diclorometano, clorofórmio, acetato de etila, hexano e ciclohexano, estes 5 COVs foram escolhidas como moléculas sondas do presente trabalho.

Como pode-se observar, os COVs são uma ameaça ao ambiente, pois contribuem para a degradação da camada de ozônio, além de alguns deles possuírem uma resistência a degradação (LU; LIU; ZHAO; HE *et al.*, 2020), e são uma ameaça a saúde humana, já que podem causar uma série de problemas de saúde inclusive o câncer (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017b). Assim, buscar formas economicamente viáveis para a remoção ou redução desses compostos da atmosfera é de extrema necessidade.

4.2 Problemas de Saúde Causados pelos COVs

Os compostos orgânicos voláteis são muito prejudiciais a saúde humana, podendo ocasionar mutação genética (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017b). Os aldeídos são uma classe desses compostos mais utilizados, especialmente o formaldeído e o acetaldeído, e podem causar problemas respiratórios, irritação na garganta, falta de ar, irritação nos olhos e aperto no peito (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016; KLETT; DUTEN; TIENG; TOUCHARD *et al.*, 2014).

Os compostos aromáticos são outra classe dos COVs, onde estão inclusos o benzeno, tolueno e etilbenzeno, que são tóxicos e possuem atividade cancerígena (KIM; SHIM, 2010). Exposição a baixas concentrações pode causar confusão, cansaço exagerado, náuseas, baixo apetite, e problemas de memória. Inalação de elevadas concentrações desses compostos, pode levar ao desmaio ou até mesmo a morte (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017b).

Os álcoois, como o etanol, isopropanol e n-butanol, podem causar sérios problemas, como a depressão. Além disso, os álcoois podem contribuir para a formação de aldeídos, que são mais perigosos para a saúde humana. As cetonas podem contribuir para a irritação nos olhos e nariz, e quando inaladas em elevadas concentrações pode resultar na depressão do sistema nervoso central, dor de cabeça e náusea (ZHU; WU, 2015).

Alguns COVs clorados como o diclorometano são potencialmente tóxicos para os seres humanos, causam irritação nas vias respiratórias e nas vias digestivas e a depender da concentração e do tempo de exposição podem ser cancerígenos (SHESTAKOVA; SILLANPÄÄ, 2013). Outros compostos clorados como o clorofórmio, apresentam efeitos semelhantes ao diclorometano em seres humanos (GRELLIER; RUSHTON; BRIGGS; NIEUWENHUIJSEN, 2015). Outros compostos como o acetato de etila pode possuir efeitos agudos e de irritação quando em contato com os olhos, com a pele quando inalado ou quando ingerido e, a depender do tempo de exposição e da concentração, pode chegar a causar queimaduras severas (QUÍMICO, 2007). O Quadro 2 mostra os principais problemas de saúde causados pelos diferentes tipos de COVs:

Quadro 2: Principais problemas a saúde causados pelos diferentes COVs.

COVs	Problemas relacionados à saúde humana	Referência Bibliográfica
Etano	Irritação á pele, aos olhos e as vias respiratórias	BAO; ALNEMRAT; YU; VASILIEV <i>et al.</i> , 2011.
Propano	Irritação nas vias respiratórias, pode provocar sonolência e vertigem	BAO; ALNEMRAT; YU; VASILIEV <i>et al.</i> , 2011.
Butano	Efeitos tóxicos ao corpo humano	HUANG; HE; YUAN; CHEN <i>et al.</i> , 2011.
n-hexano	Pode ser fatal se ingerido e penetrar nas vias respiratórias	YUSO; IZQUIERDO; VALENCIANO; RUBIO, 2013.
Tolueno	Irritação na pele, prejudica a fertilidade e o feto, sonolência ou vertigem, danos ao sistema nervoso central e pode ser fatal	CRUZ; RIVERA-GARCÍA; WOODWARD, 2014.
Xileno	Nocivo se ingerido, irritação á pele e aos olhos	KANDYALA; RAGHAVENDRA; RAJASEKHARAN, 2010.
Diclorometano	Provoca irritação na pele e nos olhos, pode provocar sonolência ou vertigem, pode provocar câncer	SCHLOSSER; BALE; GIBBONS; WILKINS <i>et al.</i> , 2015.

Quadro 2 (continuação): Principais problemas a saúde causados pelos diferentes COVs.

COVs	Problemas relacionados à saúde humana	Referência Bibliográfica
Clorofórmio	Pode causar parada respiratória, ataca o sistema nervoso central e causa danos aos fígados e rins	ROGAN; CHEN, 2005.
Metanol	Dor de cabeça, náusea, vômito, cegueira, coma e até mesmo a morte	MOON, 2017.
Formaldeído	Substância tóxica quando inalada, ingerida ou em contato com a pele, pode causar câncer	DM; TJ, 1983.
Fenol	Provoca dispnéia e tosse, danos ao fígado, rins e sistema nervoso central.	BRUCE; SANTODONATO; NEAL, 1987.
Acetato de Etila	Pode ser nocivo se ingerido, irritação ocular grave, pode provocar sonolência ou vertigens	WATROUS, 1947.

4.3 Métodos de controle de COVs

Com o aumento persistente de COVs na atmosfera e levando-se em consideração o risco à saúde humana e ao meio ambiente que os mesmos apresentam, é necessário o desenvolvimento de técnicas para controle desses compostos da atmosfera. Os atuais métodos de controle de COVs podem ser divididos em duas partes, nos métodos de recuperação e nos métodos de destruição. Os métodos de destruição incluem incineração, oxidação fotocatalítica, degradação biológica, oxidação catalítica, etc. (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017b). Os métodos de recuperação incluem: adsorção, condensação, absorção, e separação por membrana. O Quadro 3 apresenta os principais métodos utilizados, bem como as suas vantagens e desvantagens.

Em comparação aos demais métodos, a adsorção tem apresentado bastante eficiência e economia para a remoção de COVs, devido ao fato de ser uma técnica com elevadas taxas de remoção desses compostos; elevada afinidade entre o adsorbato e o adsorvente, possibilidade do uso de materiais de baixo valor agregado para a produção de carvões; elevadas áreas superficiais do adsorvente, entre outras vantagens (I.LASKAR; HASHISHO; PHILLIPS;

ANDERSON *et al.*, 2019; TEFERA; HASHISHO; PHILLIPS; ANDERSON *et al.*, 2014; ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017b).

Quadro 3: Principais métodos para o controle de COVs.

Método	Vantagens	Desvantagens	Fonte
Incineração	Aplicados no tratamento com altas concentrações de COVs, podendo estar acima do limite inferior de inflamabilidade; podem ser utilizados em larga escala na indústria	A combustão incompleta pode provocar a emissão de gases tóxicos; consumo elevado de energia	SILVA; ROCHA, 2011.
Condensação	Oferece possibilidade de reciclar o COV como um líquido	Em alguns casos podem ocorrer em temperaturas muito baixas, aumentando significativamente o custo da operação e inviabilizando a aplicação em larga escala	BELAISSAOUI; MOULLEC; FAVRE, 2016.
Degradação Biológica	Baixo Custo; publicamente aceitável	Processo bastante lento, sendo necessário a criação de um ambiente favorável	MALAKAR; SAHA; BASKARAN; RAJAMANICKAM, 2017.
Absorção	A recuperação do produto pode compensar os custos operacionais	Requer manutenção rigorosa; requer pré-tratamento dos compostos	SON, 2017.
Catálise Por Plasma	Baixo Custo; curto tempo de aplicação; ampla aplicação em diferentes tipos de COVs em baixas ou elevadas concentrações	Requer condições de temperatura e pressão bem controladas	FENG; LIU; HE; SHEN <i>et al.</i> , 2018.
Oxidação fotocatalítica	Processo rápido e eficiente	Alto custo de energia; requer utilização de reagentes; formação de subprodutos; geralmente os fotocatalisadores contém metais tóxicos ao meio ambiente	ZOU; GAO; OK; DONG, 2019.

Quadro 3 (continuação): Principais métodos para o tratamento de COVs.

Método	Vantagens	Desvantagens	Fonte
Oxidação catalítica	Processo rápido e eficiente	Alto custo de energia; requer utilização de reagentes; formação de subprodutos	KAMAL; A.RAZZAK; M.HOSSAIN, 2016.
Separação por membrana	Técnica amplamente utilizada; ampla variedade de sistemas de filtração, podendo ser aplicado a uma gama muito grande de compostos;	Exige altas pressões; é de alto custo; permite o tratamento de grandes volumes	HUNTER; OYAMA, 2000.
Adsorção	Produção de adsorventes de baixo custo; alta eficiência e seletividade; Não exige regeneração; Baixo custo operacional; Não tem efeito tóxico em microorganismos	Pode requerer modificação química dos materiais, produzindo assim resíduos químicos	ZHANG; GAO; CREAMER; CAO <i>et al.</i> , 2017b.

Uma outra grande vantagem da utilização da adsorção para a remoção de COVs é a possibilidade de se utilizar os adsorventes produzidos mais de uma vez em ciclos de adsorção (ANDRADE, MENEZES, FIUZA-JR, & ANDRADE, 2020), fazendo assim que os custos na produção de novos adsorventes sejam minimizados. Quando o adsorvente utilizado perder a sua capacidade de adsorção, com o aumento do número de experimentos, o mesmo poderá ser utilizado para geração de energia.

O estudo da adsorção de COVs normalmente é realizado majoritariamente utilizando 5 materiais diferentes (ZHU; SHEN; LUO, 2020):

- (1) Materiais como os zeólitos, estrutura orgânica metálica, argilas e sílica gel;
- (2) Polímeros orgânicos; como os polímeros macroporosos;
- (3) Compósitos, tais como MOF/Carbono, MOF/Sílica, entre outros;
- (4) Materiais carbonáceos, como carvões ativados, *biochar*, fibra de carbono ativado, grafenos e nanotubos de carbono; e,
- (5) Outras matérias porosas.

Os materiais carbonáceos são promissores por sua capacidade de captura e a utilização de precursores baratos, como os resíduo de biomassa em seu preparo (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017b).

4.4 Materiais Zeolíticos.

4.4.1 Zeólitos

Os zeólitos são materiais alumino-silicato cristalinos e microporosos. Os átomos de silício ou alumínio são colocados no centro de um tetraedro, onde os átomos de oxigênio estão nos vértices (YOLDI; FUENTES-ORDOÑEZ; KORILI; GIL, 2019). Os zeólitos podem ser utilizados como adsorventes, devido a sua área superficial entre 250-800m²/g, poros ajustáveis, entre outros (YOLDI; FUENTES-ORDOÑEZ; KORILI; GIL, 2019). A grande desvantagem da aplicação de zeólitos em larga escala é que trata-se de um material com um processo de síntese mais complexo, utilizando-se materiais de partida caros, elevando o custo do processo, além de ter afinidade por umidade (DENG; YUAN; LIU; ANNABI-BERGAYA *et al.*, 2017).

Zeólitos MFI (ZSM5) e Zeólitos FAU (NaX e NaY) foram sintetizados com diferentes razões de Si/Al e aplicou-se esses materiais produzidos na adsorção de vapor de diclorometano, a uma temperatura de 30°C, constatando-se que a capacidade máxima de adsorção obtida foi de 179,2mg/g com a maior razão Si/Al (KANG; MA; WU; DENG, 2018). Zeólitos Beta foram sintetizados com área superficial e volume total de poros de 638m²/g e 0,31cm³/g respectivamente, e aplicados na adsorção de n-hexano a 25°C, com capacidade de adsorção de 206,6mg/g (ZHU; XU; JIANG; WU *et al.*, 2017a).

A Tabela 4 apresenta os principais zeólitos aplicados nos processos de adsorção de COVs:

Tabela 4: Principais zeólitos aplicados na adsorção de COVs.

Zeólitos	COV	Quantidade Adsorvida (mg/g)	Fonte
ZSM-5	Diclorometano	179,2	KANG; MA; WU; DENG, 2018.
Zeólito B	n-hexano	206,8	ZHU; XU; JIANG; WU <i>et al.</i> , 2017b.
Zeólito MFI	Tolueno	44,3	WANG; BAI; WEI; LIU <i>et al.</i> , 2019.
ZSM-5	Benzeno	20,0	MEGÍAS-SAYAGO, LARA-IBEAS, WANG, CALVÉ, & LOUIS, 2020.
ZSM-5	Tolueno	76,1	MEGÍAS-SAYAGO, LARA-IBEAS, WANG, CALVÉ, & LOUIS, 2020.
ZSM-5	Etilbenzeno	249,7	MEGÍAS-SAYAGO, LARA-IBEAS, WANG, CALVÉ, & LOUIS, 2020.
ZSM-5	Xileno	188,4	MEGÍAS-SAYAGO, LARA-IBEAS, WANG, CALVÉ, & LOUIS, 2020.

Como pode-se notar de acordo com a Tabela 4, os zeólitos podem também ser aplicados em processos de captura de diferentes COVs.

4.4.2 Estrutura Orgânica Metálica (MOF)

As estruturas orgânicas metálicas foram descobertas em Hoskins e Robson em 1989 e são uma nova classe de materiais porosos híbridos cristalinos (HOSKINS; ROBSON, 1989). Trata-se de materiais construídos a partir de íons metálicos coordenados com ligantes orgânicos em uma, duas ou três dimensões (SILVA; VILELA; TOME; PAZ, 2015). As estruturas orgânicas metálicas chamam a atenção dos cientistas nos últimos tempos, devido à área superficial elevada (geralmente acima de 3.000m²/g), estabilidade térmica favorável, estrutura de poros adaptável, entre outras (YANG; SUN; XUE; LIN, 2011).

Síntese de diferentes estruturas orgânicas metálicas foram realizadas para a adsorção de tolueno em condições ambientais. As quantidades adsorvidas foram: 224,47mg/g para o ZIF-67; 166mg/g para o UiO-66; 159mg/g para o MOF e 98,3mg/g para o MIL-101. A capacidade elevada de adsorção do ZIF-67 foi atribuída a sua elevada área superficial (VELLINGIRI; KUMAR; DEEP; KIM,

2017). Estudos de adsorção de dicloroetano, acetato de etila e benzeno foram realizadas sobre MIL-101, obtendo-se valores de adsorção de 960,9mg/g; 510,2mg/g e 293,7mg/g respectivamente (XIAN; YU; XIAO; ZHANG *et al.*, 2015).

Uma nova estrutura orgânica metálica foi sintetizada utilizando naftaleno e ácido dicarboxílico como ligante, sendo que esse novo material foi chamado de MIL(Cr)-Z1. A área superficial obtida e o volume de poros foram de 2.080m²/g e 1,23cm³/g, respectivamente. Esse material foi aplicado na remoção de benzeno, obtendo uma capacidade máxima de adsorção de 261,7mg/g (ZHU; HU; ZHANGFATONG; ZHAO *et al.*, 2017).

Em resumo, esses materiais são promissores na adsorção de COVs, devido a sua elevada área superficial, estrutura cristalina ordenada, entre outras. A Tabela 5 apresenta os principais MOFs aplicados na adsorção de COVs.

Tabela 5: Principais estruturas metálicas aplicadas da adsorção de diferentes COVs

MOF	COV	Quantidade Adsorvida (mg/g)	Fonte
ZIF-67	Tolueno	224	VELLINGIRI; KUMAR; DEEP; KIM, 2017.
UiO-66	Tolueno	166	VELLINGIRI; KUMAR; DEEP; KIM, 2017.
MOF-199	Tolueno	159	VELLINGIRI; KUMAR; DEEP; KIM, 2017.
MIL-101	Tolueno	98,3	VELLINGIRI; KUMAR; DEEP; KIM, 2017.
MIL-101	1,2-Dicloroetano	960,9	XIAN; YU; XIAO; ZHANG <i>et al.</i> , 2015.
MIL-101	Acetato de Etila	510,2	XIAN; YU; XIAO; ZHANG <i>et al.</i> , 2015.
MIL-101	Benzeno	293,7	XIAN; YU; XIAO; ZHANG <i>et al.</i> , 2015.
MIL(Cr)-Z1	Benzeno	261,7	ZHU; HU; ZHANGFATONG; ZHAO <i>et al.</i> , 2017.

4.4.3 Argilas

As argilas são uma classe de materiais aluminossilicato e fazem parte da composição de rochas e solos. Entre as argilas mais comuns estão a caulinita, montmorilonita e aloisita, entre outras. As argilas tem sido amplamente aplicadas como adsorventes e catalisadores, devido a sua forte resistência ao calor e por ser um material altamente abundante e barato possuindo propriedades texturais favoráveis, como micro e mesoporosidade, tornando as argilas um adsorvente

promissor (DENG; YUAN; LIU; ANNABI-BERGAYA *et al.*, 2017; LIU; CAI; LIU, 2018; ZHU; SHEN; LUO, 2020).

Estudos de adsorção de benzeno a 30°C, em atmosfera de nitrogênio, foram realizados sobre argilas montmorilonita, obtendo-se capacidade máxima de adsorção de 141,2mg/g (DENG; YUAN; LIU; ANNABI-BERGAYA *et al.*, 2017). Para se melhorar as propriedades texturais e aumentar a capacidade de adsorção de COVs sobre as argilas, modificou-se a estrutura de argilas com ácido clorídrico para a adsorção de tolueno em atmosfera de nitrogênio, a 25°C e 2000ppm de concentração e notou-se um aumento da adsorção de 44,6mg/g para 90,4mg/g e um aumento da área superficial de 228m²/g para 329m²/g (WANG; SU; XU; WEN *et al.*, 2016). A Tabela 6, apresenta a remoção de diferentes COVs em diversas argilas.

Tabela 6: Adsorção de COVs por diferentes argilas.

Argila	COV	Quantidade Adsorvida (mg/g)	Fonte
Argila Pura Montmorilonita	Benzeno	141,2	DENG; YUAN; LIU; ANNABI-BERGAYA <i>et al.</i> , 2017.
Argila Pura Kaolonita	Benzeno	56,7	DENG; YUAN; LIU; ANNABI-BERGAYA <i>et al.</i> , 2017.
Argila Pura Halosita	Benzeno	68,1	DENG; YUAN; LIU; ANNABI-BERGAYA <i>et al.</i> , 2017.
Argila ativada com ácido	Tolueno	90,4	WANG; SU; XU; WEN <i>et al.</i> , 2016.
Argilas Impregnadas com sal	Tolueno	2	JARRAYA; FOURMENTIN; BENZINA; BOUAZIZ, 2010.
Argilas Impregnadas com sal	Ciclohexano	2,5	JARRAYA; FOURMENTIN; BENZINA; BOUAZIZ, 2010.
Argilas Impregnadas com sal	Clorobenzeno	3,5	JARRAYA; FOURMENTIN; BENZINA; BOUAZIZ, 2010.

Nota-se, pela análise da Tabela 6, que as argilas podem e devem ser aplicadas no processo de remoção de COVs, mas muitas vezes as quantidades adsorvidas são baixas, fazendo que a busca por novos materiais seja necessária.

4.5 Adsorção de COVs por materiais carbonáceos

A adsorção de compostos orgânicos voláteis vem sendo estudada por diferentes cientistas e alguns materiais carbonáceos ganharam destaque nesse cenário (ZHU; SHEN; LUO, 2020). As fibras ativadas de carbono (ACFs), fazem

parte dos materiais carbonáceos e começaram a ser estudadas após o carvão ativado e possuem aplicação em catálise, adsorção e eletroquímica. Quando comparadas ao carvão ativado, elas apresentam uma estrutura fibrosa mais definida, apresentam menor resistência a difusão e possuem uma maior cinética de adsorção-dessorção (ZHANG; CONG; ZHANG; LI *et al.*, 2018). Foram desenvolvidas por volta do ano de 1960 e estão na forma de microfibras arranjadas, podendo ser transformadas em linhas, tecidos, carpete, pano de papel e outras formas para otimizar os projetos de processo para uso e aplicação em engenharia (YUE; VAKILI; WANG, 2017).

Estudos de adsorção de clorofórmio foram realizados utilizando fibras ativadas de carbono e obteve-se uma adsorção de 1004mg/g, a uma temperatura de 22°C (YUE; VAKILI; WANG, 2017). A adsorção de etanol foi realizada em fibras ativadas de carbono, utilizando como agente ativante o sulfato de cobre, e uma quantidade adsorvida de 560mg/g foi obtida, a uma temperatura de 20°C (YI; LIN; CHEN; WEI, 2009a). Estudos de adsorção de acetona e etanol foram realizadas com fibras de carbono que foram produzidas pelo método da eletrofiliação de resina fenólica e posterior carbonização, obtendo assim uma quantidade de adsorção de 75,5mg/g de etanol e 125,6mg/g de acetona, a uma temperatura de 25°C, respectivamente (BAI; HUANG; ZHANG; KANG, 2019). Estudos de adsorção de acetaldeído foram realizados a uma temperatura de 25°C e obteve-se uma remoção de 20% desse adsorbato em fibras ativadas de carbono utilizando como agente ativante o La_2O_3 (B.BAUR; YURANOV; KIWI-MINSKER, 2015).

A estrutura microporosa das fibras ativadas de carbono fazem com que as mesmas possuam uma alta adsorção de COVs. São materiais com uma quantidade pequena de grupos funcionais, resultando em uma natureza hidrofóbica, que é favorável a adsorção de COVs polares ou apolares. As tecnologias de modificação permitem introduzir grupos de oxigênio funcional, aumentando assim a adsorção de COVs polares (SONG; ZHANG; CHEN; LUO *et al.*, 2017; YI; LIN; CHEN; WEI, 2008). A aplicação limitada das fibras ativadas de carbono na indústria é atribuída ao alto custo dos precursores de fibra e seus custos de processamento associados (NIKNADDAF; D.ATKINSON; SHARIATY; LASHAKI *et al.*, 2016).

Grafenos são estruturas bidimensionais e consistem em uma folha com matriz hexagonal e átomos de carbono que compartilham orbitais hibridizados do tipo sp^2 de um carbono com três átomos vizinhos (M.TAHRIRI; MONICO; MOGHANIAN; YARAKI *et al.*, 2019). Os métodos mais comuns para a produção de grafenos, a partir de grafite e outras matérias-primas, são a exfoliação, tratamentos hidrotérmicos, corte de nanotubos e deposição por vapor químico (LU; DO; DRZAL; WORDEN *et al.*, 2008).

Estudos com óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) foram realizados para a adsorção de benzeno e tolueno respectivamente, observou-se que o rGO apresentou uma maior quantidade adsorvida de ambos os adsorbatos estudados, correspondendo a 276,4mg/g para o benzeno e 304,4mg/g para o tolueno (YU; WANG; XU; CHEN *et al.*, 2018).

Síntese de óxidos de grafeno com elevadas áreas superficiais (3.502m²/g) foram realizadas e aplicadas em processos de adsorção de n-hexano obtendo um valor de adsorção de 1042mg/g, a uma temperatura de 25°C (SUN; XIA; ZHAO; LI *et al.*, 2014). O desenvolvimento de grafenos magnéticos também é uma alternativa na remoção de COVs, devido a sua elevada área superficial, estrutura robusta e propriedades magnéticas (LINGAMDINNE; KODURU; KARRI, 2019). Estudos de adsorção de diclorometano em óxidos de grafeno foram realizados, obtendo-se uma quantidade de adsorção de 240mg/g aproximadamente (ZHOU; ZHOU; ZHANG; CHEN, 2016).

Apesar dos grafenos de uma forma geral serem eficientes na remoção de compostos orgânicos voláteis, a sua síntese ainda é bastante complicada e cara (ZHU; SHEN; LUO, 2020).

Os nanotubos de carbono são constituídos por uma folha de grafeno, enrolada sob a forma de cilindro com átomos de carbono, com hibridização do tipo sp^2 (VASHIST; ZHENG; AL-RUBEAN; LUONG *et al.*, 2011). Pode ser dividido em nanotubos de carbono de parede única (SWCNT) e nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT), com base na disposição dos cilindros de grafeno (RAPHEY; HENNA; NIVITHA; MUFEEDHA *et al.*, 2019). Eles são geralmente sintetizados por métodos de descargas de arco, utilização de laser e deposição de vapor químico (ZHU; SHEN; LUO, 2020).

A utilização de nanotubos de carbono é relativamente rara, quando comparada aos demais materiais carbonáceos (ZHU; SHEN; LUO, 2020), porém

já existem alguns relatos na literatura. A adsorção de formaldeído em baixas concentrações foi realizada em nanotubos de carbono e obtiveram uma adsorção de 62,49mg/g, onde mostrou-se que a superfície do material possuía uma boa hidrofobicidade, o que gerou uma forte interação com o COV em estudo (YANG; ZHU; WEI; YANG, 2017). Estudos com nanotubos de carbono do tipo SWCNT (Oxized Single-Walled Carbon Nanotubes) oxidado com NaOCl foram realizados para adsorver álcool isopropílico, obtendo-se assim um valor de adsorção de 82mg/g (HSU; LU, 2012).

Embora os nanotubos de carbono sejam uma espécie de adsorventes que podem vir a ser aplicados em larga escala na adsorção de COVs, vale ressaltar que a agregação desses materiais ainda é um desafio para a sua ampla aplicação e os estudos de remoção de COVs utilizando esses materiais ainda são escassos (ZHU; SHEN; LUO, 2020).

Biochar é um tipo de material rico em carbono, produzido a partir de matéria-prima orgânica sob certos parâmetros, como a combustão térmica com a quantidade de oxigênio limitada ou tratamento térmico em atmosfera inerte. Muitos resíduos orgânicos podem ser usados como matéria-prima para a produção de biochar, como resíduos agrícolas, lodo proveniente do tratamento de águas residuais. Biochar apresenta algumas vantagens, como ser rico em carbono, possuir elevada capacidade de troca iônica, grande área superficial além de estabilidade térmica e mecânica (WANG & WANG, 2019). Quando aplicados na remoção de COVs, o biochar é um adsorvente eficiente, pois além de apresentar as vantagens já mencionadas, possui capacidade de adsorção elevadas para diferentes tipos de COVs (ZHANG, et al., 2017).

O Biochar é um membro representativo da família dos materiais carbonáceos e é considerado uma alternativa potencial para a captura de COVs, devido a sua elevada fonte precursora de matéria-prima e materiais de baixo custo disponíveis para a produção desses materiais. Quando comparado aos carvões ativados, o Biochar é produzido em temperaturas de pirólise mais brandas e dispensam a presença de ativações químicas. Materiais ricos em carbono, como resíduos de florestas e frutas, entre outros, podem ser aplicados para a produção de biochar (AGUAYO-VILLARREAL; MONTES-MORÁN; HERNÁNDEZ-MONTOYA; BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017; SHEN, Y.; ZHANG, N., 2019; ZHAO; LI; ZHU; TANG, 2018). Outra vantagem do biochar é

que a sua produção é barata, custando, em média, 1.000 dólares por cada 1.500kg de produção (SUZUKI; ANDRADE; SOUSA; ROLLEMBERG, 2007). As propriedades do biochar produzido, dependem do material de partida e das condições de pirólise. Geralmente, materiais com mais lignina geram mais rendimento na produção de biochar (SULIMAN; HARSH; ABU-LAIL; FORTUNA et al., 2016). O biochar produzido por carbonização nada mais é do que uma estrutura gráfica cristalina com uma estrutura porosa rudimentar (HSI; HORNG; PAN; LEE, 2011).

Estudos com biochar foram realizados para a remoção de compostos orgânicos voláteis (ZHANG; GAO; ZHENG; HU et al., 2017b). Foram produzidos 15 biochars carbonizados, de 5 matérias-primas distintas, para aplicação na adsorção de acetona, ciclohexano e tolueno, à temperatura ambiente e 50mL/min de vapor de COV. As áreas superficiais variaram entre 0,1m²/g e 388m²/g e as capacidades de adsorção entre 5,58 mg/g e 91,2mg/g (ZHANG; GAO; ZHENG; HU et al., 2017b). Biochars foram produzidos a partir do resíduo da planta nim, cana e bambu, sem a presença de agente ativante, a uma temperatura entre 350°C e 550°C, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de 65,5mg/g de tolueno (KUMAR; SINGH; KHAPRE; BORDOLOI et al., 2020).

A estrutura porosa do biochar é limitada, afetando a capacidade de adsorção de COVs. As propriedades físico-químicas dos biochars, podem ser melhoradas por ativações físicas ou químicas. Biochar pode ser considerado uma alternativa potencial aos demais materiais carbonáceos, devido a sua matéria-prima de baixo custo e abundantes na natureza e baixo consumo de energia. Geralmente são materiais com bloqueio de poros e higroscopicidade. Por fim, o biochar pode ter uma interação intermolecular difícil com a molécula do COV a ser adsorvida, devido a sua estrutura porosa rudimentar e ao bloqueio de poros (ZHU; SHEN; LUO, 2020).

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado, seja na forma granular ou em pó. Ele é conhecido pela alta capacidade de adsorção para uma grande variedade de compostos, aquosos ou gasosos. Essa capacidade é resultado de suas características superficiais, principalmente a área e a microporosidade. Os carvões ativados apresentam algumas vantagens quando comparados a zeólitos e outros materiais, como serem baratos, estáveis em soluções ácidas e básicas,

elevada resistência térmica, utilização de resíduo de biomassa na produção, boas propriedades texturais, entre outras (DAUD; HOUSHAMND, 2010)

Por causa do alto custo do uso do carvão ativado de origem mineral, muitos trabalhos vêm buscando desenvolver adsorventes de baixo custo. Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se exige pouco processamento, é abundante na natureza e é um sub-produto de um processo ou um resíduo de atividade agrícolas, extrativistas ou industriais (E.BAILEY; OLIN; BRICKA; ADRIAN, 1999). Os carvões ativados são produzidos tendo como matéria-prima materiais ricos em carbono, tal como turfa, madeira, nozes, etc. após passar por processo de ativação e carbonização (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017b). Os carvões estão entre os mais populares adsorventes, devido a sua alta eficiência, excelente capacidade de adsorção, estabilidade térmica, etc.

Os carvões ativados são considerados um adsorvente versátil, com área superficial elevada (400 m²/g a 2.800m²/g), com estrutura porosa bem desenvolvida (0,5 cm³/g a 1,4cm³/g), e elevadas capacidades de adsorção (ZHU; SHEN; LUO, 2020). Vários são os estudos realizados com carvões ativados aplicados para a adsorção de compostos orgânicos voláteis. A adsorção de tolueno a 25°C, a uma concentração de 200 ppm, em atmosfera de nitrogênio, foi realizada em carvões ativados utilizando como precursores a madeira e casca de coco. As áreas variaram entre 570 m²/g a 1.284m²/g e as capacidades de adsorção entre 62,5mg/g a 184mg/g (YANG; YI; TANG; ZHAO *et al.*, 2017b). Estudos também foram realizados com acetona, com o objetivo de se avaliar a interação dos grupos funcionais do carvão com o adsorbato a 27°C, 500ppm, em atmosfera de nitrogênio. O carvão produzido com ácido nítrico como agente ativante e casca de coco como biomassa apresentou capacidade de adsorção de 433,9mg/g, que foi atribuído a interação entre os grupos carboxílicos presentes no carvão com a acetona (YU; LIU; LIN; ZHU *et al.*, 2018a).

Estudos de produção de carvões foram realizados para a adsorção de n-octano e etanol, utilizando como biomassa caroços de oliva, que são um resíduo abundante da indústria de azeite. Os carvões foram produzidos utilizando tratamentos térmicos e químicos e os resultados obtidos foram satisfatórios (J.F.VIVO-VILCHES; PÉREZ-CADENAS; CARRASCO-MARÍN; F.J.MALDONADO-HÓDAR, 2015). Carvões ativados com dióxido de carbono

também foram produzidos a partir do resíduo do pó de serragem, utilizando temperaturas de ativação de 700°C, 720°C, 740°C e 760°C e áreas específicas de 302m²/g a 465m²/g foram obtidas e uma capacidade máxima de 13,7mg/g (MAZLAN; UEMURA; YUSUP; ELHASSAN *et al.*, 2016). O Quadro 4 apresenta os diferentes tipos de materiais carbonosos aplicado na captura de diferentes COVs.

Quadro 4: Materiais Carbonosos aplicados na Captura de COVs.

Carvão	COV	Captura		
		Condições	Quantidade (m/g)	Fonte
Carvões (lascas de madeira)	Tolueno	25°C, 2000ppm e atmosfera de nitrogênio O método usado foi a titulometria	184mg/g	YANG; YI; TANG; ZHAO <i>et al.</i> , 2017a.
Carvão ativado comercial	Tolueno		281,6mg/g	LI; SUN; LI; KEENER, 2012.
Carvão ativado comercial	Xileno		314,5mg/g	LI; SUN; LI; KEENER, 2012.
Carvão ativado comercial	Acetona		147,5mg/g	LI; SUN; LI; KEENER, 2012.
Carvão (bambo)	Metanol e tolueno	Cálculo teórico utilizando a aproximação de gradiente generalizado	915,3 e 622,9m/g	SU; CHEN; ZOU; ZENG <i>et al.</i> , 2020.
Carvão (Madeira)	Acetona	Análise Termogravimétrica a 20°C e 1atm por 60 minutos. Os vapores de VOC foram gerados por um sistema de geração de vapor	100mg/g	XIANG; ZHANG; CHEN; FANG <i>et al.</i> , 2020.

Quadro 4 (continuação): Materiais Carbonosos aplicados na Captura de COVs.

Carvão (Madeira)	Etanol	Análise Termogravimétrica a 20°C e 1atm por 60 minutos. Os vapores de VOC foram gerados por um sistema de geração de vapor	65mg/g	XIANG; ZHANG; CHEN; FANG <i>et al.</i> , 2020.
Carvão (Madeira)	Clorofórmio	Análise Termogravimétrica a 20°C e 1atm por 60 minutos. Os vapores de VOC foram gerados por um sistema de geração de vapor	80mg/g	XIANG; ZHANG; CHEN; FANG <i>et al.</i> , 2020.
Carvão (Madeira)	Ciclohexano	Análise Termogravimétrica a 20°C e 1atm por 60 minutos. Os vapores de VOC foram gerados por um sistema de geração de vapor	70mg/g	XIANG; ZHANG; CHEN; FANG <i>et al.</i> , 2020.
Carvão (Madeira)	Tolueno	Análise Termogravimétrica a 20°C e 1atm por 60 minutos. Os vapores de VOC foram gerados por um sistema de geração de vapor	60mg/g	XIANG; ZHANG; CHEN; FANG <i>et al.</i> , 2020.
Biochar (Nim, bagaço de cana de açúcar e bambu)	Tolueno	Análise Térmica em atmosfera de nitrogênio a 120°C por 1 hora	65,5mg/g	KUMAR; SINGH; KHAPRE; BORDOLOI <i>et al.</i> , 2020.
Fibras de carbono (piche isotrópico)	Clorofórmio	Análise termogravimétrica, 30mL de nitrogênio a 22°C	1004mg/g	YUE; VAKILI; WANG, 2017.
Óxido de Grafeno	Benzeno	Cromatografia Gasosa em atmosfera de nitrogênio e 50ppm de VOC	216,2mg/g	YU; WANG; XU; CHEN <i>et al.</i> , 2017.
	Tolueno		240,6mg/g	
Óxido de Grafeno reduzido	Benzeno		276,4mg/g	
	Tolueno		304,4mg/g	

Em resumo os carvões ativados têm se mostrado eficientes na adsorção de compostos orgânicos voláteis, pois possuem uma capacidade de adsorção elevada e podem ser aplicados a uma ampla variedade de COVs.

4.6 Vantagens de se utilizar carvões ativados em relação aos demais materiais

Existem diversos materiais que podem ser aplicados no processo de captura de COVs, sendo que cada um deles possui as suas respectivas vantagens e desvantagens, aqui iremos apresentar as vantagens e desvantagens de todos os materiais em relação aos carvões ativados, que são materiais relativamente baratos de serem produzidos e com uma elevada capacidade de adsorção de diferentes COVs (ZHU, SHEN, & LUO, 2020).

Os zeólitos possuem capacidade de adsorção comparável aos carvões ativados e biochar, devido a superfície e poros específicos ajustáveis na sua estrutura. Os zeólitos são um dos adsorventes convencionais na adsorção de COVs, graças a sua estabilidade térmica, alta capacidade de adsorção e reprodutibilidade. Apesar das vantagens, o processo de síntese de zeólitos é caro, complexo e demorado além de apresentarem elevada afinidade por umidade (H.TAMON; H.ISHIZAKA; T.YAMAMOTO; T.SUZUKI, 1999). Devido a síntese complexa e elevada afinidade por umidade, os carvões ativados destacam-se em relação aos zeólitos.

Quando estudamos adsorção de COVs, um dos materiais que mais se destaca devido a sua elevada capacidade de adsorção são as estruturas orgânicas metálicas, sendo que muitas vezes essas estruturas apresentam um valor de adsorção maior do que os carvões ativados. Porém o alto valor no processo de síntese desses materiais acaba tornando os carvões ativados mais favoráveis para aplicação na remoção de COVs (ZHU; SHEN; LUO, 2020).

As argilas *in natura* são uma proposta de adsorventes de COVs devido ao seu baixo custo e estabilidade térmica favorável. Porém o processo de adsorção pode ser limitado pela presença de grupos silanol na superfície da argila e a estruturas de poros não desenvolvidas, tornando os carvões ativados mais promissores. Modificação química na superfície das argilas pode ser uma alternativa para o aumento da capacidade de adsorção das mesmas (ZHU; SHEN; LUO, 2020).

Entre os materiais carbonosos que podem ser aplicados no processo de remoção de COVs, encontram-se as fibras ativadas de carbono, que devido a sua distribuição de poros, os valores de adsorção encontrados são elevados.

Porém o que torna esse material difícil de aplicar em grande escala é o processo para introduzir grupos de oxigênio na superfície, que são caros e demorados, além desses materiais terem uma aplicação limitada na indústria devido ao alto custo dos precursores e seus custos de processos associados (SONG; ZHANG; CHEN; LUO *et al.*, 2017; YI; LIN; CHEN; WEI, 2008) (NIKNADDAF; D. ATKINSON; SHARIATY; LASHAKI *et al.*, 2016). Algo semelhante acontece com o grafeno e com os nanotubos de carbono, que são eficientes na remoção de COVs, porém o custo no processo de síntese é muito caro, fazendo que seja necessário a busca por novas rotas de síntese e de materiais precursores mais baratos (ZHU; SHEN; LUO, 2020).

Quando comparado aos demais materiais, o biochar é um material com potencial adsorptivo elevado, devido ao seu baixo custo e a o seu método de síntese ser mais simples que os dos demais materiais, além de dispensarem a presença de ativações químicas, reduzindo assim a quantidade de resíduos químicos produzidos (AGUAYO-VILLARREAL; MONTES-MORÁN; HERNÁNDEZ-MONTOYA; BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017; SHEN, Y.; ZHANG, N., 2019; ZHAO; LI; ZHU; TANG, 2018). Porém, comparando-se o biochar com o carvão ativado, o mesmo apresenta algumas desvantagens, como uma estrutura porosa mais rudimentar e menos desenvolvida limitando assim a capacidade de adsorção (ZHU; SHEN; LUO, 2020).

De uma maneira geral, os carvões ativados são materiais promissores devido ao seu baixo custo de síntese, elevada capacidade de adsorção, estrutura porosa desenvolvida, fazendo assim com que o processo de adsorção seja maior, estabilidade térmica e estabilidade em soluções ácidas e básicas (DAUD; HOUSHAMND, 2010), fazendo assim com que o desenvolvimento de carvões para captura de COVs seja estimulado.

4.7 Metodologias utilizadas para a adsorção de COVs

Várias metodologias tem sido empregadas para a adsorção de compostos orgânicos voláteis, tais como, cromatografia gasosa (CG) (KUTLUAY; TEMEL, 2020); análise termogravimétrica (XIANG; ZHANG; CHEN; FANG *et al.*, 2020)

(ANDRADE, MENEZES, FIUZA-JR, & ANDRADE, 2020); método volumétrico (LI; SUN; LI; KEENER, 2012); e, cálculo teórico (SU, ET AL., 2020), entre outros.

A cromatografia gasosa é um tipo de cromatografia na qual a fase móvel é um gás. A presença de uma fase móvel gasosa torna a CG útil a separação de substâncias como os compostos orgânicos voláteis que ocorrem naturalmente como gases ou podem ser colocados facilmente em uma fase gasosa. Essa mesma característica torna a CG útil no exame de muitas substâncias químicas voláteis que são de interesse em áreas como testes ambientais, análise forense e atividades na indústria de petróleo (HAGE & CARR, 2012).

Vários estudos de adsorção de COVs foram realizados utilizando a cromatografia gasosa como metodologia. Estudos de remoção de acetona e isopropanol utilizando a cromatografia gasosa sobre carvões ativados com ácido fórmico, ácido oxálico e ácido sulfâmico respectivamente, obtendo-se uma capacidade de adsorção de 371,85mg/g de acetona e 367,43mg/g de isopropanol (TANG, *et al.*, 2016). Estudos de adsorção de o-xileno foram realizados sobre sílica gel utilizando como técnica a CG, obtendo-se uma porcentagem de remoção de 55,8% (SUI, WANG, HE, HAN, & LI, 2019).

Um dos tipos mais comuns de técnicas utilizadas em toda a Química é a Técnica Volumétrica e costuma ser aplicada para medir a pureza e a concentração de ácidos e bases (HAGE & CARR, 2012). Essa técnica pode ser adaptada e utilizada para a adsorção de COVs (YANG, ET AL., 2018), carvões ativados derivado de lascas de madeira foram aplicadas para a remoção de tolueno, obtendo uma capacidade de adsorção de 184mg/g (YANG, *et al.*, 2018). Carvão ativado comercial também foi utilizado para a remoção de tolueno utilizando-se o método volumétrico, obtendo-se uma quantidade de adsorção de 281,6mg/g (LI, SUN, LI, & KEENER, 2012).

Apesar de não muito utilizado, o cálculo teórico também faz parte das metodologias utilizadas para a adsorção de COVs, estudos de adsorção de metanol e tolueno foram realizados em carvões ativados derivados de bambu, obtendo-se 915,3mg/g e 622,9mg/g de quantidade de adsorção, respectivamente (SU; GUO; CHEN; ZOU *et al.*, 2020). A Tabela 7 apresenta os principais resultados obtidos para as diferentes metodologias utilizadas na captura de COVs.

Tabela 7: Principais Metodologias Aplicadas na Captura de Diferentes COVs.

Material	Metodologia Utilizada	COV em estudo	Quantidade Adsorvida (mg/g)	Fonte
Carvões (lascas de madeira)	Cromatografia Gasosa	Tolueno	184	YANG, et al., 2018.
Carvão ativado comercial	Cromatografia Gasosa	Tolueno	281,6	LI, SUN, LI, & KEENER, 2012.
Carvão ativado modificado com ácido	Cromatografia Gasosa	Acetona	362,57	TANG, et al., 2016.
Carvão ativado modificado com ácido	Cromatografia Gasosa	Isopropanol	367,43	TANG, et al., 2016.
Nova Estrutura tridimensional	Cromatografia Gasosa	Estireno	353,61	LI X. , et al., 2019.
Carvão ativado comercial	Técnica Volumétrica	Tolueno	184	YANG, et al., 2018.
Carvão ativado comercial	Técnica Volumétrica	Tolueno	281,6	LI, SUN, LI, & KEENER, 2012.
Carvão ativado derivado do bambu	Cálculo Teórico	Metanol	915,3	SU, et al., 2020.
Carvão ativado derivado do bambu	Cálculo Teórico	Tolueno	622,9	SU, et al., 2020.

Além dessas técnicas, uma outra técnica bastante utilizada na captura de COVs é a Análise Termogravimétrica (TGA). Trata-se de uma técnica na qual a massa de uma amostra é medida de acordo com a variação de temperatura da amostra, sendo que o instrumento que realiza esse tipo de estudo é conhecido como termobalança. A análise termogravimétrica é valiosa para analisar como uma amostra muda de acordo com a temperatura (HAGE & CARR, 2012), sendo que essa técnica pode ser adaptada para a captura de COVs, que é uma das técnicas que oferece maior precisão nos resultados, por se tratar de um sistema altamente analítico e preciso (YUE, VAKILI, & WANG, 2017). O Quadro 5 apresenta os diversos COVs que foram capturados utilizando como técnica a termogravimetria:

Quadro 5: Diferentes COVs capturados utilizando termogravimetria como técnica.

Material	COVs	Quantidade Adsorvida (mg/g)	Fonte
Microesferas de carvão ativado derivado do endocarpo do caroço de manga	Acetona	472	ANDRADE, MENEZES, FIUZA-JR, & ANDRADE, 2020.
Carvão ativado derivado do betume australiano	Acetona	601	HUANG, CHOU, & TENG, 2002.
Carvão ativado derivado do betume australiano	n-hexano	673	HUANG, CHOU, & TENG, 2002.
Fibras Ativadas de Carbono	Acetona	85,9	FOSTER, FUERMAN, ECONOMY, LARSON, & ROOD, 1992.
Fibras Ativadas de Carbono	Ciclohexano	80,5	FOSTER, FUERMAN, ECONOMY, LARSON, & ROOD, 1992.
Fibras Ativadas de Carbono	Benzeno	84,9	FOSTER, FUERMAN, ECONOMY, LARSON, & ROOD, 1992.
Fibras Ativadas de Carbono	Tolueno	87,7	FOSTER, FUERMAN, ECONOMY, LARSON, & ROOD, 1992.
Fibras Ativadas de Carbono	Tricloroetano	83,4	FOSTER, FUERMAN, ECONOMY, LARSON, & ROOD, 1992.
Biochar derivado da mistura de 5 biomassas	Acetona	90	ZHANG, <i>et al.</i> , 2017.
Biochar derivado da mistura de 5 biomassas	Ciclohexano	75	ZHANG, <i>et al.</i> , 2017.
Biochar derivado da mistura de 5 biomassas	Tolueno	64	ZHANG, <i>et al.</i> , 2017.
Carvão ativado derivado da casca de madeira	Acetona	217	YUE, VAKILI, & WANG, 2017.
Carvão derivado de casca de madeira	Clorofórmio	80	XIANG; ZHANG; CHEN; FANG <i>et al.</i> , 2020.
Fibras de Carbono	Clorofórmio	1004	YUE; VAKILI; WANG, 2017.
Zeólita MFI	Diclorometano	252	WANG Y. , <i>et al.</i> , 2019.
Zeólita MFI	n-hexano	150	WANG Y. , <i>et al.</i> , 2019.
Zeólita MFI	Tolueno	80	WANG Y. , <i>et al.</i> , 2019.

Conforme apresenta o Quadro 5, a análise termogravimétrica pode ser aplicada para uma ampla variedade de COVs, devido a sua elevada precisão e capacidade de utilizar diversos materiais como adsorventes. O presente estudo apresenta a adsorção de diferentes COVs utilizando termogravimetria como técnica de estudo.

4.8 Mecanismo de interação entre o adsorvente-adsorbato: Sorção Física

A adsorção ocorre pela interação entre o adsorvente e o adsorbato por meio da força de Van der Waals ou força de dispersão. Por causa da interação fraca, não existe nenhuma ligação química mais forte envolvida e baixa liberação de calor, o sólido adsorvente pode ser regenerado facilmente e manter a sua estrutura original de forma inalterada (LE-MINH; SIVRET; SHAMMAY; STUETZ, 2018).

A adsorção pode ocorrer principalmente por 3 etapas: adsorção de superfície externa, dispersão e difusão das partículas nos microporos do adsorvente (YANG; YI; TANG; ZHAO *et al.*, 2018), conforme nos mostra a Figura 8:

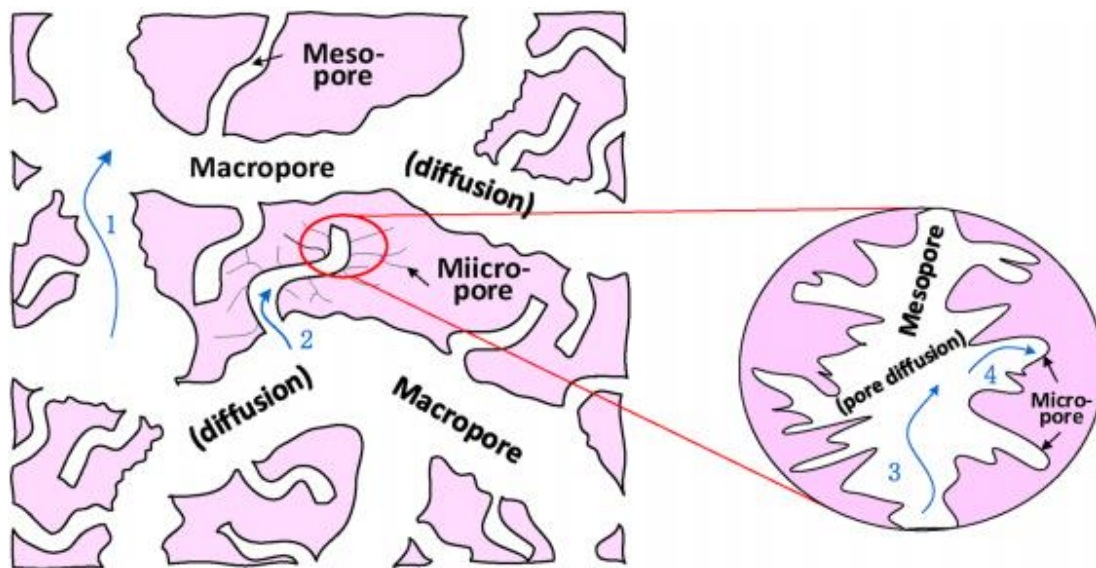


Fig. 8: Ilustração de adsorção física em adsorventes porosos.

Fonte: YANG; YI; TANG; ZHAO *et al.*, 2018.

Conforme apresenta a Figura 8, a adsorção física ocorre primeiramente pela adsorção na superfície externa, seguida da difusão do adsorbato nos maiores poros até que eles atingem os microporos e difundem-se nele. A taxa de adsorção é determinada pela quantidade de micro e mesoporos disponíveis para que o processo de adsorção aconteça. Durante a fase de difusão interna,

os vapores dos COVs entram na superfície interna através da difusão dos poros (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017b).

Em termos de adsorventes porosos, a adsorção física depende principalmente de sua área superficial e da estrutura de poros (ZHU; SHEN; LUO, 2020). Estudos investigativos em carvões ativados foram realizados na adsorção de formaldeído a 26°C e uma concentração de 36,5ppm, concluindo que carvões ativados com maiores áreas específicas (1084m²/g) e volume total de poros (0,41cm³/g) possuem melhor capacidade de adsorção (400mg/g) em comparação com carvões ativados de área e volume de poros menores (CARTER; KATZ; JR; RAMIREZ, 2011). Estudos comparando a adsorção de acetona em diferentes carvões ativados foram realizados, apontando que carvões ativados com maior área de microporos (329m²/g) e volume de microporos (0,167cm³/g), obtiveram maiores capacidades de adsorção (318,9mg/g) apesar da menor área específica. Sugere-se que a estrutura porosa foi o fator crucial para afetar a adsorção física observada neste estudos (YU; LIU; LIN; ZHU *et al.*, 2018b).

Os microporos podem oferecer os melhores locais para a adsorção acontecer, porém não podemos ignorar o efeito que os mesoporos e os macroporos também possuem. Na maioria dos casos, apenas macroporos são expostos diretamente á superfície externa de adsorventes porosos. Os mesoporos são os caminhos dos macroporos, que fornecem os canais de transporte para as moléculas dos COVs entrarem nos microporos. Os macroporos tem uma contribuição muito pequena para a área da superfície total (cerca de 5%) enquanto os mesoporos e microporos contribuem com a maioria da proporção (cerca de 95%) a depender do método aplicado (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017b). De uma forma geral, a capacidade de adsorção depende não apenas de microporos bem desenvolvidos, mas também de mesoporos e macroporos adequados. É importante notar que um volume muito mais estreito de microporos (tamanho < 0,7nm) pode aumentar a resistência à difusão levando a baixas taxas de difusão, ao depender do tamanho do COV em estudo (ZHANG; GAO; CREAMER; CAO *et al.*, 2017b).

A superfície do adsorvente é regulada pela natureza da matéria-prima e as técnicas de modificação, tais como impregnação química, tratamento hidrotérmico com agentes ativantes, calcinação, entre outras (QIAO; MOCHIDA;

HORI; MAEDA, 2002). Entre os grupos comuns nas superfícies de materiais porosos, os grupos contendo oxigênio e nitrogênio são os mais comumente encontrados (ZHU; SHEN; LUO, 2020).

Carvões ativados contendo grupos funcionais com oxigênio facilitam a polaridade da superfície, já que esses grupos tem uma afinidade em adsorver COVs polares, como metanol, etanol e acetona através da formação das ligações de hidrogênio (J.J.PIGNATELLO; MITCH; XU, 2017). Os grupos contendo nitrogênio são causados pelos tratamentos de amônio, ácido nítrico e compostos nitrogenados, que tendem a aumentar o pH dos adsorventes. O desempenho da adsorção de adsorventes com grupos funcionais contendo nitrogênio tende a aumentar, já que os grupos funcionais de nitrogênio podem melhorar os sítios ativos na superfície do adsorvente para a adsorção química (FIGUEIREDO, 2013; SHEN; LI; LIU, 2008). Se desejamos obter um carvão ativado com grande área superficial e para a adsorção de COVs hidrofóbicos, é recomendável a ativação com agentes ativantes alcalinos, pois os mesmos produzem carvões com elevadas área de superfície e hidrofóbicos. Já os tratamentos ácidos estão relacionados ao aumento dos grupos funcionais na superfície (SONG, ZHANG, CHEN, LUO, & CRITTENDEN, 2017).

De uma maneira geral, a adsorção física em materiais porosos é determinada pela área da superfície, estrutura dos poros, propriedades da superfície e propriedades do adsorbato. Do ponto de vista microscópico é determinado principalmente pela força de Van der Waals, preenchimento de microporos e condensação capilar. A grande área de superfície específica e estrutura de poros bem desenvolvida, especificamente a estrutura de microporos, tem efeito positivo na adsorção física.

4.9 Cinética de Adsorção de COVs

Um dos fatores mais importantes no processo de adsorção é a cinética de adsorção. O estudo cinético de adsorção fornece informações da taxa de adsorção, o desempenho do adsorvente utilizado e o mecanismo de transferência de massa. Conhecer a cinética de adsorção é essencial para o projeto de sistemas de adsorção. A cinética de adsorção é descrita em 3 etapas,

sendo que a primeira etapa é a difusão externa, onde o adsorbato transfere-se através de um filme ao redor do adsorvente; a segunda etapa é a difusão interna que descreve a difusão do adsorbato nos poros do adsorvente e a terceira etapa é a adsorção do adsorbato nos sítios ativos do adsorvente (WANG & GUO, 2020). A Figura 9 apresenta um esquema de cinética de adsorção:

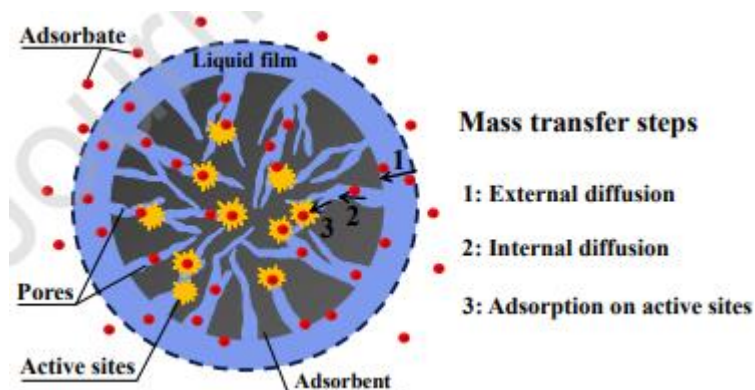


Fig. 9: Passos da Cinética de Adsorção.

Fonte: WANG & GUO, 2020.

Vários modelos de adsorção foram criados para descrever os fenômenos envolvidos no processo de adsorção. Como o modelo de pseudo primeira ordem (LAGERGREN, 1898); modelo de pseudo segunda ordem (HO, WASE, & FORSTER, 1996); Elovich (ELOVICH & LARIONOV, 1962); Avrami (LOPES, ANJOS, VIEIRA, & CESTARI, 2003); Fractais (BOUNDATI, ZIAT, NAJI, & SAIDI, 2019); difusão intrapartícula (WEBER & MORRIS, 1963) entre outros.

O modelo de Pseudo primeira-ordem foi proposto em 1898 por Lagergren e tem sido usado frequentemente para calcular os parâmetros q_e e K_1 , onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio e K_1 é a constante cinética de primeira ordem que é usada frequentemente para descrever a velocidade quando equilíbrio de adsorção é atingido (WANG & GUO, 2020). As equações 17 e 18 apresentam as equações do modelo de pseudo primeira-ordem:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (17)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (18)$$

Apesar de existir a equação linearizada, é mais prudente fazer as modelagens de adsorção utilizando a forma não linear, já que o processo de linearização pode causar estimativas imprecisas dos parâmetros (WANG & GUO, 2020). O modelo de Pseudo segunda ordem foi primeiramente aplicado como modelo na adsorção de chumbo em turfa (HO, WASE, & FORSTER, 1996) e desde então foi amplamente utilizado para descrever os processos de adsorção de uma forma geral. É um modelo utilizado para prever os dados experimentais de adsorção e para calcular as constantes de adsorção (WANG & GUO, 2020). Um dos parâmetros obtidos pelo modelo de Pseudo segunda ordem é a o K2, que assim como o K1 é utilizado para descrever a taxa de equilíbrio de adsorção (PLAZINSKI, RUDZINSKI, & PLAZINSKA, 2009). As fórmulas não linear e linear são apresentadas nas equações 19 e 20, respectivamente:

$$\frac{dq_t}{dt} = K1(qe - qt)^2 \quad (19)$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K2qe^2} + \frac{1}{qe} \quad (20)$$

As premissas básicas do modelo de Elovich são que a energia de ativação aumenta com o aumento da adsorção e que a superfície do adsorvente é heterogênea. É bastante utilizada para modelagem de adsorção de um gás ou vapor em uma superfície sólida (ELOVICH & LARIONOV, 1962). As equações não linear e linear são mostradas nas equações 21 e 22, respectivamente:

$$\frac{dq_t}{dt} = ae^{-bqt} \quad (21)$$

$$qt = \frac{1}{b} \ln(abt) \quad (22)$$

Quando os modelos de pseudo primeira e segunda ordem não oferecem bons resultados, o modelo de Avrami é uma alternativa de modelagem a fim de encontrar uma boa correlação de dados experimentais e calculados. Trata-se de um modelo de adaptação da modelagem de cinética de decomposição térmica (LOPES, ANJOS, VIEIRA, & CESTARI, 2003). A equação cinética de Avrami tem sido empregada com sucesso para explicar a cinética de vários processos de

adsorção envolvendo diferentes adsorventes e adsorbatos, que propõe que em vez do mecanismo de adsorção seguir apenas uma ordem cinética inteira, o processo de adsorção poderia seguir várias cinéticas de múltiplas ordens que são alteradas durante o contato do adsorbato com o adsorvente (ROYER, *et al.*, 2009). As equações 23 e 24 apresentam as equações de Avrami, respectivamente:

$$\alpha = 1 - \exp \{-Kav(t)^n\} \quad (23)$$

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = n \ln Kav + n \ln t \quad (24)$$

A cinética do tipo fractal é inicialmente a expressão de reações de difusão limitada que ocorrem em espaços fractais. Foi uma equação criada para expressar o coeficiente de taxa que exibiu “memórias temporárias”. As fórmulas não linear e linear da equação fractal é mostrada nas equações 25 e 26:

$$\frac{dqt}{dt} = K_{n,h} t^{-h} (qe - qt)^n \quad (25)$$

$$qt = qe \left[1 - (1 + qe^{(n-1)}(n-1) \frac{K_{n,h}}{(1-h)} t^{(1-h)})^{-\frac{1}{n-1}} \right] \quad (26)$$

Os modelos cinéticos de difusão interna assumem que a difusão do adsorbato dentro do adsorvente é a etapa mais lenta. A difusão do adsorbato no filme líquido em torno do adsorvente e a adsorção do sítio ativo são mais rápidos (WANG & GUO, 2020). Weber e Morris, em 1963, deduziram um modelo para descrever o processo de difusão intrapartícula e trata-se de um modelo simples, conveniente e que tem sido amplamente aplicado para descobrir a etapa de controle de um processo de adsorção (WEBER & MORRIS, 1963) (WANG & GUO, 2020). A equação 27 mostra a fórmula de difusão intrapartícula:

$$qt = Kt^{1/2} \quad (27)$$

A cinética é um dos principais fatores para se entender o fenômeno de adsorção. A cinética descreve a taxa de adsorção e controla as mudanças nas propriedades químicas com o passar do tempo. As taxas nas quais o adsorbato é transferido para a superfície do adsorvente e que são acumulados lá,

determinam a cinética de adsorção e, portanto, a eficiência da adsorção. O estudo da cinética fornece uma visão sobre o possível mecanismo de adsorção junto com as vias de reação (BOUNDATI, ZIAT, NAJI, & SAIDI, 2019). Nesse trabalho pretende-se usar os modelos acima descritos, para entender qual o modelo cinético que mais se encaixa nos resultados obtidos.

5. EXPERIMENTAL

5.1 Materiais e Métodos

5.1.1 Coleta e preparo dos troncos de bananeira



Fig. 10: Biomassa utilizada nesse estudo: (a) Planta da Bananeira in natura; e, (b) Pseudocauls após corte da planta.

A Figura 10 apresenta imagens dos troncos de bananeira. Os troncos de Bananeira foram coletados na Residência da Universidade Federal da Bahia, localizada na cidade do Salvador, Bahia. Após a coleta, o material foi cortado em pequenos pedaços de aproximadamente 2cm x 2cm e seco lentamente em estufa de circulação ar em três etapas para remoção do excesso de umidade até a completa secagem. Na primeira etapa a amostra permaneceu a 60°C (24 h), logo depois a temperatura foi elevada a 80°C, por 24 horas e por fim uma secagem a 105°C (24h), aplicando no final do processo as normas técnicas de preparo ASTM E1757 e E1756. Logo após, a biomassa foi triturada em um moinho de facas (Tecnal - ET-680), e peneirado numa faixa granulometria entre 35 e 115 mesh (0500 e 0,125mm).

5.1.2 Caracterização da biomassa:

A biomassa foi caracterizada no intuito de avaliar o perfil de decomposição térmica da pirólise e combustão do carvão e mensurar o potencial energético de produção de carvões. Para estudar as características térmicas da pirólise do tronco da bananeira e avaliar a decomposição dos macrocomponentes (celulose, hemicelulose e lignina) foram utilizadas análises termogravimétricas, em um equipamento DTG-60H Shimadzu (TG/DTA) (precisão de medição de temperatura, $\pm 2^{\circ}\text{C}$, sensibilidade da microbalança, 0,001mg), em condições dinâmicas e isoterma, na faixa de 25°C a 1.000°C . Os experimentos foram realizados sob uma atmosfera de nitrogênio, com vazão volumétrica de 50mL/min, e uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

As análises imediatas foram realizadas empregando os métodos ASTM E1757 e E1755, para calcular o teor de material altamente volátil, material medianamente volátil, carbono fixo e cinzas. Na primeira etapa foi realizada uma análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio de 25°C a 1.000°C , com o objetivo de se determinar a temperatura de início de formação de um platô, indicando a formação do carbono fixo. Na segunda etapa realizou-se uma outra análise termogravimétrica, utilizando a temperatura observada na primeira etapa, como ponto para a troca do gás nitrogênio por ar sintético.

A identificação e quantificação do teor de inorgânico na biomassa em questão foi realizada utilizando um espectrômetro de raios-X com dispersão de energia, EDX- 720 Shimadzu, com fonte de radiação de ródio, operando a 15kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10mm. As amostras foram analisadas na forma de pó em suporte de polipropileno com diâmetro de 5mm, sobre filme de polipropileno de 5nm de espessura. As amostras foram analisadas sob vácuo. O teor de inorgânicos obtido foi normalizado pelo teor de cinzas obtido na termogravimetria, multiplicando-se a porcentagem de cada óxido pela quantidade de cinzas do material e depois dividindo por 100.

5.1.3 Preparo dos carvões ativados

A biomassa foi pirolisada numa primeira etapa por rota hidrotérmica por duas horas, utilizando autoclave em aço inox, com copo interno em teflon, 5g de biomassa e 80ml de solução aquosa do agente ativante. A solução ativante foi preparada na proporção biomassa/agente ativante (1:1 ou 1:3) utilizando como ativante hidróxido de potássio ou cloreto de zinco. Logo após, o material foi seco em estufa a 150°C até massa constante, pirolisado por 2h, a 750°C, em atmosfera de nitrogênio com vazão volumétrica de 150mL/min e razão de aquecimento de 5°C/min. Os carvões produzidos foram lavados com uma solução de ácido clorídrico 0,5mol/L para remoção dos carbonatos e resíduos de agente ativante seguida de uma nova lavagem com água deionizada. Como referência para os estudos de ativação, foi produzido um material sem qualquer ativação química utilizando os mesmos métodos, sendo nomeado de Biochar. Os materiais produzidos por ativação de KOH, foram chamados de BK11 e BK13 para as proporções 1:1 e 1:3 respectivamente e os materiais produzidos com ZnCl₂ foram chamados de BZ11 e BZ13 também para as proporções 1:1 e 1:3.

5.1.4 Caracterização dos carvões ativados

Com o objetivo de se estudar os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões, utilizou-se um equipamento de FTIR Spectrum 400 (Perkin Elmer) entre 4000 e 400cm⁻¹ com resolução de 2cm⁻¹ e 20 varreduras utilizando pastilhas de KBr. A organização estrutural dos materiais produzidos foi avaliada por difração de raios-X, utilizando um difratômetro Shimadzu XRD 6000, operando com uma radiação monocromática CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), a uma voltagem de 40 kV, corrente de 30mA, com uma radiação monocromática. O ângulo de difração variou na faixa $2\theta=7-70^\circ$, com intervalos de 2°min^{-1} e 0,02000s de integração. Foram utilizadas as seguintes fendas: na divergência, fenda = 1,0 (deg), na dispersão, fenda = 1,0 (deg) e na recepção uma fenda = 0,3 (mm). O teor de cinzas e carbono fixo dos carvões produzidos, foram obtidos por ensaios de análises termogravimétricas utilizando o equipamento (Shimadzu® TG-50), de 30 a 1.000°C com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$

sob fluxo de ar sintético de 100 mL min⁻¹. A identificação e quantificação do teor de inorgânico dos carvões foram obtidos por um espectrômetro de raios-X com dispersão de energia, EDX720 Shimadzu, com fonte de radiação de ródio, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10mm. As amostras foram analisadas na forma de pó em suportes de polipropileno com diâmetro de 5mm, vedados com filme de polipropileno de 5mm de espessura. As análises foram realizadas sob vácuo.

As propriedades texturais das amostras foram investigadas utilizando o equipamento ASAP2020, *Micromeritics*, na faixa pressão relativa de $10^{-5} < P/P_0 < 0,99$. Antes das análises, as amostras foram degaseificadas por 10h a 300°C em 4,0µmHg de vácuo. A área superficial BET foi obtida pelo método multiponto, na faixa de $0,05 < P/P_0 < 0,2$ e a área superficial de microporos foram calculadas utilizando a equação de Dubinin-Astakhov (DA). A distribuição dos tamanhos dos poros (PSD) foi calculada com base na teoria da densidade funcional não-local (NLDFT), utilizando o modelo de poros em forma de fenda. As micrografias foram coletadas utilizando um equipamento SEM (Hitachi S3400N® Microscópio Eletrônico de Varredura). A faixa de magnificação utilizada durante a análise foi de 1K e 5K.

5.1.5 Testes de captura de COVs

Os compostos orgânicos voláteis utilizados nesse estudo foram: diclorometano (*Carolina Chemical*, 99,8%), clorofórmio (*Carolina Chemical*, 99,9%), acetato de etila (PA Sigma-Aldrich, ≥ 99.5%), hexano (PA Sigma-Aldrich, 98,5%) e ciclohexano (PA Sigma-Aldrich, ≥ 99%). Os experimentos de adsorção foram realizados por análise termogravimétrica, utilizando um sistema composto por analisador térmico (Shimadzu® TG-50), à pressão atmosférica, conforme descrito na Figura 11.

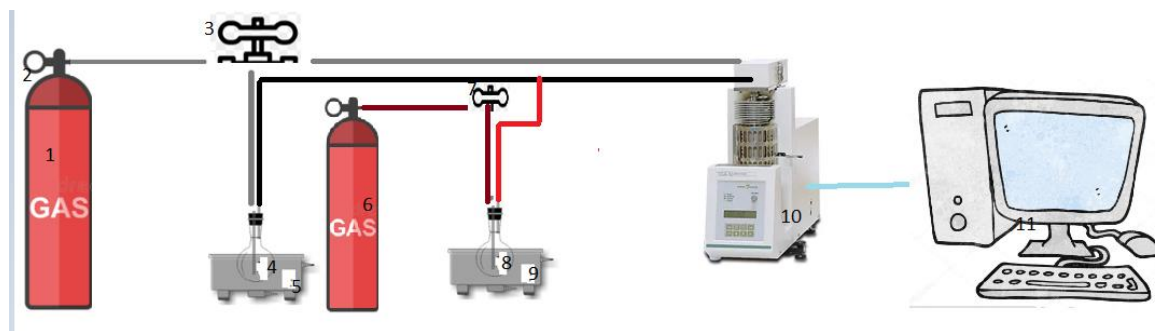


Fig. 11: Sistema utilizado para a captura de COVs em umidade relativa de 70% utilizando análise térmica. 1- Cilindro contendo gás de purga; 2- Válvula do cilindro; 3- Válvula para o saturador; 4- Saturador; 5- Banho Ultratermostatizado; 6- Cilindro contendo gás para gerar vapor da água; 7- Válvula para o saturador; 8- Saturador; 9- Banho Ultratermostatizado; 10- TGA-50H (Shimadzu); e, 11- Computador.

Para remover a umidade e os gases adsorvidos, as amostras (~ 5mg) foram aquecidas com uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 150°C e por 30 min, sob fluxo de 100 mL min^{-1} de N_2 . Após o resfriamento até a temperatura de ($30\text{-}50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), o fluxo de nitrogênio foi reduzido para 50 mL min^{-1} e 50 mL min^{-1} de uma mistura gasosa contendo vapor de COV em nitrogênio foi introduzido ao sistema totalizando um fluxo de 100 mL min^{-1} . O vapor de COV foi gerado por um saturador a uma temperatura fixa ($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) e a quantidade de vapor no fluxo foi determinada usando a equação (28) de Antoine (WANG; DOU; ZHANG; WANG *et al.*, 2015; YAWS, 2005):

$$\log P_o = A - \frac{B}{T+C} \quad (28)$$

Onde, $P_o(\text{torr})$ é a pressão de vapor do COV no saturador; $T(\text{K})$ é a temperatura do banho; e, A, B e C são constantes definidas para cada composto orgânico volátil (WANG; DOU; ZHANG; WANG *et al.*, 2015).

A regeneração do carvão foi avaliada durante 10 ciclos consecutivos de sorção, utilizando o mesmo procedimento descrito acima e utilizando a umidade relativa de 70%, aproximando das condições ambientais de aplicação. Após cada etapa de adsorção, a temperatura foi aumentada para 150°C , com uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de N_2 de 100 mL min^{-1} durante 15 minutos, para limpar a superfície antes do próximo ciclo de adsorção.

Para o diclorometano a faixa de temperatura utilizada foi de 20°C a 40°C . Testes em branco foram realizados antes de cada experimento, a fim de evitar

artefatos e obter dados consistentes. O cálculo da capacidade de adsorção é feito de acordo com a equação (29) e com os parâmetros obtidos na Figura 12:

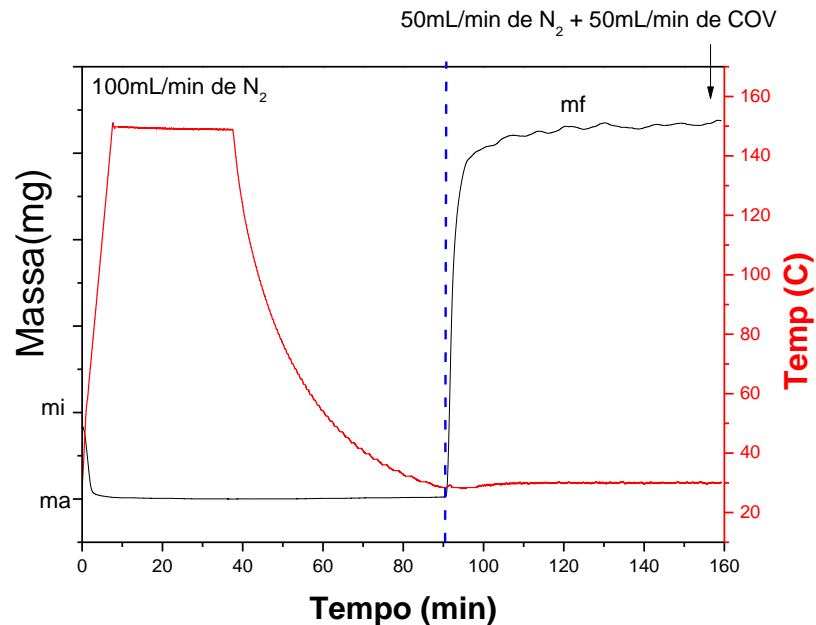


Fig. 12: Parâmetros obtidos no analisador termogravimétrico para o cálculo da capacidade de adsorção dos COVs.

$$CA = \frac{mf - ma}{\left(\frac{ma}{1000}\right)} \quad (29)$$

Onde CA é a capacidade de adsorção expressa em mg/g; *mf* é a massa final após a adsorção do COV (massa de COV adsorvida) e *ma* é a massa inicial do carvão.

5.1.6 Estudos Cinéticos de adsorção de COVs

A cinética de adsorção de vapor dos diferentes COVs foram estudadas usando os modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula (TSENG; WU; JUANG, 2010). Além disso, foram utilizados os modelos de Avrami (ROYER, ET AL., 2009) e de Elovich (ELOVICH & LARIONOV, 1962) para complementar os estudos cinéticos.

O modelo de Pseudo primeira-ordem foi proposto em 1898 por Lagergren e tem sido usada frequentemente para calcular os parâmetros q_e e K_1 , onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio e K_1 é a constante cinética de primeira ordem que é usada frequentemente para descrever a velocidade que o equilíbrio de adsorção é atingido (WANG & GUO, 2020).

A equação de pseudo-primeira ordem é geralmente descrita pela equação (30) de Lagergren (TSENG; WU; JUANG, 2010):

$$qt = qe(1 - e^{-k_1t}) \quad (30)$$

O modelo de Pseudo segunda ordem foi primeiramente aplicado como modelo na adsorção de chumbo em turfa (HO, WASE, & FORSTER, 1996) e desde então foi amplamente utilizado para descrever os processos de adsorção de uma forma geral. É um modelo utilizado para prever os dados experimentais de adsorção e para calcular as constantes de adsorção (WANG & GUO, 2020). Um dos parâmetros obtidos pelo modelo de Pseudo segunda ordem é a o K_2 , que assim como o K_1 é utilizado para descrever a taxa de equilíbrio de adsorção (PLAZINSKI, RUDZINSKI, & PLAZINSKA, 2009).

O modelo de pseudo-segunda ordem é descrito pela equação (31) de Ho-Mackay (HO; MCKAY, 1999):

$$qt = \frac{tk_2q_e^2}{1+q_ek_2t} \quad (31)$$

Em que q_t e q_e representam a quantidade (mg g^{-1}) de COV adsorvida no tempo t (min) em equilíbrio, respectivamente. k_1 é a constante de velocidade da pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e k_2 é a constante da taxa de ordem de pseudo-segunda ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos usando um ajuste não linear.

Os modelos cinéticos de difusão interna assumem que a difusão do adsorbato dentro do adsorvente é a etapa mais lenta. A difusão do adsorbato no filme líquido em torno do adsorvente e a adsorção do sítio ativo são mais rápidos (WANG & GUO, 2020). Weber e Morris em 1963 (WEBER & MORRIS, 1963), deduziram um modelo para descrever o processo de difusão intrapartícula e trata-se de um modelo simples, conveniente e que tem sido amplamente

aplicado para descobrir a etapa de controle de um processo de adsorção (WEBER & MORRIS, 1963) (WANG & GUO, 2020).

Os efeitos da resistência à difusão intrapartícula foram investigados usando a equação (32) de Weber-Morris (WEBER; MORIS, 1963):

$$qt = Kit^{1/2} + C \quad (32)$$

em que k_i é a constante de taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$).

As premissas básicas do modelo de Elovich são que a energia de ativação aumenta com o passar do tempo de adsorção e que a superfície do adsorvente é heterogênea. É bastante utilizado para modelagem de adsorção de um gás ou vapor em uma superfície sólida (ELOVICH & LARIONOV, 1962).

O modelo de Elovich é muito utilizada como modelagem para a adsorção de um gás ou vapor cuja a equação (33) é a equação de Elovich (ELOVICH & LARIONOV, 1962):

$$qt = \frac{1}{b} \ln(abt) \quad (33)$$

Em que: α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial e β (mg.g^{-1}) representa a constante de dessorção (SILVA, *et al.*, 2018).

Quando os modelos de pseudo primeira e segunda ordem não oferecem bons resultados, o modelo de Avrami é uma alternativa a modelagem a fim de encontrar uma boa correlação de dados experimentais e calculados. Trata-se de um modelo de adaptação da modelagem de cinética de decomposição térmica (LOPES, ANJOS, VIEIRA, & CESTARI, 2003). A equação cinética de Avrami tem sido empregada com sucesso para explicar a cinética de vários processos de adsorção envolvendo diferentes adsorventes e adsorbatos, que propõe que em vez do mecanismo de adsorção seguir apenas uma ordem cinética inteira, o processo de adsorção poderia seguir várias cinéticas de múltiplas ordens que são alteradas durante o contato do adsorvato com o adsorvente (ROYER, *et al.*, 2009).

O modelo de Avrami foi proposto para explicar as mudanças nas taxas de adsorção em função da concentração inicial do adsorvato e do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e de modelos cinéticos de ordem fracionária. O

mecanismo de adsorção pode seguir múltiplas ordens que são alteradas durante o contato do adsorvato com o adsorvente (SILVA S. K., 2019). A equação (34) é a equação de Avrami:

$$\alpha = 1 - \exp \{-K_{AV}(t)^n\} \quad (34)$$

Onde: $qt / q_e(\alpha)$ é a fração de adsorção no tempo t e k_{AV} é a constante cinética de Avrami em min^{-1} e n é a ordem fracionária do processo, associada às mudanças de ordem de adsorção, de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (SILVA S. K., 2019).

Os ajustes cinéticos não lineares foram realizados no software *Origin.Pro 9.0*

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização da Biomassa

A caracterização da biomassa empregando a norma ASTM E1757 e E1756 demonstrou que o pseudocaule da bananeira é constituído majoritariamente por material medianamente volátil ($47,68 \pm 1,73$) e material combustível ($24,38 \pm 1,74$), conforme apresenta a Tabela 8 e a Figura 13. A decomposição que acontece do material altamente volátil é devido a umidade, resíduos de solventes e outros compostos com ponto de ebulição menor do que 200°C . A degradação do material medianamente volátil ocorre através da degradação de possíveis óleos essenciais e os macrocomponentes da biomassa que se decompõe entre 200°C e 750°C (ASTM, E1131). Além disso, o material apresentou um teor de cinza alto $13,69\%$ quando comparado a madeira que tem um teor de cinzas que varia entre $0,4\%$ e 1% , bagaço de cana que possui entre $3,2\%$ a $5,5\%$, palha de arroz que possui $1,98\%$ (JAHIRUL; RASUL; CHOWDHURY; ASHWATH, 2012). O fato do pseudo caule da bananeira ter apresentado esse valor de cinzas, corrobora com os valores encontrados na literatura, que foram determinados por análise térmica, correspondendo a $12,5\%$ de cinzas (TAIB, ABDULLAH, & AZIZ, 2021).

Os resultados de carbono fixo mostram-se próximos aqueles obtidos na literatura. Estudos realizados com 4 tipos diferentes de madeira, mostraram um teor de carbono fixo variando entre $17,8\%$ e $25,4\%$ (TRAN; ALONSO; WANG; SKREIBERG, 2017). Em outros casos, a biomassa aqui estudada apresentou uma quantidade de carbono fixo maior. Estudos realizados com os galhos das árvores de maçã mostram uma quantidade de carbono fixo de $13,97\%$ (YANG; KANG; QIU; ZHAO *et al.*, 2020). O potencial do carvão aumenta conforme aumenta o valor do carbono fixo e como o material aqui presente possui uma quantidade de carbono fixo próxima ou maior do que aqueles da literatura, pode-se inferir que a biomassa possui um grande potencial para produção de carvões ativados.

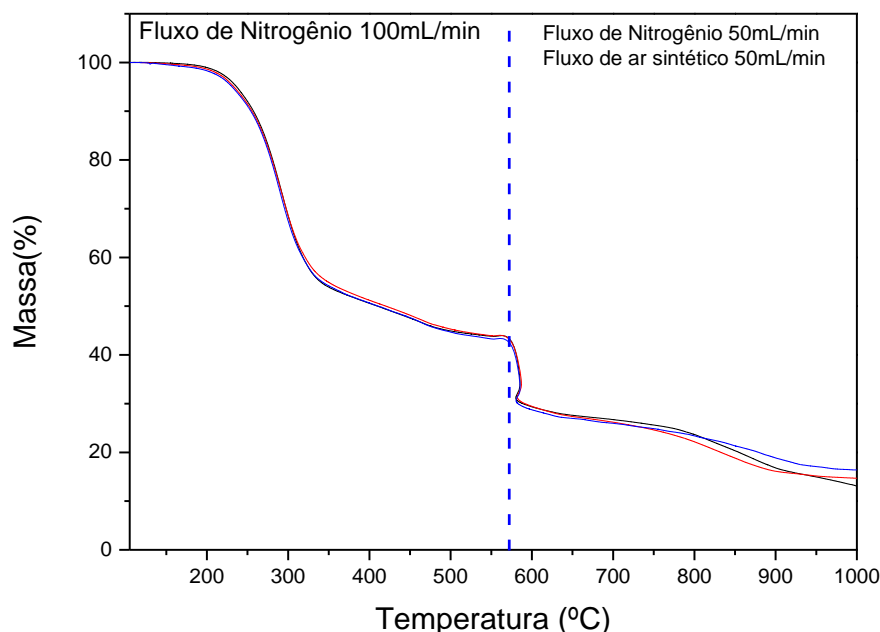


Fig. 13: Análise Imediata de acordo com as normas ASTM do pseudocaule da bananeira realizada em triplicata.

Tabela 8: Análise Imediata de acordo com as normas ASTM do tronco da bananeira.

Quantidade de Material	Média(%)	Desvio Padrão(%)
Altamente Volátil	12,16	0,72
Medianamente Volátil	47,68	1,73
Combustível (Carbono fixo)	24,38	1,74
Cinzas	13,69	0,43

Os valores aqui apresentados se aproximam daqueles apresentados na literatura. Estudos de análise termogravimétrica realizados, mostraram que o pseudocaule da bananeira contém um total de 76,5% de material altamente volátil e medianamente volátil, 14,86% de carbono fixo e 8,64% de cinzas (KUMAR, MYLAPILLI, & N.REDDY, 2019).

Os resultados de EDX da biomassa foram expressos na forma de inorgânicos e corrigidos pelo teor de cinzas, mostrando que o pseudocaule da bananeira é constituído majoritariamente de óxido de potássio (9,80%) e óxido de cálcio (2,31%), conforme apresenta a Tabela 9. O fato desta biomassa possuir um valor alto de óxido de potássio, favorece a produção de materiais sem utilizar agente ativante, já que o K funciona como um agente ativante natural, fazendo assim com que o material produzido apresente boas propriedades texturais (DENG; LI; YANG; TANG *et al.*, 2010). O teor de potássio na biomassa depende muito do tipo e solo, podendo variar de 0,4 para casca de arroz até 20,51 para

resíduos de florestas, (DENG; LI; YANG; TANG *et al.*, 2010) (WANG; LI; GÜELL; LØVÅS *et al.*, 2015). Apesar do elevado valor de óxido de potássio presentes no pseudo caule da bananeira, optou-se em utilizar agentes químicos ativantes, para produzir carvões ativados com melhores propriedades texturais. Comparando-se os resultados aqui obtidos com resultados encontrados na literatura, nota-se que existe uma discrepância entre os valores encontrados, sendo que na literatura existe um total de 18,11% de óxido de potássio (COSTA, 2017). Essa diferença pode ser atribuída a diferença de pH do solo, tempo de colheita do pseudocaule da bananeira, diferença de região de colheita do material, entre outros.

Tabela 9: Composição inorgânica do tronco de bananeira, obtida pela análise EDX (m/m%) usando o método semi-quantitativo, corrigida pelo teor de cinzas e expressa na forma de inorgânico.

Composto	Teor de Inorgânicos (%)
K ₂ O	9.80
CaO	2.31
Cl	0.78
SiO ₂	0.32
P ₂ O ₅	0.24
SO ₃	0.09
Fe ₂ O ₃	0.06
MnO	0.03
ZnO	0.03
CuO	0.02
SrO	0.01

6.2 Caracterização dos carvões ativados

6.2.1 Análise Termogravimétrica e Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX) dos materiais produzidos

A Figura 14 e a Tabela 10 apresentam o gráfico de análise termogravimétrica e a composição inorgânica dos carvões, respectivamente.

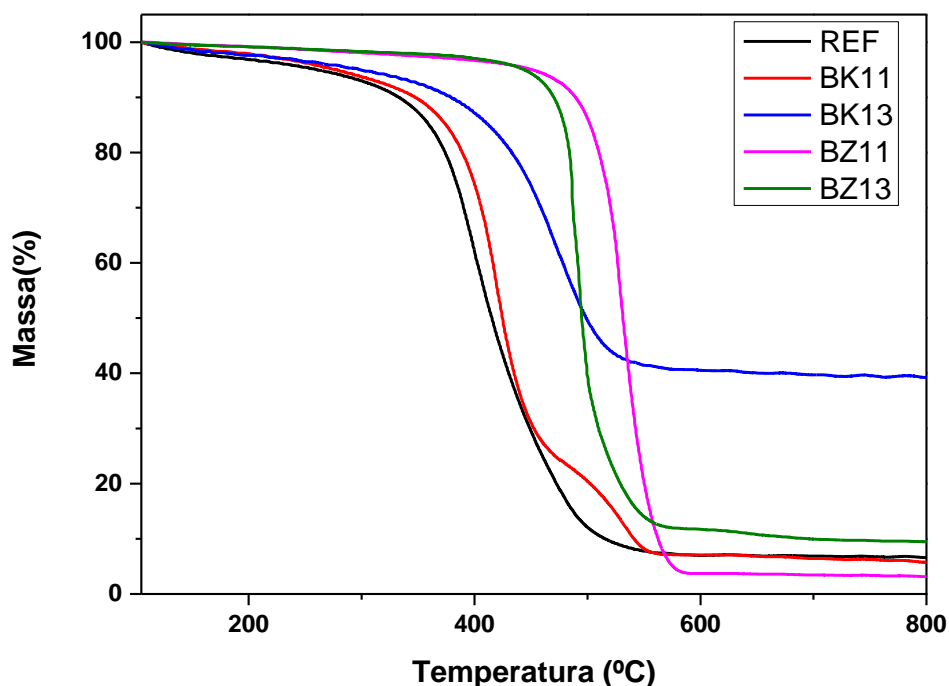


Fig. 14: Análises termogravimétricas em atmosfera de ar sintético dos materiais produzidos.

O material de referência apresenta teor de cinzas de 6,61% com destaque para SiO_2 (2,11%), MgO (1,29%), CaO (1,55%). Ao comparar o material de referência (REF) com os materiais BK11 e BK13, observa-se que o valor das cinzas diminuiu para o BK11, correspondendo a 4,26%, indicando lixiviação durante a lavagem de alguns inorgânicos e aumentou significativamente para o BK13, correspondendo a 39,59%, esse aumento está relacionado a redução do carbono na amostra por uma oxidação mais intensa provocada pelo aumento do teor do agente ativante de 1:1 para 1:3.

Os materiais BZ11 e BZ13 apresentam uma quantidade de cinzas de 2,52% e 8,84% respectivamente. Os dois materiais apresentam um teor do agente ativante zinco maior que a referência, porém em baixa concentração, que aumenta levemente com o incremento do teor de 1:1 para 1:3. O teor de cinzas dessas amostras são maiores que a referência, influenciado pelo resíduo do agente ativante, como pelo depósito de ferro liberado da estrutura de aço do forno de pirólise. O teor de ferro também aumenta com a concentração do agente ativante zinco que deve contribuir para reações de degradação em elevadas temperaturas.

Tabela 10: Composição inorgânica dos materiais, obtida pela análise EDX (m/m%) usando o método semi-quantitativo, corrigida pelo teor de cinzas expressa na forma de óxido.

Óxidos	Teor (%)				
	REF	BK11	BK13	BZ11	BZ13
SiO ₂	2,11	2,50	28,56	0,30	0,37
MgO	1,29	—	2,70	0,26	—
Al ₂ O ₃	0,20	0,09	2,33	—	—
Cr ₂ O ₃	0,02	0,18	1,47	0,02	0,14
CaO	1,55	0,29	1,23	0,08	0,02
Fe ₂ O ₃	0,59	0,78	1,10	0,37	5,85
K ₂ O	0,21	0,02	0,57	0,02	0,02
ZnO	0,43	0,14	0,48	1,32	1,49
NiO	0,04	0,06	0,24	0,02	0,02
SO ₃	0,06	0,14	0,15	0,04	0,08
ZrO ₂	—	—	0,38	—	—
TiO ₂	0,02	0,02	0,13	—	—
P ₂ O ₅	—	—	0,10	0,08	0,15
MnO	0,07	0,01	0,09	—	—
CuO	0,01	0,02	0,03	0,01	0,05
MoO ₃	—	—	0,01	—	—
SrO	0,01	—	0,01	—	—
Cinzas	6,61	4,26	39,50	2,52	8,84

6.2.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A Figura 15 apresenta os espectros de infravermelho para os diferentes materiais.

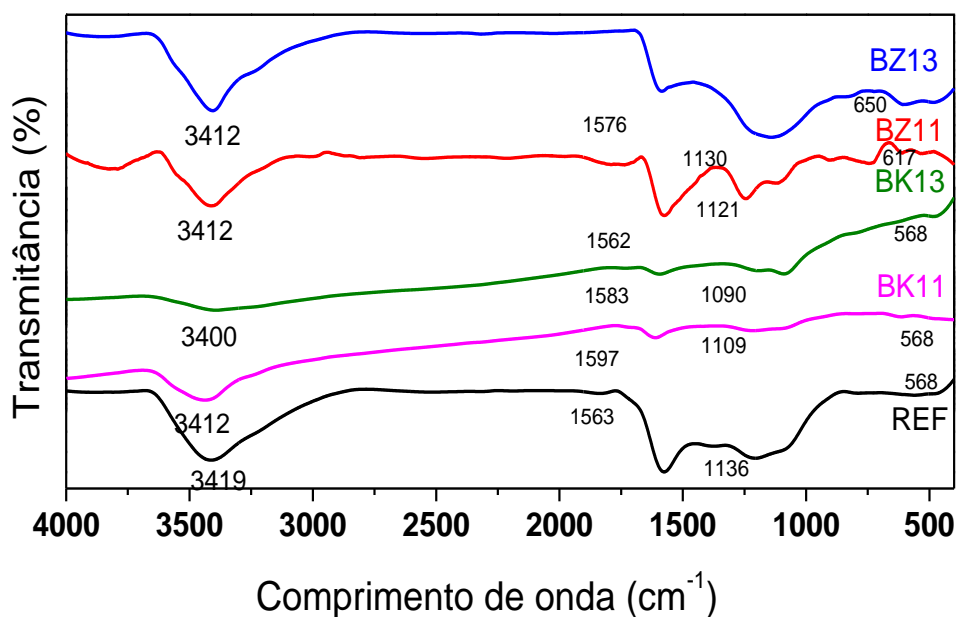


Fig. 15: Espectros de Infravermelho dos materiais carvões ativados.

O material de referência (REF), apresenta uma banda em torno de 1.136cm^{-1} , que pode ser atribuída a grupos lactônicos (JAYAWARDHANA; GUNATILAKE; MAHATANTILA; GINIGE *et al.*, 2019a). A absorção que acontece por volta de 1.563cm^{-1} pode ser atribuída a interações $\nu(\text{C} - \text{O})$ e $\nu(\text{O} - \text{H})$, atribuída a fenóis (HUANG, MA, & ZHAO, 2015). A banda de infravermelho em torno de 3.419cm^{-1} pode ser atribuída a presença de grupos hidroxilas $\text{O} - \text{H}$ que estão na estrutura do carvão ou a umidade adsorvida na superfície do material (ALI; ASLAM; SHAWABKEH; ASGHAR *et al.*, 2020).

Observa-se nos materiais BK11 e BK13 que existem bandas na mesma região para ambos os materiais, porém essas bandas estão menos intensas, quando comparado com a referência. A ativação hidrotérmica inicial com KOH removeu parcialmente os materiais que atuam como cimentos na fibra (lignina, pectina e hemicelulose) (G.W.BECKERMANN; K.L.PICKERING, 2009). Ao se comparar as proporções 1:1 e 1:3 dos materiais ativados com KOH, observa-se que houve uma maior remoção de grupos hidroxilas no material BK13, já que o sinal em torno de 3.400cm^{-1} aparece de forma bem menos intensa no BK13, considerando que o material foi seco antes das análises. Uma banda fraca em torno de 568cm^{-1} no material BK13, pode ser atribuída a presença de aromáticos com substituição no anel, relacionadas também à interação de íons K^+ residuais com a estrutura carbonácea (ZHAO, LIU, YAO, ZHAO, & HAN, 2012) que é intensificada com o aumento da razão de ativação.

Além disso, observa-se que as bandas que aparecem em torno de 3.419cm^{-1} , 1.563cm^{-1} , e 1.136cm^{-1} diminuem para os materiais BK11 e BK13, mostrando que esse tratamento alcalino removeu os grupos lactônicos (1.136cm^{-1}), grupos fenólicos (1.563cm^{-1}) e grupos hidroxila (3.419cm^{-1}). Observa-se ainda que a maior redução ocorreu para o material BK13, visto que as bandas apresentadas nesse material foram menos intensas que aquelas apresentadas no material BK11.

Ao comparar o material REF com os materiais BZ11 e BZ13, observa-se que houve uma redução pequena dos grupos presentes no material de referência e que essas remoções não foram tão intensas como nos materiais ativados com KOH, mostrando que os grupos lactônicos e fenólicos ainda estão presentes na superfície do carvão. Os materiais BZ11 e BZ13 apresentaram bandas em torno de 650cm^{-1} e 617cm^{-1} respectivamente, que podem ser atribuídas a aromáticos

presentes na superfície do carvão, favorecido pelo tipo de ativações químicas com $ZnCl_2$ que geralmente melhora o teor de carbono através da formação da estrutura gráfica aromática (HOCK & ZAINI, 2018). Vibrações em $650cm^{-1}$ e $617cm^{-1}$ também podem ser atribuídos a grupos lactônicos, (SALES, BERTOLI, PINTO, & MAGRIOTIS, 2015).

6.2.3 Difratometria de raio X

A Figura 16 apresenta os resultados de difratometria de raios-X obtido para os diferentes materiais:

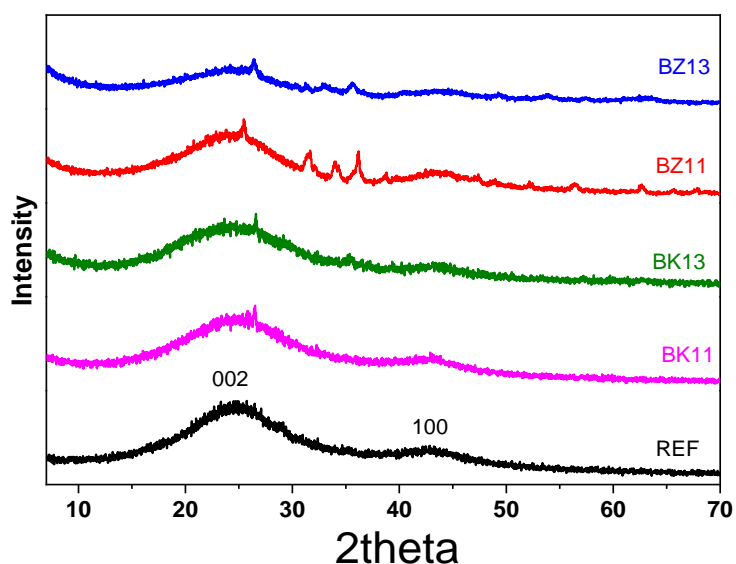


Fig. 16: Difratomogramas de raios-X dos carvões ativados.

O material de referência (REF) apresenta dois halos característicos de estrutura amorfa centrado em $2\theta = 23$ e 42° graus, atribuída a estrutura gráfica nos planos de difração 002 e 100, respectivamente (CAI, QI, YANG, & ZHAO, 2014).

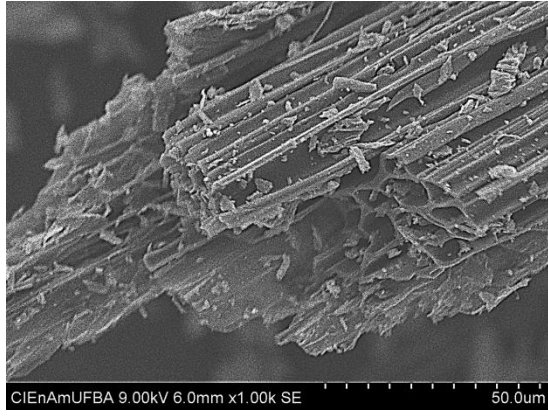
A ativação com KOH não modifica muito o perfil do difratograma quando comparado com a referência. Por outro lado, os materiais BZ11 e BZ13, apresentam picos em torno de $2\theta = 32, 34, 36, 56$ e 62° para o BZ11 e $2\theta = 33, 36$ e 54° para o material BZ13, que podem ser atribuídos aos picos mais intensos das fases $ZnCl_2$ ou de ZnO , formadas por resíduos do agente ativante zinco. Os dados foram confirmados utilizando-se a base de dados ICSD, cujo o código da

coleção 2459 corresponde ao $ZnCl_2$ (YAKEL & BRYNESTAD, 1978) e 67454 corresponde ao ZnO (KISI & ELCOMBE, 1989), mostrando que são essas duas espécies que ficaram como resíduo nos carvões BZ11 e BZ13.

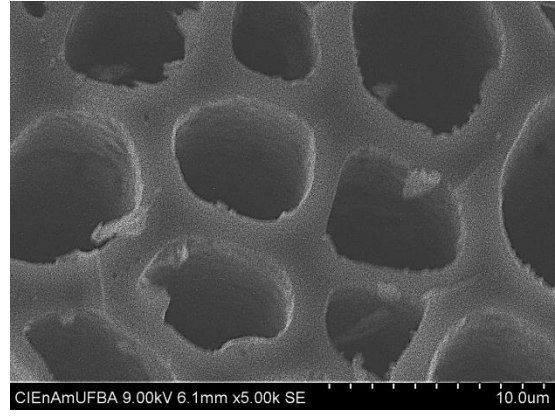
6.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 17 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura dos materiais. O material REF apresenta fibras com desenvolvimento paralelo, formadas com grandes cavidades internas, conforme apresenta a Figura 17 (a) e (b). Comportamento semelhante foi observado em biochar produzido utilizando a mesma metodologia de pirólise hidrotérmica (JAYAWARDHANA; GUNATILAKE; MAHATANTILA; GINIGE *et al.*, 2019b). O processo de ativação com o hidróxido de potássio provoca mudanças significativas com a destruição parcial das fibras observadas no material REF, os materiais BK11 e BK13 apresentam aglomerados de partículas menores com superfície densa e irregulares, conforme mostra a Figura 17 (c), (d), (e) e (f). O aumento da proporção de agente ativante reduziu o tamanho das partículas que formam os aglomerados, esse fato se deve a oxidação do carbono pelo potássio, formando carbonato de potássio, que posteriormente se decompõe em dióxido de carbono e em potássio elementar, promovendo desse modo a mudança na morfologia do material (GUO, YANG, ZHAO, & WANG, 2000).

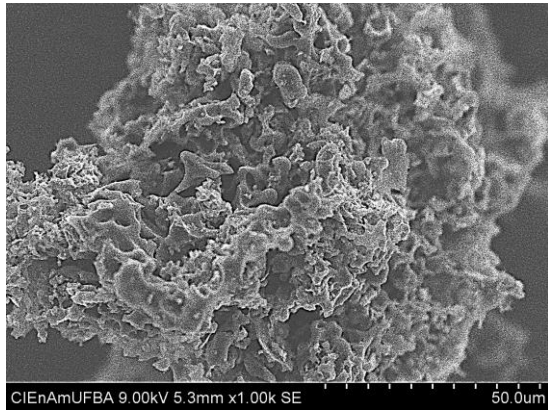
A ativação com cloreto de zinco preserva a forma das fibras observadas no material referência, conforme apresenta a Figura 17 (g) e (h). Para o material BZ11 mudanças pequenas são observadas, porém com o aumento da quantidade de agente ativante (BZ13), observa-se o fechamento das grandes cavidades internas das fibras com um aparente aumento da espessura das paredes, Figura 17 (i) e (j). Em ativações com baixa quantidade de cloreto de zinco a formação de alcatrão é inibida e a liberação de voláteis é favorecida, promovendo a formação de microporos (SAYGTH; GUZEL, 2016). Porém uma maior quantidade de cloreto de zinco, gera inchaço no precursor impregnado, alargamento das estruturas, favorecendo o processo de carbonização, levando assim ao alargamento dos poros (SAYGTH; GUZEL, 2016).



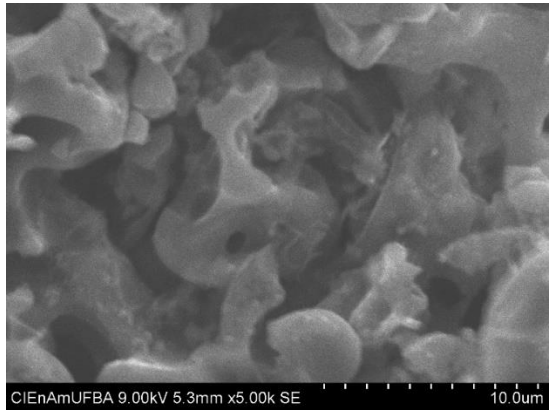
(a)



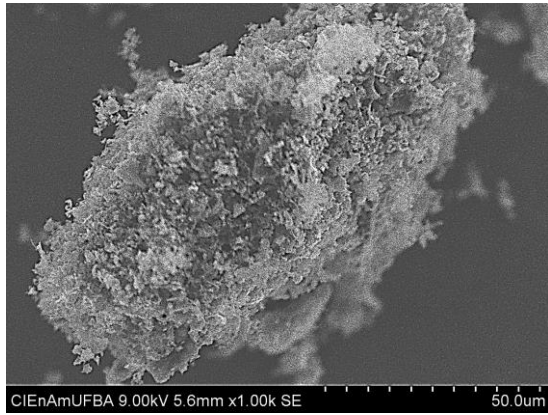
(b)



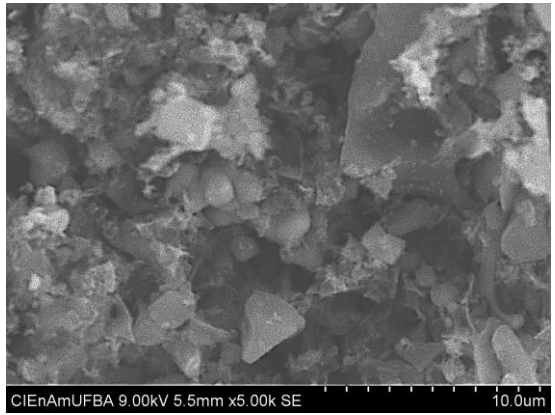
(c)



(d)



(e)



(f)

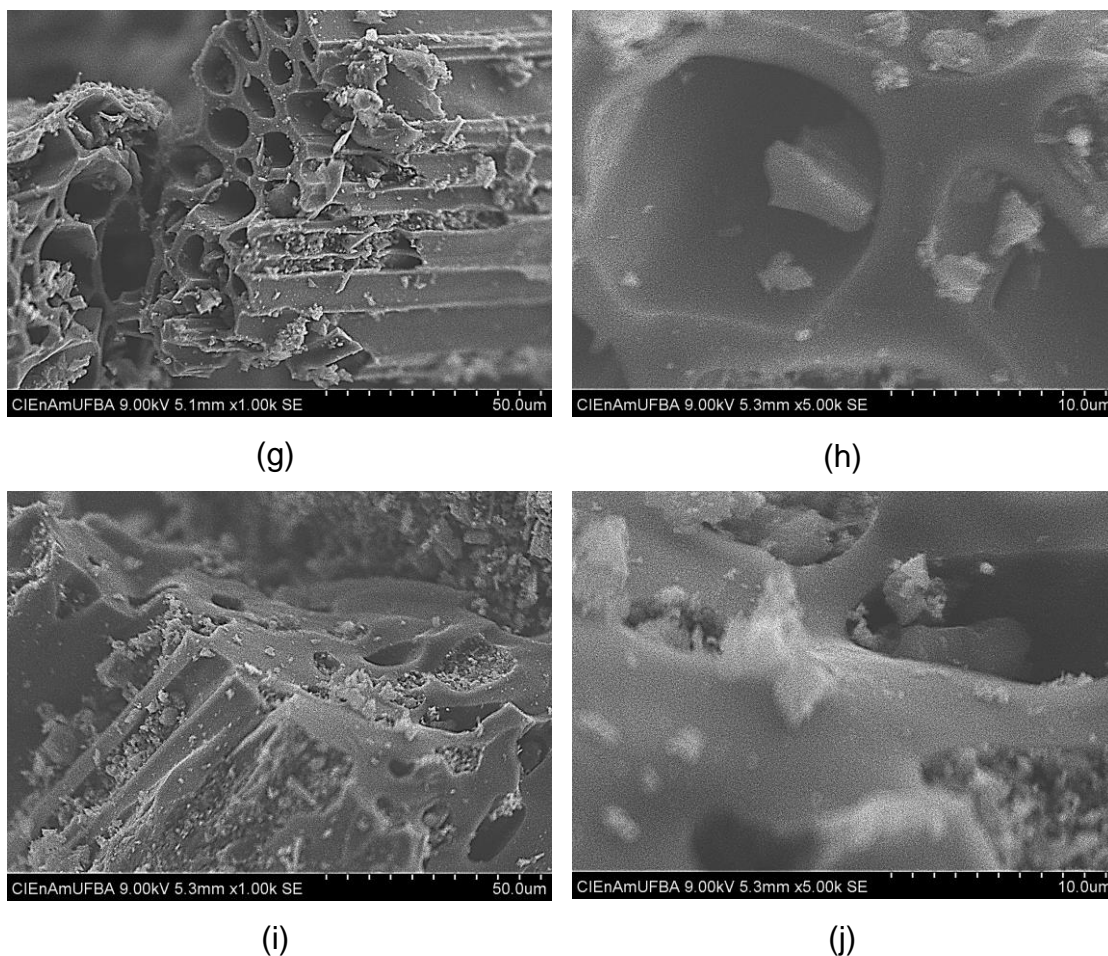


Fig. 17: Microscopia dos materiais: REF (a) 1K; (b) 5K, BK11; (c) 1K; (d) 5K, BK13; (e) 1K; (f) 5K, BZ11; (g) 1K; (h) 5K, BZ13; (i) 1K; e, (j) 5K.

6.2.5. Caracterização Textural

As isotermas de adsorção de nitrogênio e a distribuição de poros NLDFT das amostras são apresentadas na Figura 18 (a) e (b) e os dados obtidos são apresentados na Tabela 11. A distribuição de poros por NLDFT, Figura 18 mostra uma maior porcentagem de poros na faixa de microporos entre valores $< 0,7\text{nm}$ a 2nm , correspondendo a um total de $89,7\%$. Desse valor $38,9\%$ corresponde a uma faixa $< 0,7\text{nm}$, $16,1\%$ corresponde a uma faixa entre $0,7\text{nm}$ a 1nm e $34,7\%$ corresponde a faixa de 1nm a 2nm . De acordo com a IUPAC o material REF, apresentou isoterma de adsorção predominantemente tipo I(a), que pode ser atribuída a materiais essencialmente microporosos. O *loop* de histerese indica a presença de poros maiores que 4nm , e pode ser caracterizado como do tipo H4

que é indicativo de materiais carbonáceos micro-mesoporosos (THOMMES; KANEKO; NEIMARK; OLIVIER *et al.*, 2015a). Esse material apresenta aproximadamente 10% de volume de poros na região de mesoporos confirmando a formação do *loop* de histerese.

Os materiais BK11 e BK13 são majoritariamente microporosos, correspondendo a um total de 90,9% para o BK11 e 80,4% para o BK13 no intervalo $< 0,7\text{nm}$ a 2nm , Tabela 11. Desse total o material BK11 possui 6,8% na faixa $< 0,7\text{nm}$, 53,2% na entre $0,7\text{nm}$ e 1nm e 30,9% entre 1nm e 2nm , enquanto o material BK13 não apresentou poros para valores menores que $0,7\text{nm}$, 43% entre $0,7\text{nm}$ e 1nm e 37,4% entre 1nm e 2nm . A ativação com potássio melhora as propriedades texturais quando comparados ao REF, a amostra REF possui uma área BET de $701\text{m}^2/\text{g}$ e os materiais BK11 e BK13 apresentam $1.312\text{m}^2/\text{g}$ e $1.107\text{m}^2/\text{g}$ de área BET, respectivamente. O volume total de poros também aumentou significativamente, passando de $0,4351\text{cm}^3/\text{g}$ na REF, $0,5971\text{cm}^3/\text{g}$ e $0,7200\text{cm}^3/\text{g}$ para BK11 e BK13, respectivamente. A área de microporos e a área de Langmuir também aumentaram para as ativações com potássio, sendo que para o material REF essas áreas eram de $866\text{m}^2/\text{g}$ e $892\text{m}^2/\text{g}$ e para o BK11 e BK13 essas áreas passaram a ser de $1.473\text{m}^2/\text{g}$ a $1.672\text{m}^2/\text{g}$ e de $1.269\text{m}^2/\text{g}$ a $1.455\text{m}^2/\text{g}$, respectivamente. A isoterma de adsorção predominantemente é tipo I(b), que pode ser atribuída a materiais essencialmente microporosos, porém com poros mais largos. O *loop* de histerese confirma a presença de poros maiores que 4nm , que pode ser caracterizado como do tipo H4 referente a materiais carbonáceos micro-mesoporosos (THOMMES; KANEKO; NEIMARK; OLIVIER *et al.*, 2015a). Esses materiais apresentam entre 9,1% e 19,6% de volume de poros na região de mesoporos confirmando a formação do *loop* de histerese.

Ativações com potássio normalmente maximizam as propriedades texturais, porém observou-se que com o aumento do agente ativante, reduziu-se a área superficial BET indicando um elevado ataque da estrutura carbonosa aumentando o tamanho dos poros e reduzindo a área superficial.

A ativação com cloreto de zinco provoca uma melhora nas propriedades texturais comparados com a referência. A área BET, de microporos de Langmuir e o volume total de poros para o material BZ11 foram de $1.062\text{m}^2/\text{g}$, $1.261\text{m}^2/\text{g}$, $1.377\text{m}^2/\text{g}$ e $0,7202\text{cm}^3/\text{g}$; enquanto para o material BZ13 foram de $1.188\text{m}^2/\text{g}$,

1.254m²/g, 1651m²/g e 1,1473cm³/g. O carvão BZ11 é um material majoritariamente microporoso, onde 71,3% é de volume de microporos está entre < 0,7nm a 2nm. Dentro desse valor, 26,8% corresponde a valores < 0,7nm; 7,8% entre 0,7nm e 1nm; e, 36,7% entre 1nm e 2nm. A isoterma é característica do tipo I(b) e *loop* de histerese do tipo H4, trata-se de um material micro-mesoporoso, confirmado pela distribuição de poros e 28,7% na faixa de mesoporos.

O material BZ13 apresenta uma forte adsorção em baixas pressões, característica de microporos, com a abertura de um *loop* de histerese em P/P₀ = 0,4 formado por uma forte inclinação tendendo ao infinito indicando uma distribuição larga de poros na faixa de mesoporoso. O material é predominantemente mesoporoso, com 73,3% do volume de poros na faixa dos mesoporos. Desse total, 37,6% dos poros encontra-se na faixa dos pequenos mesos entre 2nm e 5nm e 17,9% entre 5nm e 10nm. A isoterma de adsorção sofre uma grande mudança em relação a referência, passando ao tipo IV(a), que são característicos de adsorventes micro-mesoporosos, porém com uma maior tendência a faixa de mesoporos. (THOMMES; KANEKO; NEIMARK; OLIVIER *et al.*, 2015b). O *loop* de histerese é do tipo H3 que é característico de materiais que não tem os seus poros totalmente preenchidos (THOMMES; KANEKO; NEIMARK; OLIVIER *et al.*, 2015b). O aumento do teor de ZnCl₂ provoca a formação de estruturas majoritariamente mesoporosas, pelo alargamento dos microporos, convertendo-os em mesoporos (YANG; QIU, 2011). Além disso, ativações com cloreto de zinco, na etapa hidrotérmica leva a uma maior quebra das moléculas de celulose, favorecendo formação de maiores quantidades de mesoporos e gerando melhores propriedades texturais (HEIDARINEJAD; DEHGHANI; HEIDARI; JAVEDAN *et al.*, 2020).

O expoente de Dubinin – Astakhov nos fornece informações sobre o grau de homogeneidade de um sistema microporoso, sendo que o valor de n encontra-se entre 1 e 4 para adsorventes carbonáceos. Para valores de n menores do que 2 é atribuído uma distribuição heterogênea de microporos e para valores de n maiores do que 2 é atribuído a sólidos carbonáceos com microporos homogêneos (BANSAL; GOYAL, 2005). Todos os materiais produzidos apresentaram valores de n entre 1 e 1,40 mostrando o grau de heterogeneidade de sistemas microporosos, que são característicos de materiais

carbonáceos (FIUZA-JR; ANDRADE; ANDRADE, 2016; HU; RUCKENSTEIN, 2006). Observa-se que para os materiais REF e BK11 os materiais apresentaram valores de 1,13 e 1,40 respectivamente, mostrando que esses materiais são mais homogêneos que os demais, informação observada claramente na distribuição de poros por NLDFT, Figura 18 (b) . Os demais materiais BK13, BZ11 e BZ13 apresentaram $n = 1$, mostrando um uma distribuição de poros fortemente heterogênea. O aumento da proporção de KOH do BK11 o BK13, intensifica a ativação e conseqüentemente a heterogeneidade do sistema poroso, por outro lado o agente ativante $ZnCl_2$, o valor de $n = 1$ já é atingido para o material BZ11, mostrando que o Zn provoca sistemas mais heterogêneos do que o K.

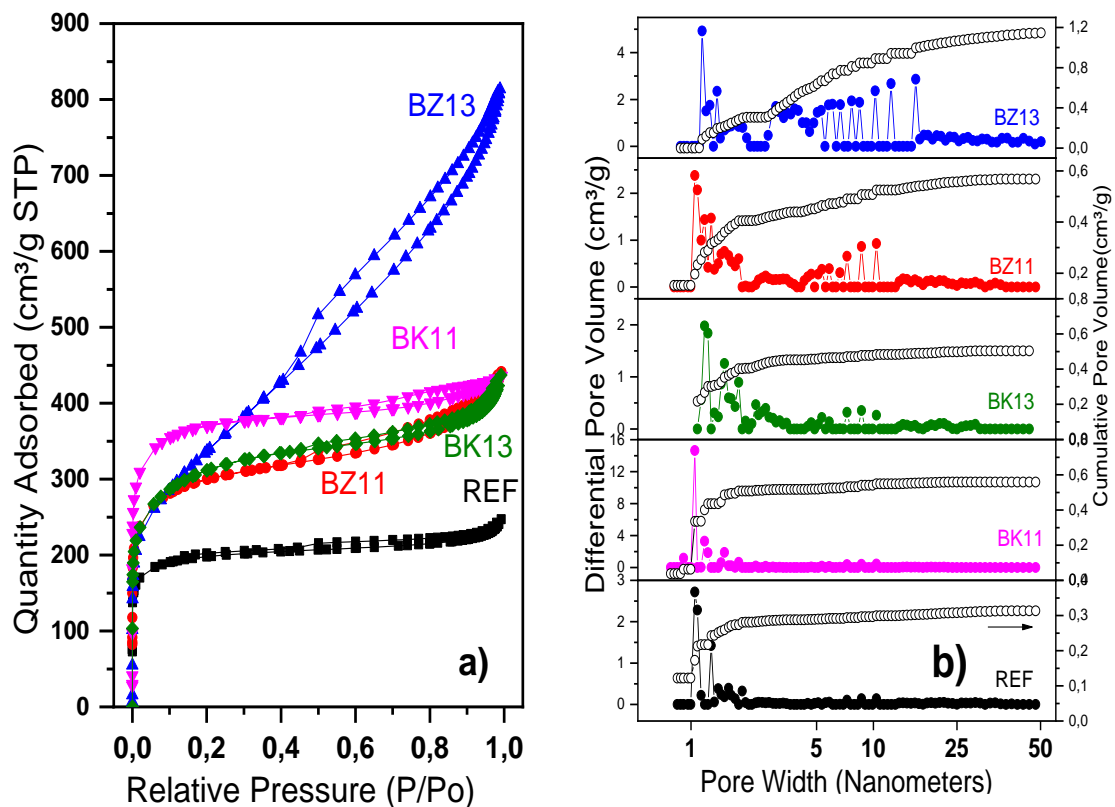


Fig. 18: (a) Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio; e, (b) Distribuição de Poros por NLDFT.

Tabela 11: Propriedade Textural.

Amostra	^a S _{BET}	^b S _{mic}	^c S _{Langmuir}	^d V _t	Distribuição de volume de poros calculada pelo método NLDFT								^f n
					^e V _{Smicro} (< 0,7nm)	^e V _{Smicro1} (0,7- 1 nm)	^e V _{mic2} (1-2 nm)	^e V _{tmicro}	^e V _{mes1} (2,0-5 nm)	^e V _{mes2} (5 a 10 nm)	^e V _{mes3} (10-50 nm)	^e V _{tmes}	
REF	701	866	892	0,4351	0,1219 (38,9%)	0,0505 (16,1%)	0,1086 (34,7%)	0,281 (89,7%)	0,0087 (2,8%)	0,0068 (2,2%)	0,0167 (5,3%)	0,0322 (10,3%)	1,13
BK11	1.312	1.473	1.672	0,5971	0,0380 (6,8%)	0,2974 (53,2%)	0,1727 (30,9%)	0,5081 (90,9%)	0,0103 (1,8%)	0,0222 (4,0%)	0,0185 (3,3%)	0,0510 (9,1%)	1,40
BK13	1.107	1.269	1.455	0,7200	—	0,2166 (43,0%)	0,1881 (37,4%)	0,4047 (80,4%)	0,0529 (10,5%)	0,0202 (4,0%)	0,0256 (5,1%)	0,0987 (19,6%)	1,00
BZ11	1.062	1.261	1.377	0,7202	0,1522 (26,8%)	0,0442 (7,8%)	0,2089 (36,7%)	0,4053 (71,3%)	0,0515 (9,1%)	0,0504 (8,9%)	0,0608 (10,7%)	0,1627 (28,7%)	1,00
BZ13	1.188	1.254	1.651	1,1473	—	—	0,3060 (26,7%)	0,3060 (26,7%)	0,432 (37,6%)	0,2042 (17,8%)	0,2052 (17,9%)	0,8414 (73,3%)	1,00

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

b S_{mic}, área superficial de microporos calculada por pelo método DA.

c S_{Langmuir}, área superficial de Langmuir.

d V_{total}, volume total poros estimado 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.

f Expoente da equação de Dubinin - Astakhov.

6.3 Estudos de captura dos COVs

6.3.1 Estudo de adsorção dos diferentes COVs sobre os carvões

A Figura 19 apresenta a avaliação da capacidade de captura dos diferentes carvões ativados em relação aos COVs: acetato de etila; clorofórmio; diclorometano; hexano e ciclohexano.

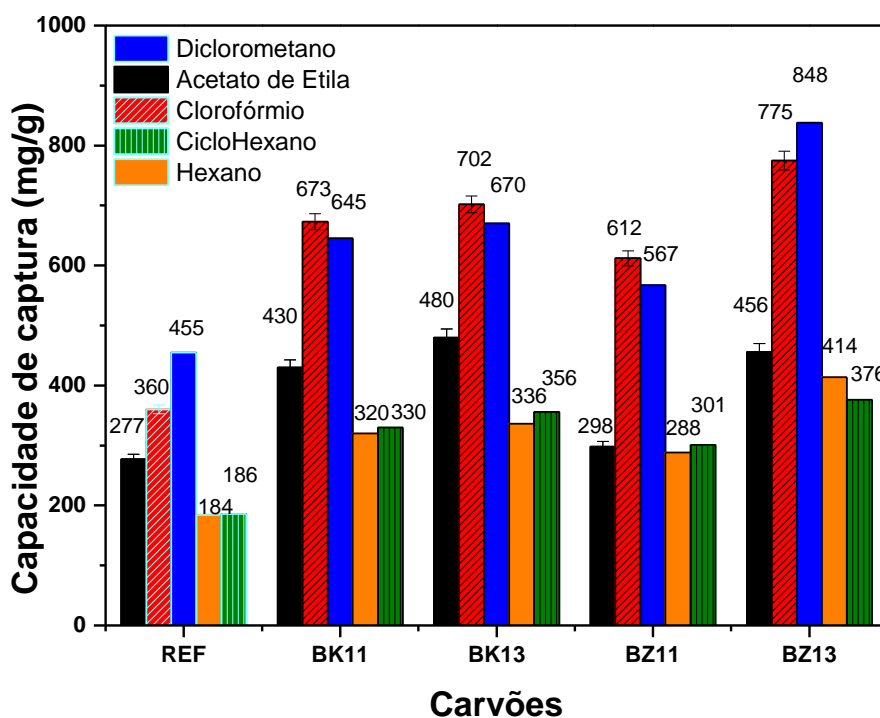


Fig. 19: Triagem da captura de diferentes COVs: acetato de etila; clorofórmio; diclorometano; hexano e ciclohexano, sobre os carvões ativados. Isoterma de 30°C, vazão volumétrica total de 100 mL/min (N₂ + COVs).

Os carvões ativados apresentaram de forma geral um excelente desempenho de capacidade de captura dos COVs. O biochar (REF), sem ativação, foi o material com menor desempenho de captura de todos os COVs. O processo de ativação e o aumento da proporção de agente ativante de 1:1 para 1:3, aumentaram a capacidade de captura de COVs desses materiais, devido ao forte desenvolvimento da estrutura porosa dos carvões ativados quando comparado com o material de referência. O carvão ativado BZ13 se destacou, alcançando altas capacidade de captura para a maioria dos COVs. Quando comparado os valores de captura encontrados neste trabalho para o

acetato de etila (456mg/g), clorofórmio (775mg/g), diclorometano (848mg/g), hexano (414mg/g) e ciclohexano (376mg/g), obtidos principalmente para o carvão BZ13. Todos os materiais apresentaram valores de captura maiores que aqueles reportados na literatura, que foram de 252mg/g para o diclorometano (WANG et al., 2019); 220mg/g para o clorofórmio (YUE et al., 2017); 218mg/g para o acetato de etila(LI et al., 2021); 150 mg/g para o hexano e ciclohexano respectivamente (WANG et al., 2019) (ZHANG et al., 2021). Outras comparações com a literatura são apresentadas na Tabela Suplementar de 1 a 5, sendo que o material BZ13 atinge capacidades de remoção de COVs superiores, principalmente para a molécula de diclorometano.

6.3.2 Correlação da capacidade de captura dos COVs em relação as propriedades texturais

Propriedades texturais como porosidade e área específica contribuem para o entendimento dos fatores que influenciam no processo de adsorção. Ao relacionar essas propriedades com a capacidade de captura de um determinado adsorvente é possível obter parâmetros importantes que controlam o processo de adsorção (ANDRADE, MENEZES, FIUZA-JR, & ANDRADE, 2020).

As propriedades texturais apresentadas na Tabela 11 foram correlacionadas com as capacidades de adsorção dos diferentes COVs (área específica pelo método BET, área de microporos pelo método DA, volume total de poros, volume de poros < 0,7nm, volume de poros entre 0,7nm e 1nm, volume de poros entre 1nm e 2nm, volume total de microporos calculado pelo método NLDFT, volume de poros entre 2nm e 5nm, volume poros entre 5nm e 10nm, volume de poros entre 10nm e 50nm, volume total de mesoporos calculado pelo método NLDFT). Os parâmetros texturais que apresentaram melhores coeficiente de correlação indicam maior influência no processo de adsorção para o parâmetro em observação e estão apresentados nas Figuras 20 a 24, os demais parâmetros são apresentados no material suplementar Figuras S1 a S5.

De forma geral, para todos os COVs as capacidades de captura dos carvões ativados com potássio e zinco foram influenciadas por suas áreas de superfície calculado pelo método BET. A distribuição de poros calculada pelo método NLDFT apresenta influência negativa na captura de COVs quando o

volume de poros está concentrado em poros menores que 0,7nm, por outro lado, a captura de COVs é maximizada para elevadas quantidade de volume de poros na faixa de 1nm a 2nm. Esse é um fator chave para os materiais essencialmente microporosos como a REF, BK11, BK13 e BZ11 que apresentam entre 71,3% e 90,9% da distribuição de volume de poros na faixa de microporos, correspondendo a 0,281mL/g e 0,5081mL/g e volume de poros totais calculado pelo método NLDFT entre 0,4351ml/g e 0,7202ml/g, respectivamente. A amostra destaque desse trabalho, BZ13, apresenta um volume de poros total calculado pelo método NLDFT muito superior aos outros adsorventes, de 1,1473mL/g, distribuído em 0,3060mL/g na faixa de microporos que é semelhante ao outros adsorvente, e 0,8414mL/g na faixa de mesoporos, correspondendo a 73,3% do seu volume. Esses resultados mostra uma grande importância dos microporos para adsorção de COVs, sendo maximizada pelo elevado volume de poros na faixa de pequenos mesoporos como mostra as correlações encontradas entre 2nm e 10nm.

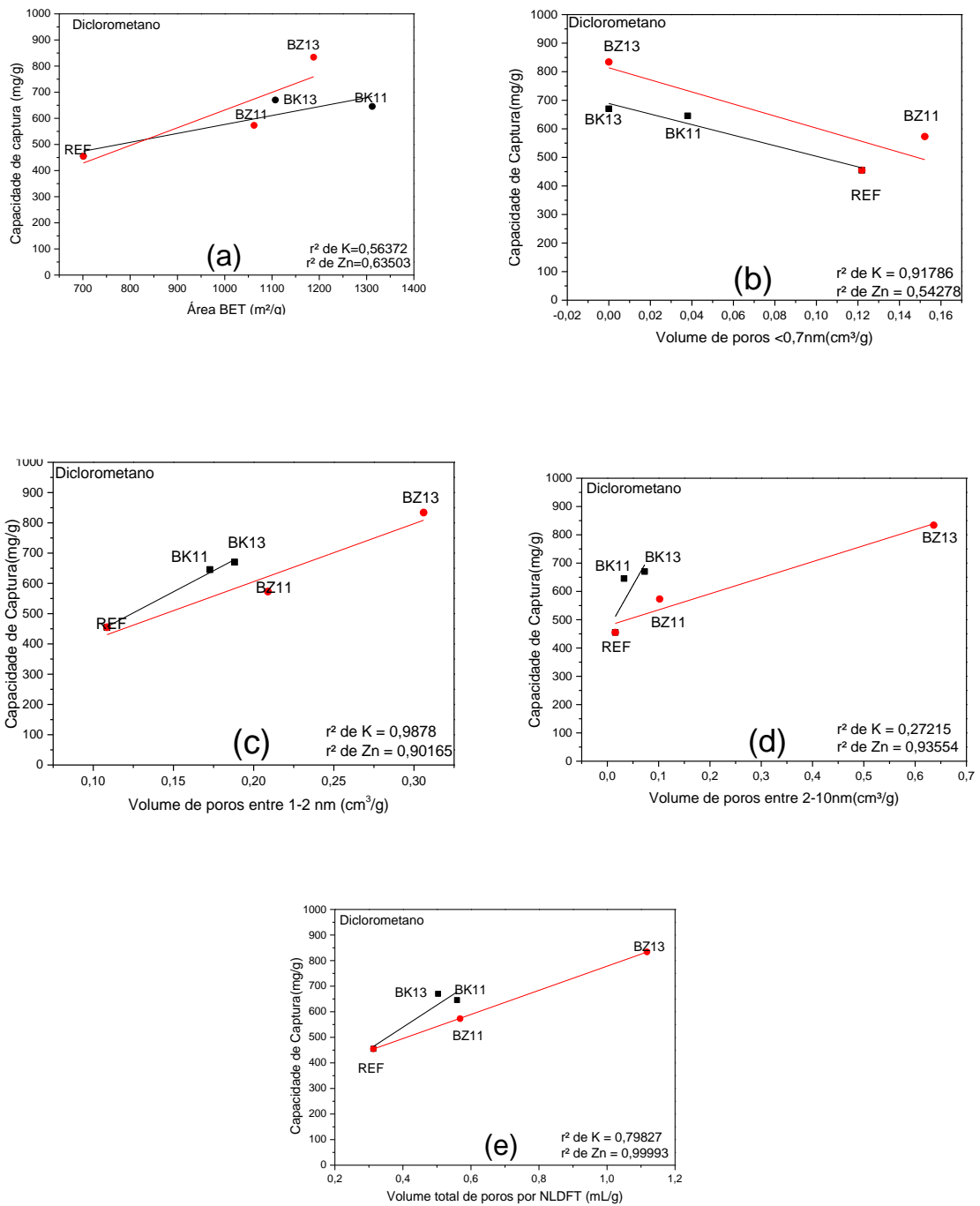


Fig. 20 Correlação da capacidade de captura do Diclorometano em relação as propriedades texturais (a) Área BET; (b) Volume de poros < 0,7nm; (c) Volume de poros entre 1nm e 2nm; (d) Volume de Poros entre 2nm e 10nm; e, (e) Volume total de poros por NLDFT.

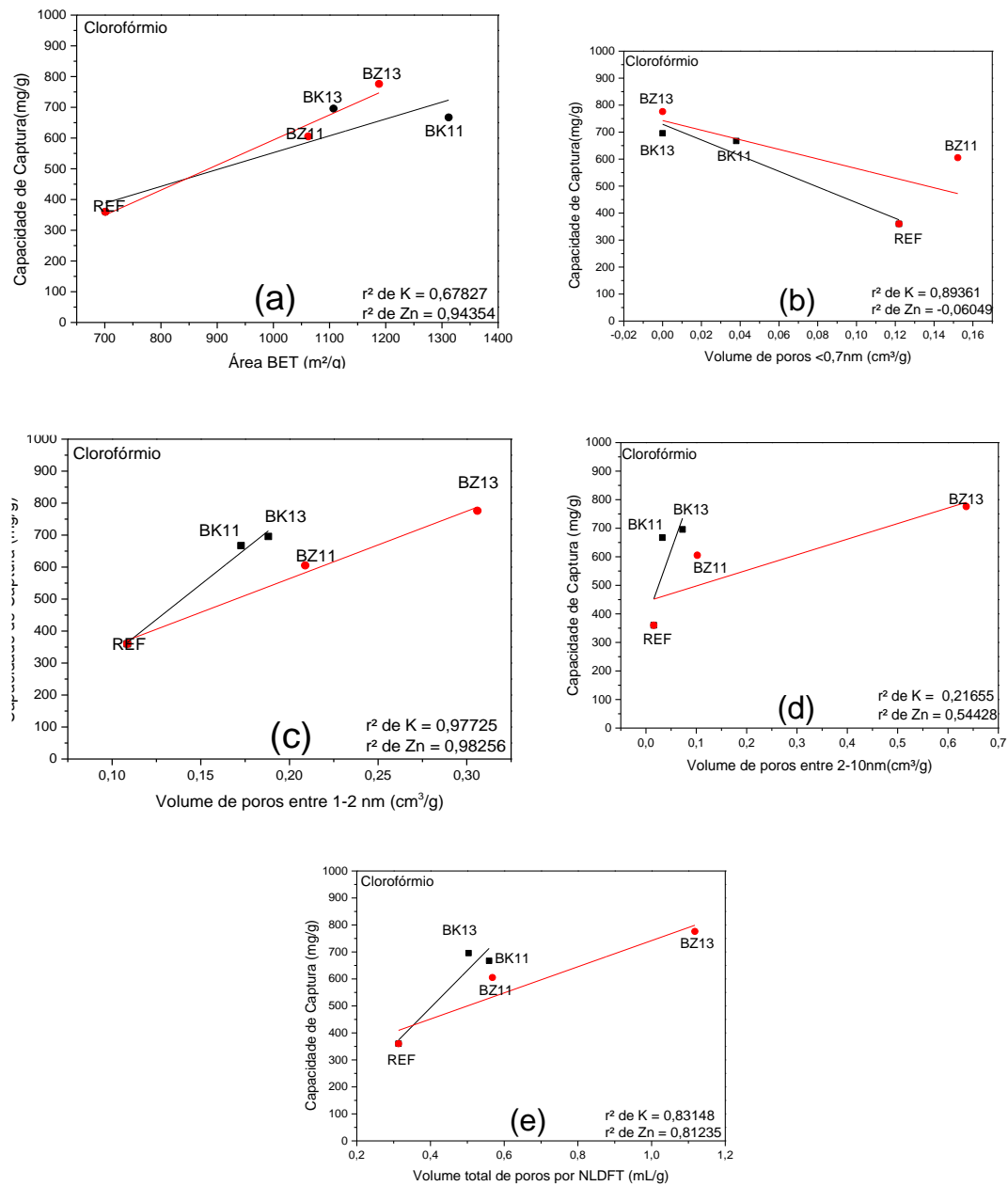


Fig. 21 Correlação da capacidade de captura do Clorofórmio em relação as propriedades texturais (a) Área BET; (b) Volume de poros <0,7nm; (c) Volume de poros entre 1nm e 2nm; (d) Volume de Poros entre 2nm e 10nm; e, (e) Volume total de poros por NLDFT.

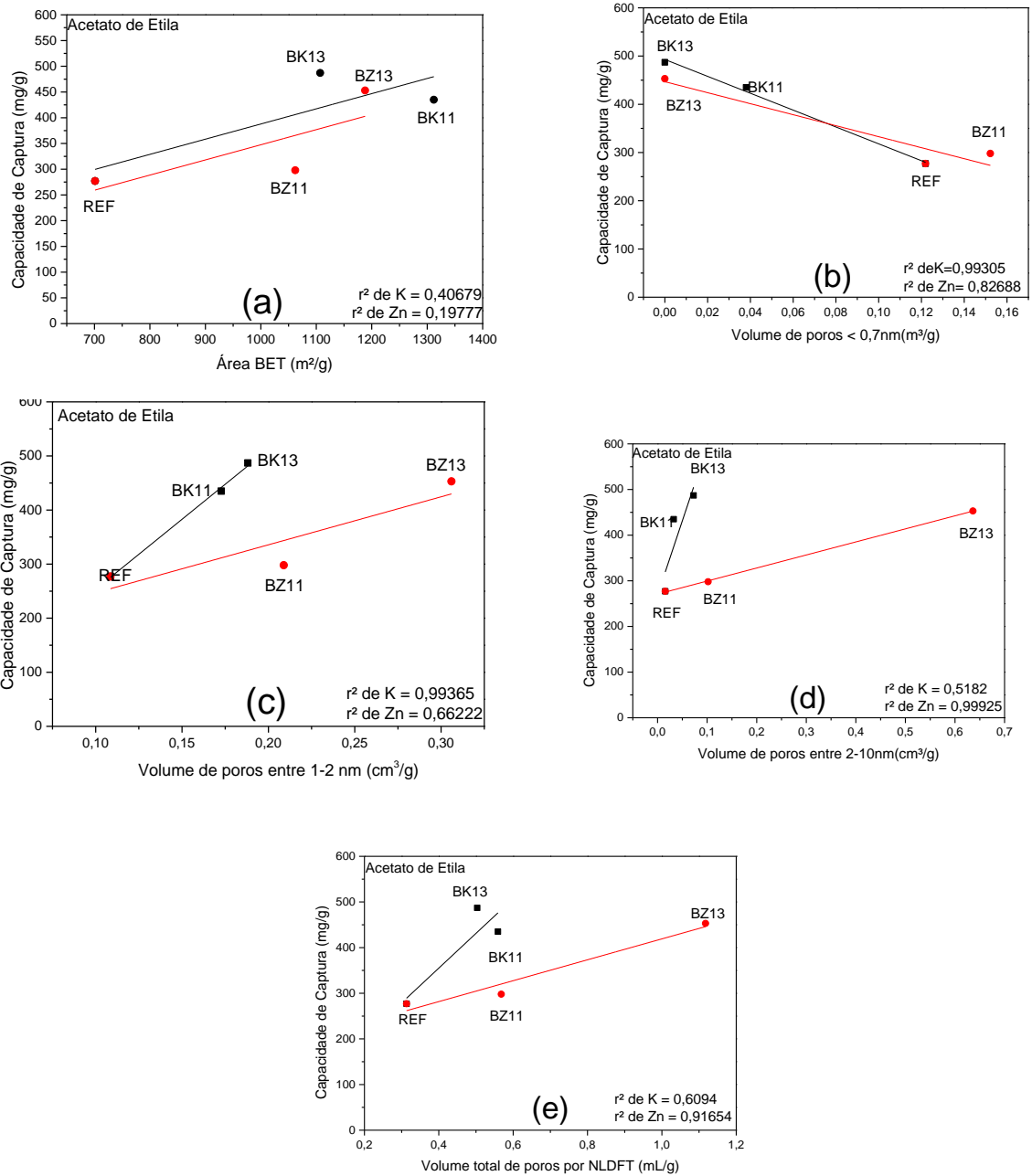


Fig. 22 Correlação da capacidade de captura do Acetato de Etila em relação as propriedades texturais (a) Área BET; (b) Volume de poros < 0,7nm; (c) Volume de poros entre 1nm e 2nm; (d) Volume de Poros entre 2nm e 10nm; e, (e) Volume total de poros por NLDFT.

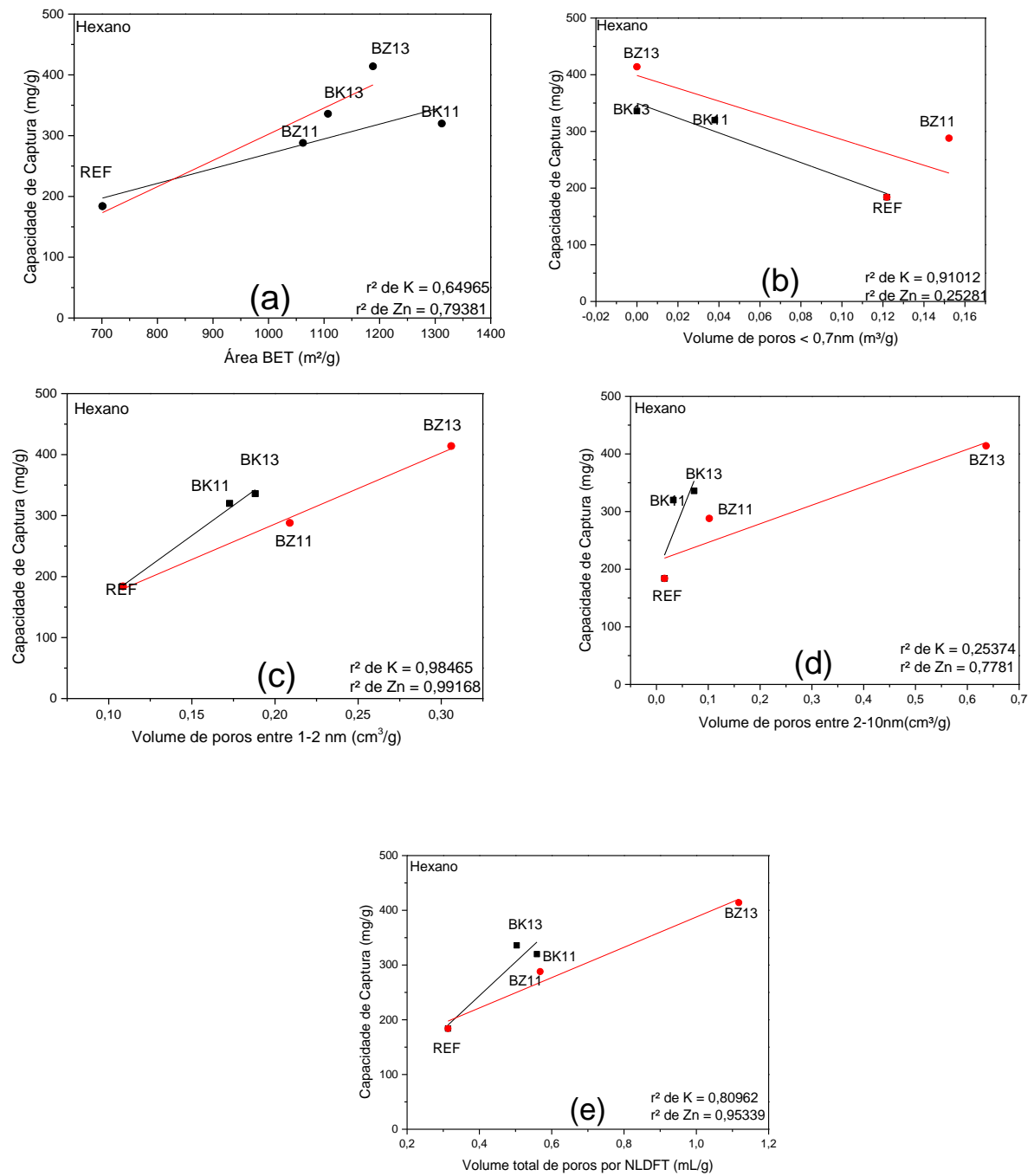


Fig. 23 Correlação da capacidade de captura do Hexano em relação as propriedades texturais (a) Área BET; (b) Volume de poros < 0,7nm; (c) Volume de poros entre 1nm e 2nm; (d) Volume de Poros entre 2nm e 10nm; e, (e) Volume total de poros por NLDFT.

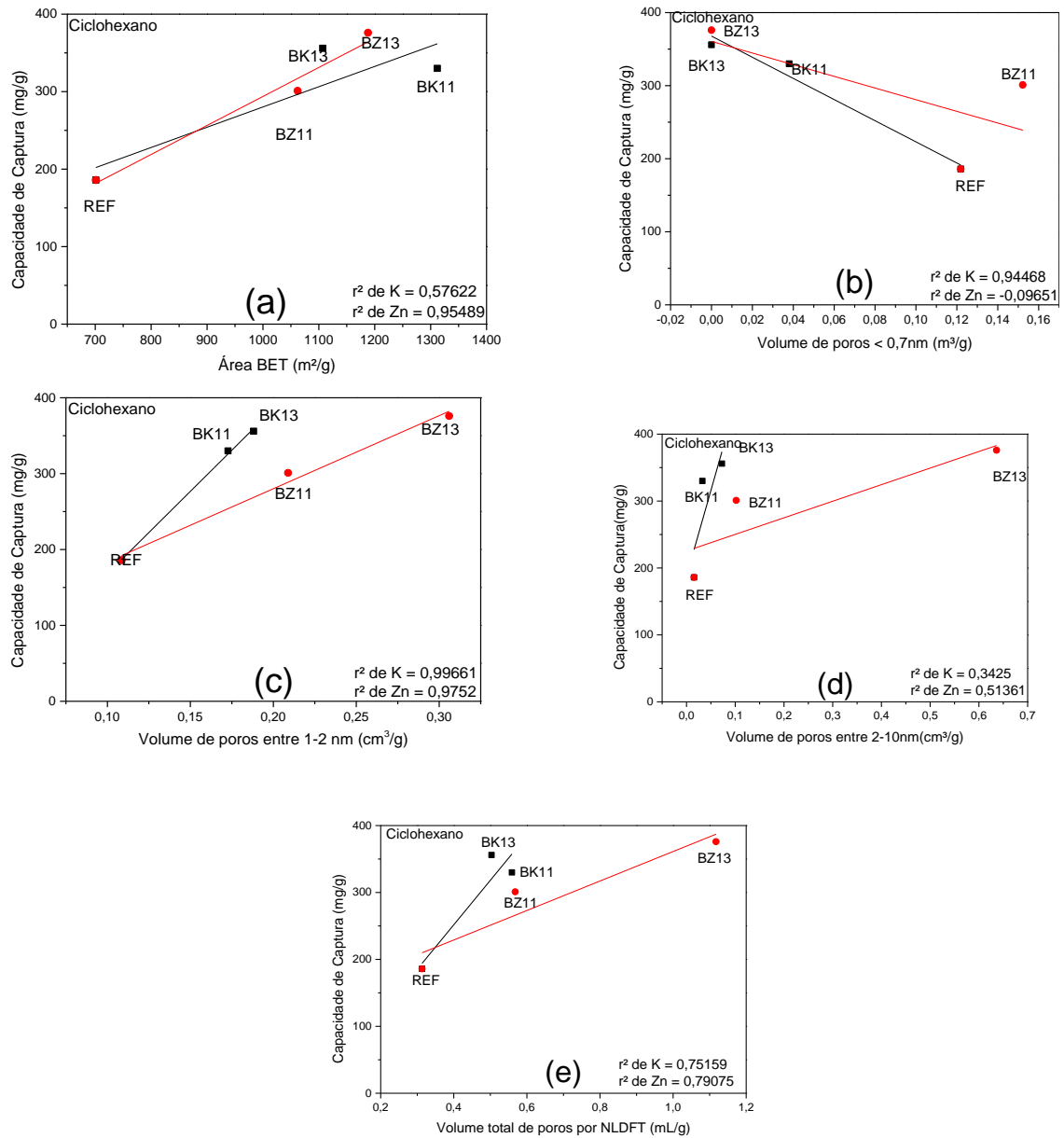


Fig. 24 Correlação da capacidade de captura do Ciclohexano em relação as propriedades texturais (a) Área BET; (b) Volume de poros < 0,7nm; (c) Volume de poros entre 1nm e 2nm; (d) Volume de Poros entre 2nm e 10nm; e, (e) Volume total de poros por NLDFT.

6.3.3 Avaliação da capacidade de captura do diclorometano sobre o carvão BZ13 em diferentes condições de temperatura

A Figura 25 apresenta a captura de diclorometano variando a isoterma de adsorção. A capacidade de adsorção decresce 933mg/g para 491mg/g com o aumento da temperatura de 25°C para 55°C, respectivamente, mostrando que o processo de captura é regido pela fisissorção que é um processo exotérmico, reduzindo sua eficiência com o aumento da temperatura (MENEZES, 2019).

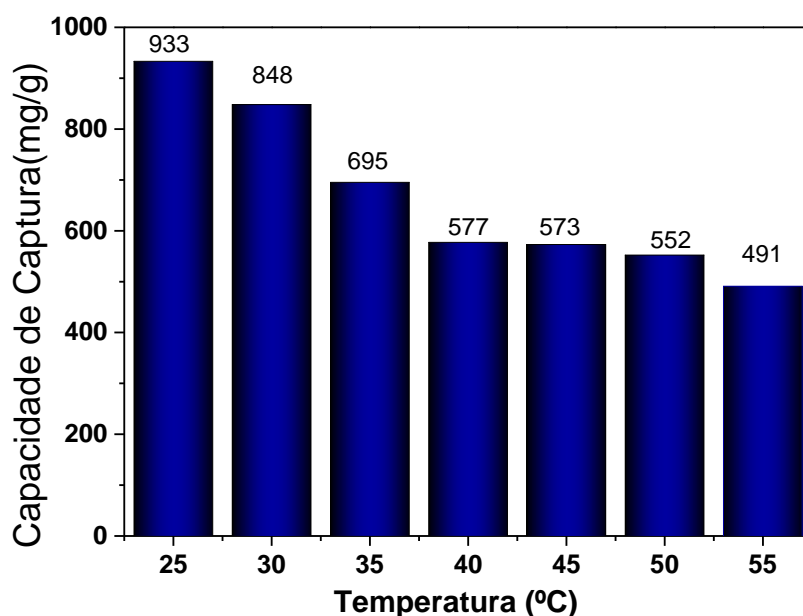


Fig. 25 Variação da temperatura da isoterma de adsorção do diclorometano de 25 a 55°C, sob o carvão BZ13, concentração de 23,57 mmol/L.

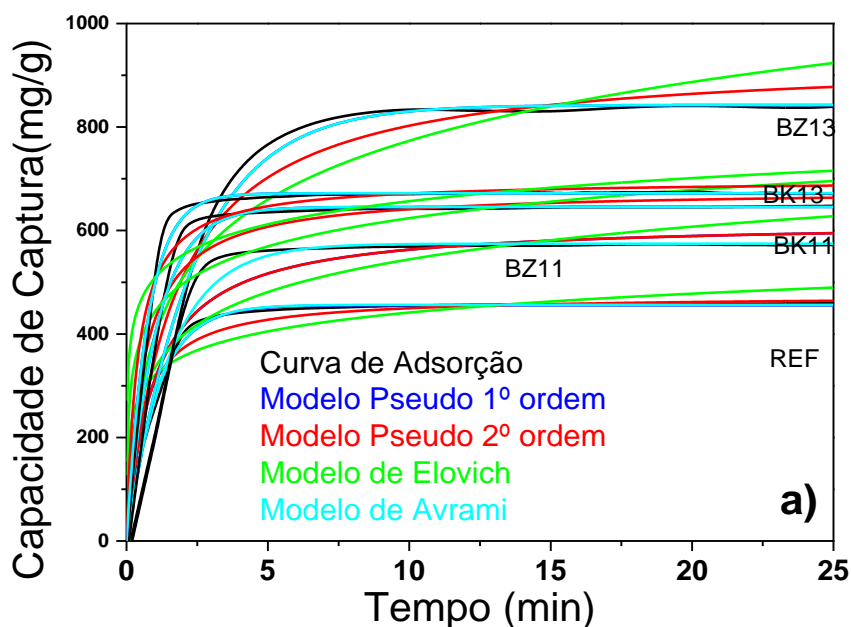
6.3.4 Estudos cinéticos variando o tipo de adsorvente

A cinética é um dos fatores mais importantes no processo de adsorção, fornecendo informações importantes da taxa de adsorção, desempenho do adsorvente e o mecanismo de transferência de massa (WANG & GUO, 2020). Nesse trabalho escolheu-se 4 modelos cinéticos de adsorção, sendo eles o de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Avrami e Elovich. A escolha desses modelos é para entender que tipo de interação está acontecendo entre o adsorvente e o adsorbato. O modelo de pseudo primeira ordem descreve um fenômeno de fisissorção (WANG & GUO, 2020), enquanto o modelo de pseudo

segunda ordem descreve um modelo de quimissorção (HO, WASE, & FORSTER, 1996) (WANG & GUO, 2020) (PLAZINSKI, RUDZINSKI, & PLAZINSKA, 2009).

O modelo de Avrami é utilizado para entender se existe vários tipos de interação durante o contato do adsorvente com o adsorbato (ROYER, *et al.*, 2009) e o de Elovich para entender se a energia de ativação aumenta com o passar do tempo de adsorção e se a superfície do adsorvente é heterogênea ou não (ELOVICH & LARIONOV, 1962).

Para esses estudos foi selecionado o adsorbato diclorometano, que obteve-se melhores resultados nos estudos anteriores. Avaliou-se todos os adsorventes na isoterma de 30°C e depois realizou-se os estudos de adsorção de diclorometano sobre o material BZ13 com as isotermas de 25°C, 40°C e 55°C, respectivamente. As Figuras 26 (a) e (b) e a Tabela 12, apresentam os resultados obtidos.



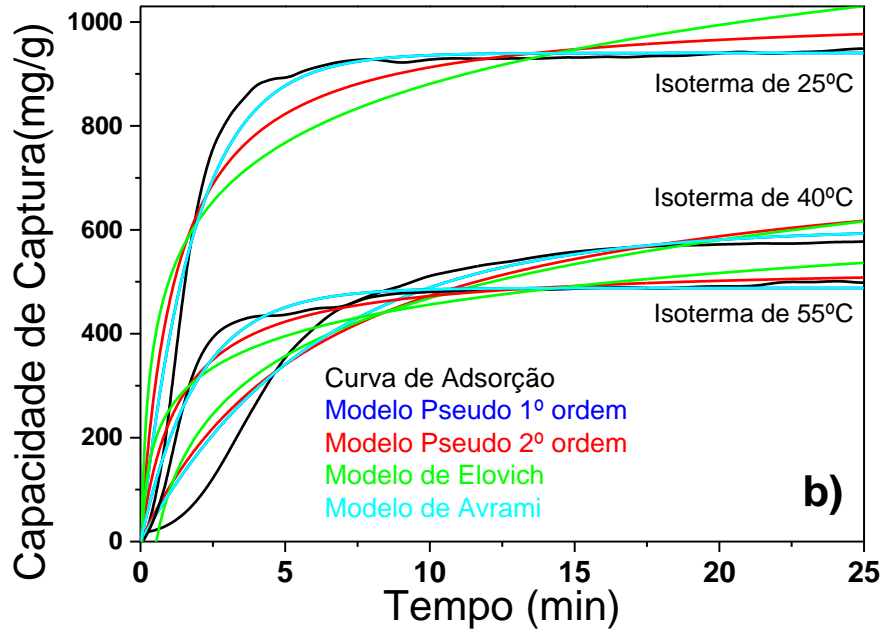


Fig. 26 (a) Modelos Cinéticos avaliados para os diferentes adsorventes a 30°C; e, (b) Modelos Cinéticos avaliados para as Isothermas de 25°C, 40°C e 55°C utilizando o material BZ13.

Tabela 12: Parâmetros cinéticos obtidos por ajuste não linear da captura de diclorometano variando o adsorvente e variando a temperatura para a amostra BZ13.

Amostra	Temp. (°C)	Modelo Cinético					
		Pseudo Primeira Ordem			Pseudo Segunda Ordem		
		q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	r^2	q_e (mg·g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	r^2
REF	30	455,53	0,9321	0,986	474,45	0,00384	0,915
BK11		645,50	0,9555	0,975	679,07	0,00249	0,892
BK13		671,92	1,33	0,984	697,57	0,00367	0,902
BZ11		574,60	0,6418	0,960	618,23	0,0165	0,880
BZ13		842,56	0,4224	0,985	935,94	0,00064	0,932
BZ13	25	940,24	0,5409	0,968	1024,73	0,00079	0,903
BZ13	40	602,16	0,1670	0,968	775,00	2,02	0,946
BZ13	55	488,04	0,5139	0,970	535,10	0,0014	0,940

Amostra	Temp. (°C)	Modelo Cinético					
		Modelo de Elovich			Modelo de Avrami		
		a (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	b (g·mg ⁻¹)	r^2	q_e (mg g ⁻¹)	k_{av} (min ⁻¹)	r^2
REF	30	2338	0,019	0,718	456,5	0,962	0,974
BK11		2209	0,012	0,638	645,5	0,978	0,974
BK13		1744	0,015	0,586	671,9	1,15	0,983
BZ11		3580	0,011	0,699	574,6	0,801	0,959
BZ13		1837	0,006	0,826	842,6	0,650	0,984
BZ13	25	3574	0,006	0,758	940,2	0,735	0,967
BZ13	40	295	0,006	0,894	602,2	0,409	0,965
BZ13	55	1588	0,011	0,828	488,0	0,717	0,969

A avaliação da cinética de adsorção para o COV diclorometano sobre os diferentes carvões ativados mostra que o modelo de pseudo primeira ordem apresenta melhor coeficiente de correlação para todos os materiais, em relação aos outros métodos cinéticos ($r^2 = 0,98655$ para a REF; $r^2 = 0,9596$ para o BZ11; $r^2 = 0,98465$ para o BZ13; $r^2 = 0,97525$ para o BK11; e, $r^2 = 0,98409$ para o BK13). O modelo de pseudo primeira ordem considera que durante o processo de adsorção, o adsorbato ocupada um sítio ativo do adsorvente e tem sido utilizado para descrever adsorção física reversível (SERNA & SAYARI, 2010). A variação da temperatura da isoterma de adsorção não provocou mudanças no fenômeno de adsorção, permanecendo o melhor ajuste para o modelo de pseudo primeira ordem, com $r^2 = 0,96839$ para isoterma de 25°C; $r^2 = 0,96849$ para isoterma de 40°C; e, $r^2 = 0,96961$ para isoterma de 55°C, indicando a manutenção do processo de adsorção pela ocupação um sítio ativo do adsorvente pelo adsorbato.

O modelo de Avrami também apresentou bons coeficientes de correlação linear ($r^2 = 0,974$ para a REF; $r^2 = 0,974$ para o BK11; $r^2 = 0,983$ para o BK13; $r^2 = 0,984$ para o BZ11; e, $r^2 = 0,984$ para o BZ13), indicando que no decorrer do processo de adsorção pode estar acontecendo tanto quimissorção como fisissorção. Entretanto, os valores de r^2 foram maiores para o modelo de pseudo primeira ordem, indicando uma prevalência de fisissorção.

O mecanismo de adsorção foi investigado usando o modelo de difusão intrapartícula, conforme nos mostra a Figuras 27 (a) e (b) e a Tabela 13.

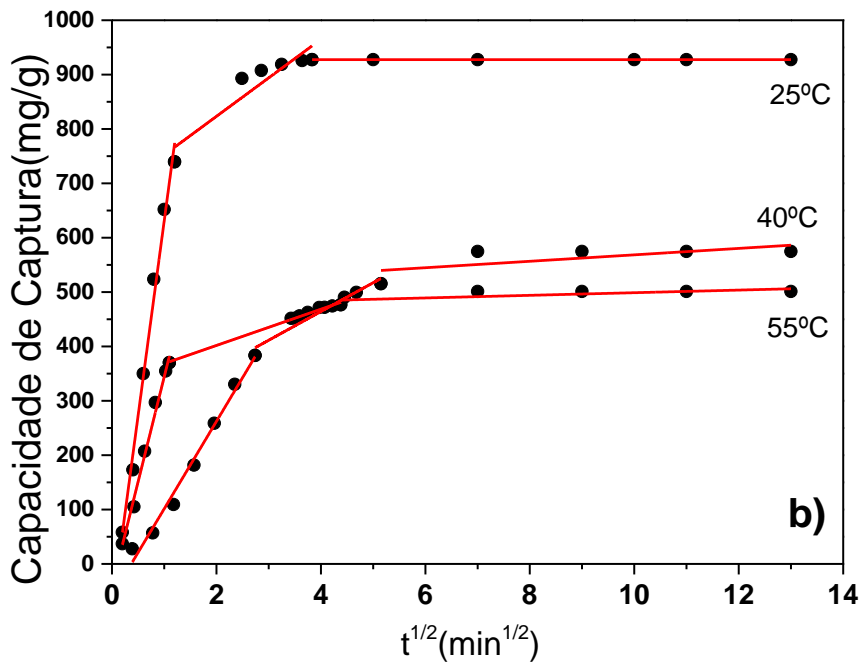
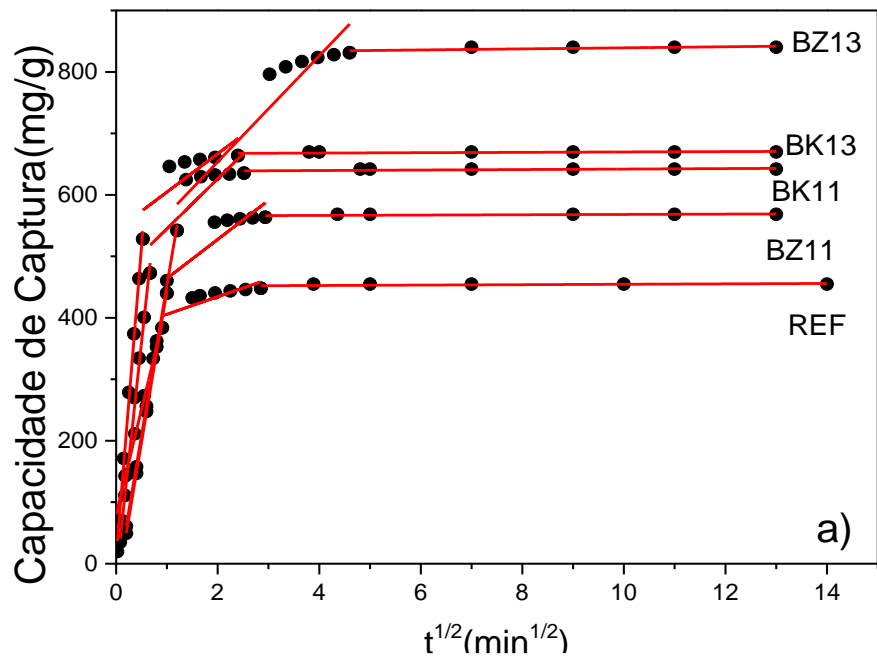


Fig. 27 (a) Difusão Intrapartícula do diclorometano para os diferentes adsorventes estudados a temperatura de 30°C; e, (b) Difusão Intrapartícula do diclorometano para Isotermas de 25°C, 40°C e 55°C respectivamente no carvão BZ13.

Tabela 13: Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula variando o adsorvente e a isoterma de adsorção, utilizando equação não linearizada.

Amostra	Isoterma	Intra-particle diffusion model			
		Equation	$q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} + C$		
		Stage	k_i (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C	r^2
REF	30 °C	i	700,73	79,70	0,9989
		ii	23,53	415,36	0,9082
		iii	5,39	441,43	0,9887
BK11		i	1522,20	17,98	0,9965
		ii	23,66	607,88	0,8722
		iii	0,13	641,60	0,9035
BK13		i	1987,49	19,23	0,9962
		ii	26,23	634,04	0,8434
		iii	3,03	662,77	0,9016
BZ11	i	996,62	50,98	0,9994	
	ii	15,46	541,34	0,9520	
	iii	2,39	563,02	0,9726	
BZ13	i	979,27	35,94	0,9985	
	ii	45,86	730,24	0,9528	
	iii	1,36	847,54	0,9438	
BZ13	25 °C	i	1615,57	137,28	0,9932
		ii	41,33	847,00	0,8758
		iii	3,72	917,60	0,9414
BZ13	40 °C	i	355,04	94,60	0,9959
		ii	77,46	317,70	0,9934
		iii	5,21	544,66	0,9816
BZ13	55 °C	i	808,86	52,57	0,9913
		ii	53,76	360,98	0,9619
		iii	8,07	456,56	0,9862

A cinética de adsorção é normalmente controlada por diferentes mecanismos, geralmente mecanismos de difusão. Os gráficos de difusão intrapartícula geralmente apresentam multilinearidade, o que sugere que duas ou mais etapas podem controlar os processo. A primeira etapa é a adsorção na superfície externa ou fase de adsorção instantânea. A segunda é a fase da adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é limitada e a terceira é a fase de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da menor quantidade de sítios ativos do adsorvente disponíveis (SUN & YANG, 2003).

Os dados da Tabela 13, mostram que a constante de difusão C é diferente de 0, indicando que o processo de adsorção de diclorometano é complexo e a multi-linearidade dos gráficos apresentados nas Figuras 27 (a) e (b), indicam que

tanto a difusão intrapartícula como a difusão externa (a difusão na camada limite) estão influenciando no processo (W.H.CHEUNG, Y.S.SZETO, & G.MCKAY, 2007).

Avaliando os gráficos de difusão intrapartícula mostrados nas Figuras 27 (a) e (b), confirma-se que existem 3 passos. O primeiro passo (I) pode ser atribuído ao transporte do diclorometano para a superfície externa dos carvões estudados e início da micração para os poros, o segundo passo (II) é o transporte de diclorometano dentro da estrutura meso → microporosa dos adsorventes estudados, além de alguma eventual adsorção na superfície externa e o terceiro passo (III) é o equilíbrio de adsorção de diclorometano na estrutura porosa e superfície externa. Os valores das constantes das taxas de difusão, Tabela 13, mostram que em geral $K_i > K_{ii} > K_{iii}$, indicando que tanto a difusão externa quanto a intrapartícula afetaram na captura do vapor de diclorometano nos carvões ativados. No entanto, como $K_i > K_{ii}$ em qualquer temperatura, a difusão externa foi rápida e a difusão intra-partícula é mais relevante para o controle global da taxa de adsorção (ANDRADE, MENEZES, FIUZA-JR, & ANDRADE, 2020) (TANG, et al., 2016) (RASHIDI, YUSUP, BORHAN, & LOONG, 2014). O aumento da temperatura não influenciou a multilinearidade do fenômeno de difusão intrapartícula.

6.3.5 Avaliação da captura de diclorometano em diferentes atmosferas sobre o carvão BZ13

A atmosfera de nitrogênio foi utilizada como padrão para os estudos até agora. Com o objetivo de avaliar a captura de diclorometano em diferentes ambientes, utilizou-se atmosferas de hélio e ar sintético, conforme apresenta a Figura 28. Com esses dados foi possível obter informações importantes sobre a captura em separado e em conjunto do gás de arraste e diclorometano sobre o BZ13.

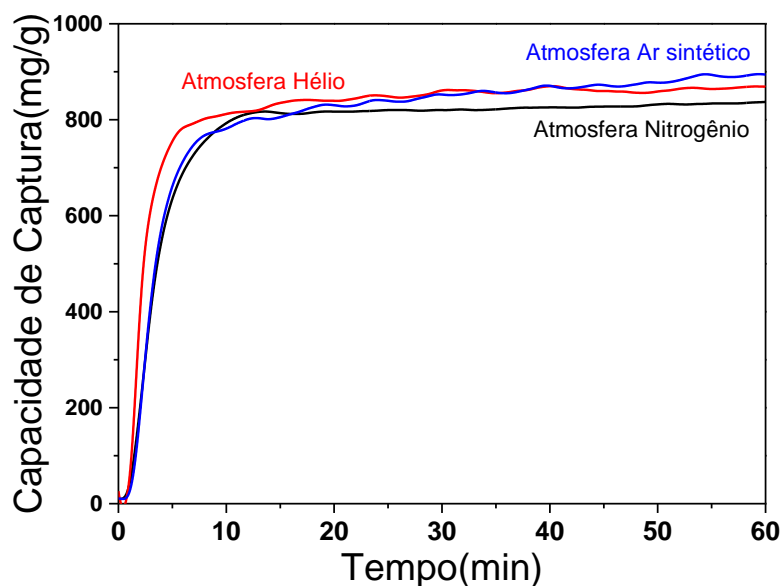


Fig. 28 Curvas de captura de diclorometano diferentes atmosferas na isoterma de 30°C.

A metodologia utilizada para os estudos permite observar que após a secagem e resfriamento do adsorvente até a isoterma de captura, que ocorre antes de inserir o COV no sistema, observasse um pequeno ganho de massa referente a adsorção de moléculas do gás de arraste. Essa adsorção inicial corresponde a 9,23mg/g de nitrogênio, 8,32mg/g de hélio e 11,98mg/g de ar sintético, conforme apresenta a Figura 29. A molécula de nitrogênio apresenta maior polarizabilidade ($1,710\text{Å}^3$) interagindo mais fortemente com a superfície do carvão quando comparado com o gás hélio que apresenta um valor muito menor de polarizabilidade ($0,208\text{Å}^3$), que apresenta um tamanho muito pequeno (31pm), interagindo fortemente somente nos poros muito estreitos, justificando a menor adsorção do mesmo. Por outro lado, o ar-sintético é adsorvido em quantidade $\approx 20\%$ superior ao nitrogênio, coerente com o teor de oxigênio na mistura uma vez que a molécula de oxigênio apresenta valor de polarizabilidade próxima ao nitrogênio ($1,562\text{Å}^3$) (YANG; LI; ZHANG; YU *et al.*, 2019).

Outra avaliação importante pode ser obtida ao subtrair os valores de gases de arraste dos valores de máximos de adsorção no equilíbrio, obtendo-se valores de captura de 842,77mg/g, para atmosfera de nitrogênio, 856,68mg/g para a atmosfera em hélio e 866,02mg/g para a atmosfera de ar sintético, com uma discrepância de 2,68%. Esse fato indica que o diclorometano é co-adsorvido juntamente com o gás de arraste, sendo que o ar sintético aumenta a capacidade

de captura quando comparada as outras 2 atmosferas. Os resultados aqui apresentados são muito melhores que aqueles apresentados na literatura, Pi et al., estudou a adsorção de diclorometano em atmosfera de nitrogênio sobre biochars preparados a partir do resíduo de madeira, obtendo uma capacidade de captura de 54,9mg/g de diclorometano (PI, QU, SUN, ZHANG, & GAO, 2021). Liu et al., estudos a adsorção de diclorometano em atmosfera de nitrogênio, obtendo 171mg/g de quantidade adsorvida de diclorometano (LIU, WEI, WU, ZHANG, & CHENG, 2022).

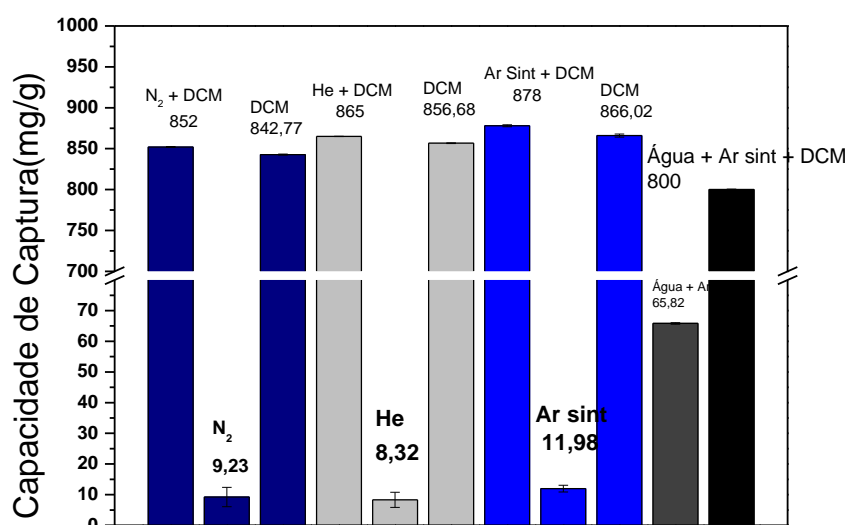


Fig. 29 Influência dos gases de arraste sobre a captura de diclorometano pelo adsorvente BZ13.

Testes de captura de diclorometano utilizando ar-sintético e umidade relativa foram realizados com o intuito de avaliar a eficiência do adsorvente em condições ambientais de aplicações. A umidade relativa selecionada foi de 70%, valor que está entre o recomendado pela OMS de 50% a 80%, além de estudos na literatura frequentemente utilizarem esse valor em pesquisas facilitando as comparações (VEKSHA, SASAOKA, & AZHARUDDIN, 2009) (LIU, WANG, ZHANG, LIANG, & LONG, 2021), Figura 29.

O carvão BZ13 teve uma capacidade de captura de 55,4mg/g de vapor de água, indicando uma fraca interação com a superfície do carvão. A interação do vapor de água é maior que as atmosferas de nitrogênio, hélio e ar sintético e

menor que os vapores de diclorometano, conforme apresenta a Figura 29. O teste de captura de diclorometano em umidade relativa de 70% sobre o carvão BZ13 apresentou uma capacidade de captura de 800mg/g no equilíbrio, que é o menor dos valores de capacidade de captura obtido. Houve um decréscimo de 7,62% na capacidade de captura, indicando que as moléculas de água podem estar bloqueando os sítios ativos do carvão ativado ou competindo com os vapores de diclorometano pelos sítios.

Resultados semelhantes foram reportados por Liu et. al e Veksha et. al, em estudos de captura de COVs com umidade relativa de 70% (LIU, WANG, ZHANG, LIANG, & LONG, 2021) (VEKSHA, SASAOKA, & UDDIN, 2009). Fato similar é reportado na literatura, onde o material utilizado perdeu aproximadamente 6% da capacidade de adsorção quando os estudos foram realizados em umidade relativa de 70% (LIU, WANG, ZHANG, LIANG, & LONG, 2021), enquanto outros estudos de adsorção de diclorometano em carvões ativados derivados de monólitos, mostram que a capacidade de adsorção decresce em 7% para uma umidade relativa de 80% (I.ÁGUEDA, D.CRITTENDEN, A.DELGADO, & R.TENNISON, 2011).

6.3.6 Ciclos de Adsorção sobre o material BZ13

Para ter boa aplicação, um adsorvente deve apresentar a capacidade de ser regenerado facilmente e por vários ciclos (ANDRADE, MENEZES, FIUZA-JR, & ANDRADE, 2021). A capacidade de regeneração do material produzido, foi avaliada em 10 ciclos de adsorção utilizando umidade relativa de 70%, na presença de ar-sintético que é uma condição mais próxima da atmosfera terrestre. O material BZ13 tem sua capacidade de captura reduzida de 6,25% do primeiro para o décimo ciclo e o adsorvente atinge a sua estabilidade a partir do 4º ciclo de adsorção, conforme apresenta a Figura 30, indicando boa capacidade de regeneração do material por várias aplicações.

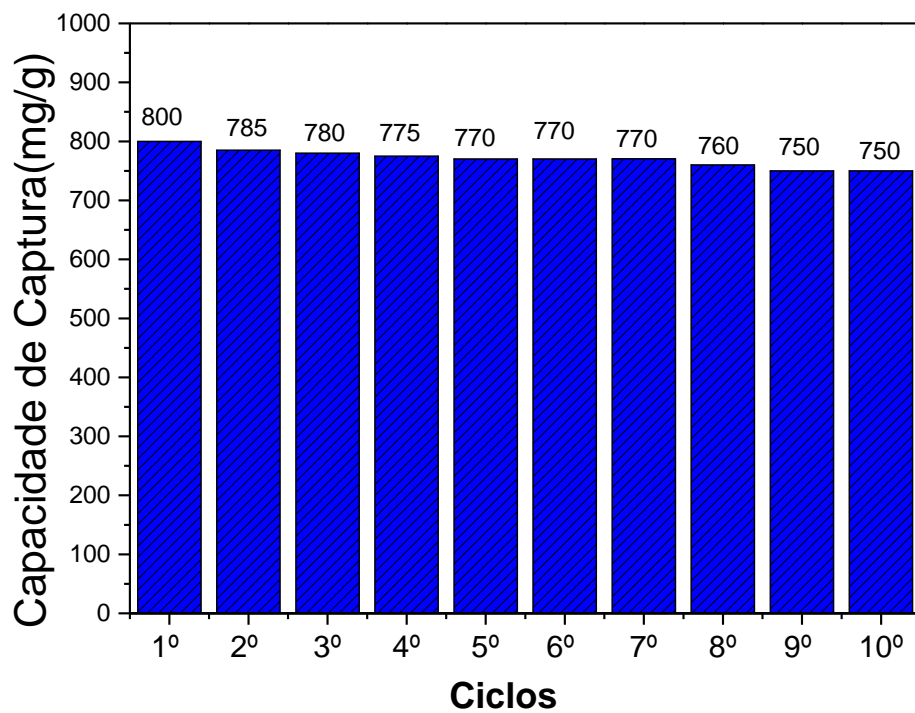


Fig. 30 Capacidade de adsorção do diclorometano por ciclo de adsorção dessorção. Condições 23,57mmol/L de diclorometano a uma isoterma de 30°C em umidade relativa de 70%.

7. Conclusões

O pseudo caule da bananeira tem 47,68% de material medianamente volátil, 24,38% de carbono fixo, 13,69% de cinzas e 12,16% de material altamente volátil.

A biomassa tem capacidade elevada para a produção de carvões ativados devido ao alto valor de carbono fixo e K_2O .

Os carvões tem uma quantidade de cinzas de 6,61% para o REF; 4,26% para o BK11; 39,50% para o BK13; 2,52% para o BZ11; e, 8,84% para o BZ13.

Os materiais possuem a presença de grupos lactônicos, fenólicos e de hidroxilas livres.

Os materiais possuem dois halos amorfos característicos de carvões ativados e os materiais BZ11 e BZ13 possuem resíduo de agente ativante na superfície.

O MEV mostrou que o material REF é fibroso com grandes cavidades internas, sendo que houve mudança da morfologia para as ativações com KOH e $ZnCl_2$.

Os materiais REF, BK11, BK13 e BZ11 são majoritariamente microporosos, com isotermas do tipo I(a) e *loop* de histerese H4, enquanto o material BZ13 é majoritariamente mesoporoso com isoterma do tipo IV(a) e *loop* de histerese H3.

Os materiais produzidos são eficientes na captura de diclorometano, clorofórmio, acetato de etila, hexano e ciclohexano, sendo que os valores de adsorção foram maiores que os da literatura.

O material BZ13 se destacou na captura dos COVs estudados.

Existe um decréscimo das quantidades adsorvidas conforme aumenta-se a temperatura da isoterma, mostrando que trata-se de uma fisissorção e de um processo exotérmico.

O modelo cinético que mais se ajustou foi o de pseudo primeira ordem.

A adsorção é um processo complexo e de multilinearidade e indica que tanto a difusão intrapartícula como a difusão externa influenciam na adsorção.

Existe um fenômeno de coadsorção.

A capacidade de captura no equilíbrio diminui com a presença de umidade relativa de 70%.

O carvão pode ser usado em até 10 ciclos de adsorção sem perder a sua eficiência de maneira significativa.

8. APÊNDICE

8.1 Material suplementar

Tabela S 1: Resultados apresentados pela literatura dos maiores valores de captura de diclorometano sobre materiais carbonosos e outros.

Adsorbato	COV	Técnica	Condições	S _{BET} (m ² /g)	Q _e (mg/g)	Ref.
Carvão Ativado (madeira de pinho)		Cromatografia Gasosa	500mL/min de N ₂ ; 25°C	1.606	54,9	PI, QU, SUN, ZHANG, & GAO, 2021.
MOF UiO-66	Diclorometano	Termogravimetria	Análise Feita a 25°C em N ₂	1.462	510,3	ZHOU, ZHANG, & CHEN, 2017.
Zeólita MFI		Termogravimetria	100mL/min de N ₂ ; 20°C	463	252	WANG Y. , ET AL., 2019.
Zeólita ZSM5		Termogravimetria	100mL/min de N ₂ ; 30°C	356	179,2	KANG, MA, WU, & DENG, 2018.
Zeólita sintetizada de sílica pura		Termogravimetria	100mL/min de N ₂ ; 25°C	460	252	WANG Y. , ET AL., 2019.

Tabela S 2: Resultados apresentados pela literatura dos maiores valores de captura de clorofórmio sobre materiais carbonosos e outros.

Adsorbato	COV	Técnica	Condições	S _{BET} (m ² /g)	Q _e (mg/g)	Ref.
Nitreto de Carbono		Cromatografia Gasosa	100mL/min de N ₂ ; 25°C	49	60	OJHA, OJHA, & KIM, 2019.
Fibras de carbono ativadas (biomassa)		Termogravimetria	Atmosfera de Nitrogênio a 25°C	1.985	220	YUE, VAKILI, & WANG, 2017.
Biochar derivado de biomassa	Clorofórmio	Termogravimetria	50mL/min de N ₂ ; 20°C	305	87	XIANG, <i>et al.</i> , 2020.
Biochar derivado de biomassa		Termogravimetria	50mL/min de N ₂ ; 20°C	44	40,99	KUMAR, SINGH, KHAPRE, BORDOLOI, & KUMAR, 2020.
Carvão ativado (casca de coco)		Cromatografia Gasosa	100mL/min de ar sintético; 50°C	1.137	361	ZHAO X. , LI, ZHU, & TANG, 2018.

Tabela S 3: Resultados apresentados pela literatura dos maiores valores de captura de acetato de etila sobre materiais carbonosos e outros.

Adsorbato	COV	Técnica	Condições	S _{BET} (m ² /g)	Q _e (mg/g)	Ref.
Silica Gel	Acetato de Etila	Cromatografia Gasosa	100mL/min de N ₂ ; 25°C	766	378,20	SUI, LIU, HE, LI, & JANI, 2019.
Cãrvão ativado (palha de milho)		Cromatografia Gasosa	100mL/min de N ₂ ; 25°C	1.474	217,4	LI, LI, & ZHU, 2021.
Cãrvão ativado (palha de milho)		Cromatografia Gasosa	100mL/min de N ₂ ; 25°C	1.733	297,5	LI, LI, & ZHU, 2021.
Carvão ativado (palha de painço)		Cromatografia Gasosa	100mL/min de N ₂ ; 25°C	1.515	260,7	LI, LI, & ZHU, 2021.
Carvão ativado (palha de algodão)		Cromatografia Gasosa	100mL/min de N ₂ ; 25°C	1.390	250,0	LI, LI, & ZHU, 2021.

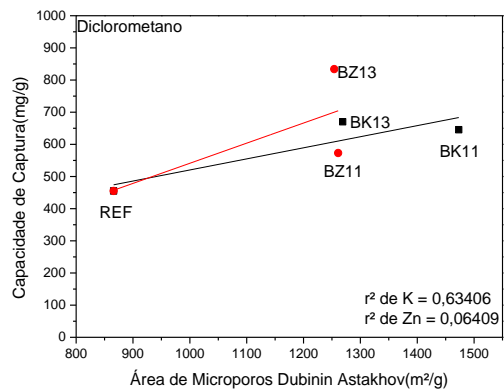
Tabela S 4: Resultados apresentados pela literatura dos maiores valores de captura de hexano sobre materiais carbonosos e outros.

Adsorbato	COV	Técnica	Condições	S _{BET} (m ² /g)	Q _e (mg/g)	Ref.
Óxido de Grafeno	Hexano	Termogravimetria	30mL/min de N ₂ ; 30°C	1.174	186	LI, HUANG, LIU, & BIAN, 2019.
Zeólita MFI		Termogravimetria	100mL/min de N ₂ ; 25°C	460	150	WANG Y. , et al., 2019.
Zeólita B		Análise feita em ASAP	Análise Feita em ASAP	638	206,8	ZHU, XU, JIANG, WU, & WU, 2017.
ZIF-90		Termogravimetria	100mL/min de N ₂ ; 25°C	1.407	211	LI, TANG, HUANG, & YU, 2018.
<i>Biochar</i> (bagaço da cana)		Cromatografia gasosa	100mL/min de N ₂ ; 25°C	78	36,8	RAJABI, et al., 2021.

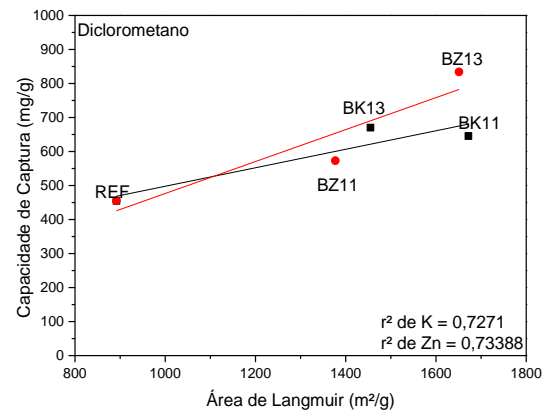
Tabela S 5: Resultados apresentados pela literatura dos maiores valores de captura de ciclohexano sobre materiais carbonosos e outros.

Adsorbato	COV	Técnica	Condições	S _{BET} (m ² /g)	Q _e (mg/g)	Ref.
Carvão ativado (cascas de madeira)	Ciclohexano	Termogravimetria	100mL/min de N ₂ ; 25°C	1.308	150	ZHANG, et al., 2021.
Silica Gel		Cromatografia Gasosa	100mL/min de N ₂ ; 25°C	701	314,46	YAN & WANG, 2018.
Carvão ativado (casca de amendoim)		Termogravimetria	100mL/min de N ₂ ; 25°C	1.436	159,66	ZHANG, et al., 2019.
Biochar (madeira)		Termogravimetria	50mL/min de N ₂ ; 20°C	305	72,5	XIANG, et al., 2020.
Polímero microporoso		Termogravimetria	100mL/min de N ₂ ; 25°C	31	133	XU, CUI, ZHANG, XU, & SU, 2019.

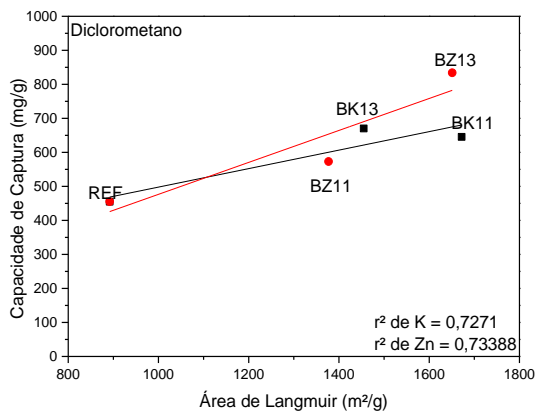
8.2 Correlação da capacidade de captura dos COVs em relação as propriedades texturais.



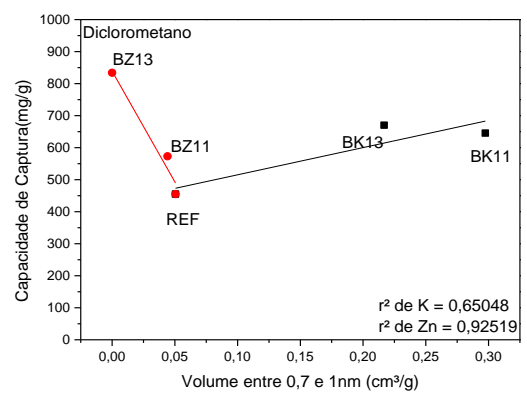
(a)



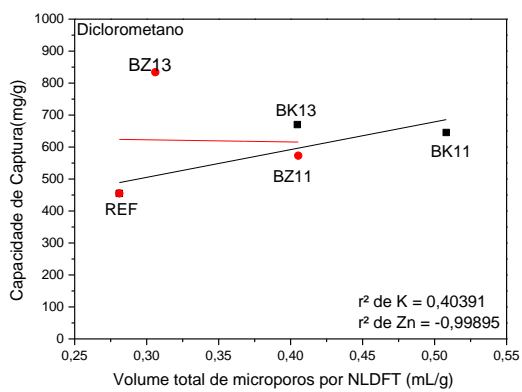
(b)



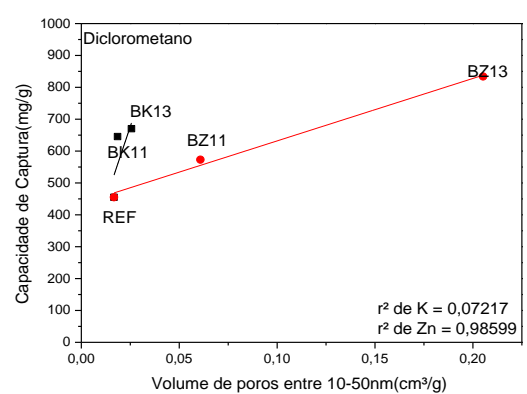
(c)



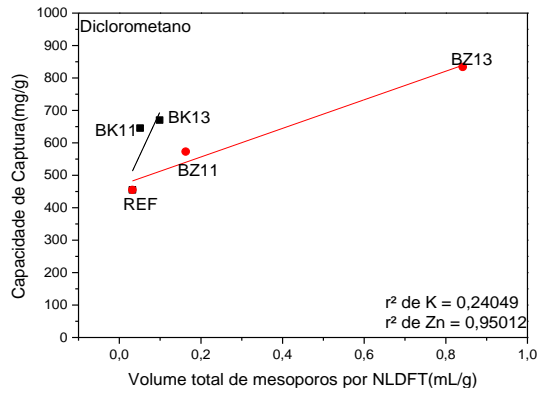
(d)



(e)

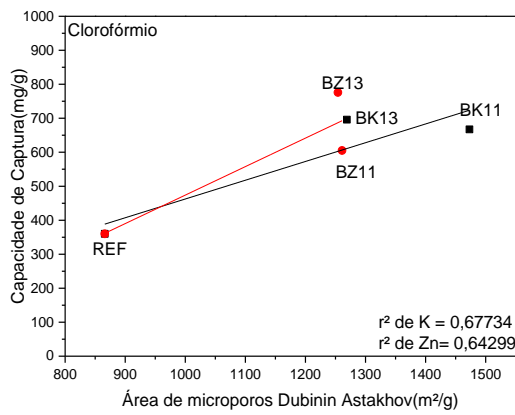


(f)

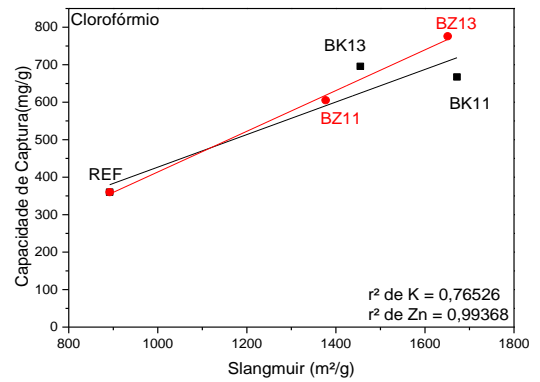


(g)

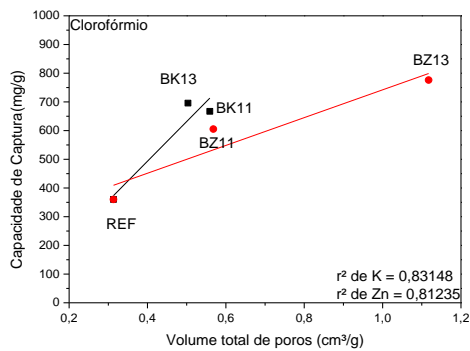
Fig.S1 Correlação da capacidade de captura do Diclorometano em relação as propriedades texturais (a) Área de microporos DA; (b) Área de Langmuir; (c) Volume total de poros; (d) Volume de poros entre 0,7nm e 1nm; (e) Volume total de microporo por NLDFT; (f) Volume de poros entre 10nm e 50nm; e, (g) Volume total de mesoporos por NLDFT.



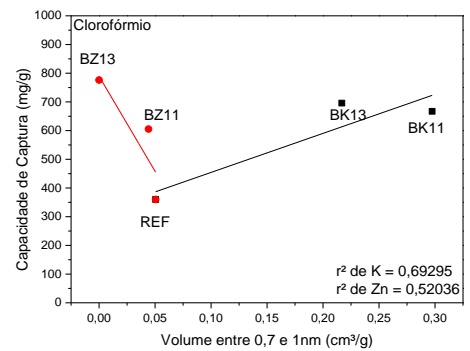
(a)



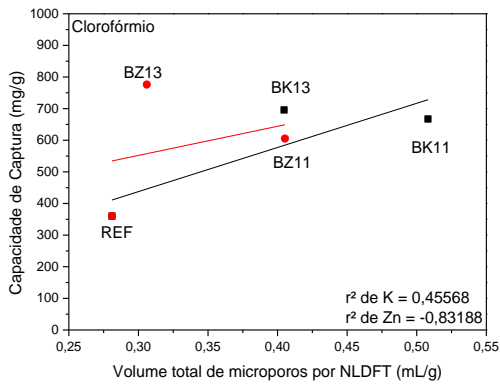
(b)



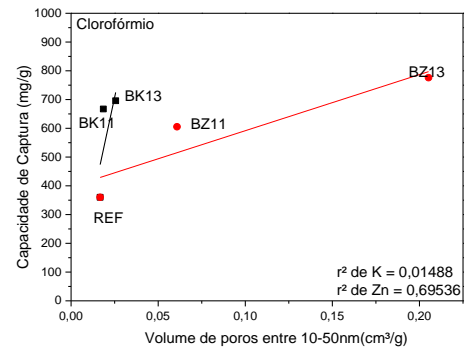
(c)



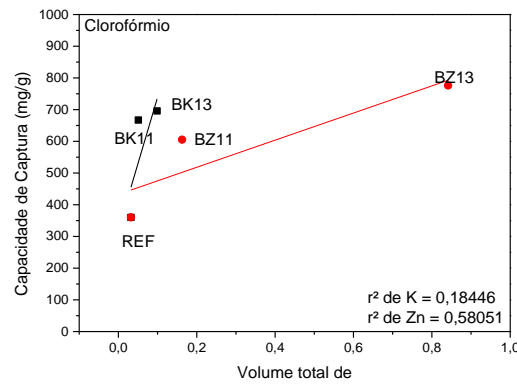
(d)



(e)

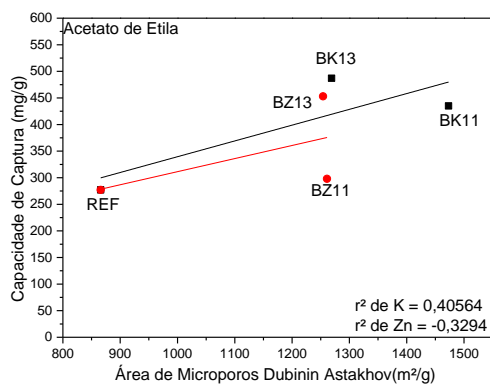


(f)

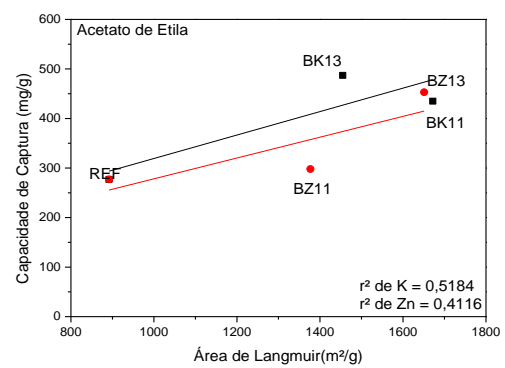


(g)

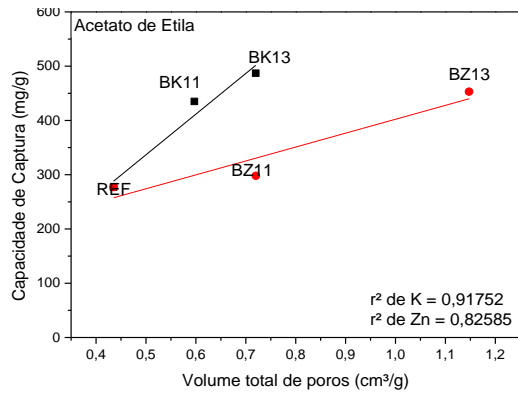
Fig.S2 Correlação da capacidade de captura do Clorofórmio em relação as propriedades texturais (a) Área de microporos DA; (b) Área de Langmuir; (c) Volume total de poros; (d) Volume de poros entre 0,7nm e 1nm; (e) Volume total de microporo por NLDFT; (f) Volume de poros entre 10nm e 50nm; e, (g) Volume total de mesoporos por NLDFT.



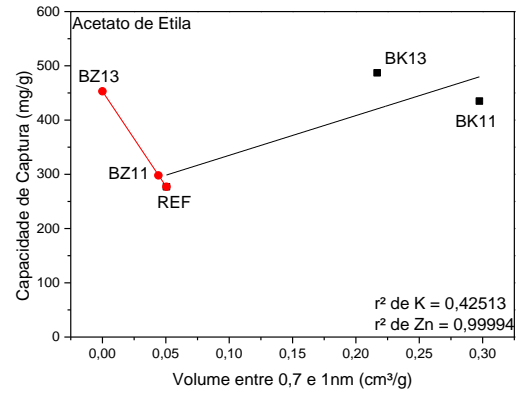
(a)



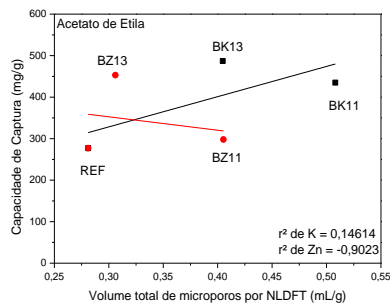
(b)



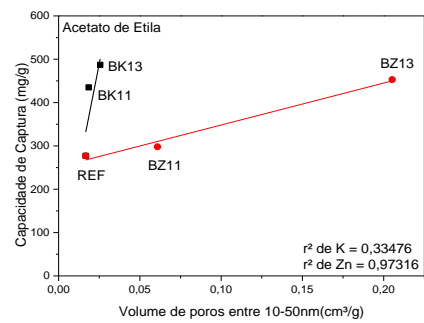
(c)



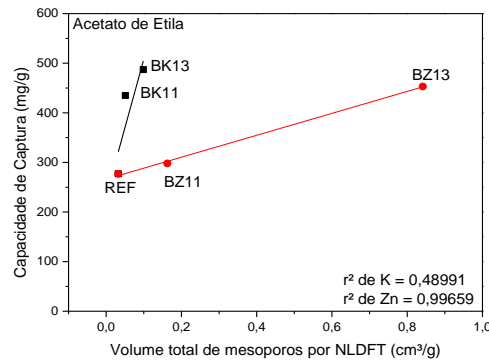
(d)



(e)

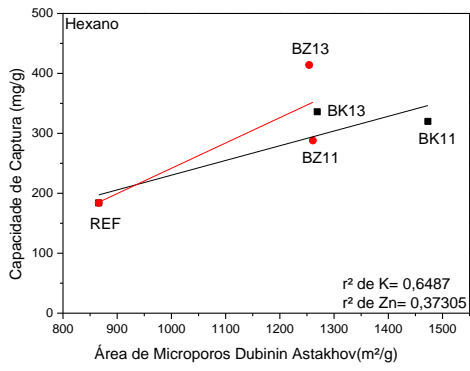


(f)

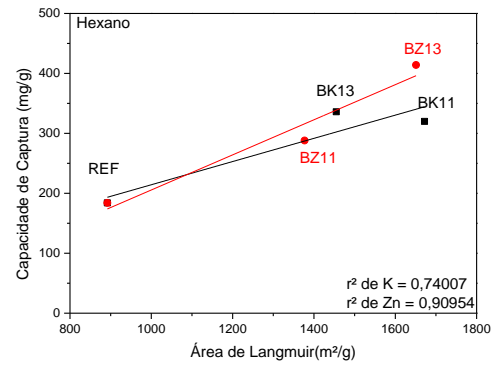


(g)

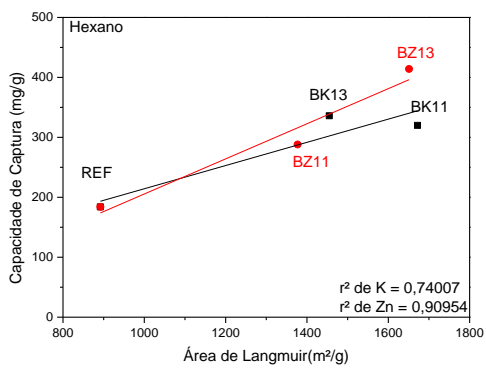
Fig.S3 Correlação da capacidade de captura do Acetato de Etila em relação as propriedades texturais (a) Área de microporos DA; (b) Área de Langmuir; (c) Volume total de poros; (d) Volume de poros entre 0,7nm e 1nm; (e) Volume total de microporo por NLDFT; (f) Volume de poros entre 10nm e 50nm; e, (g) Volume total de mesoporos por NLDFT.



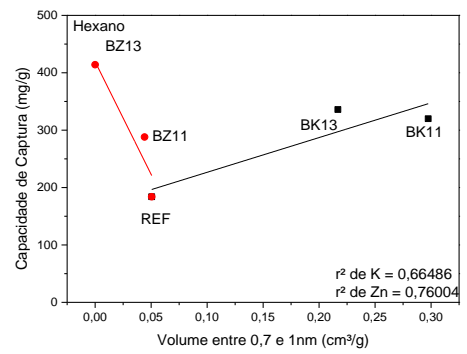
(a)



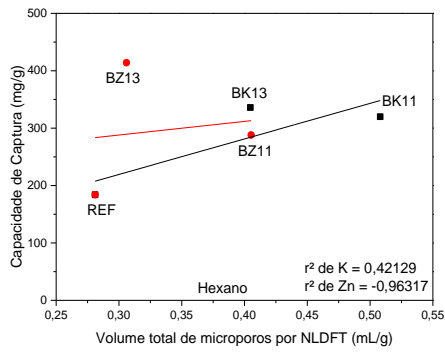
(b)



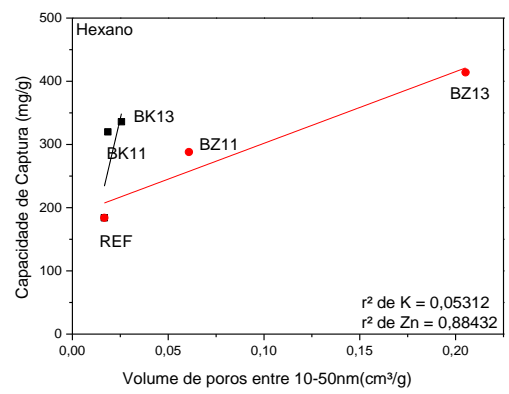
(c)



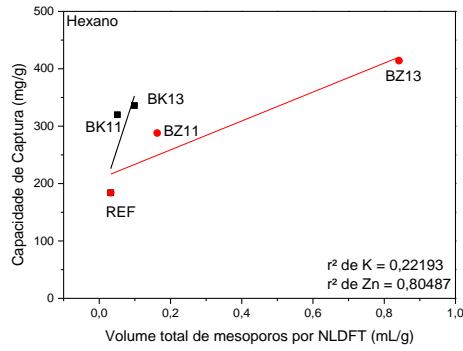
(d)



(e)

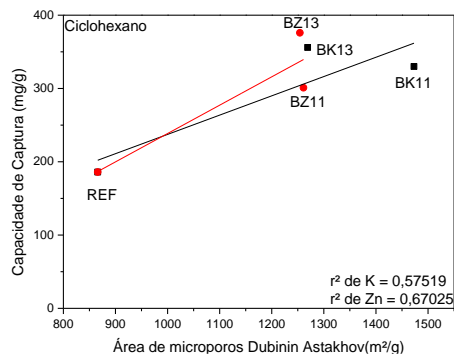


(f)

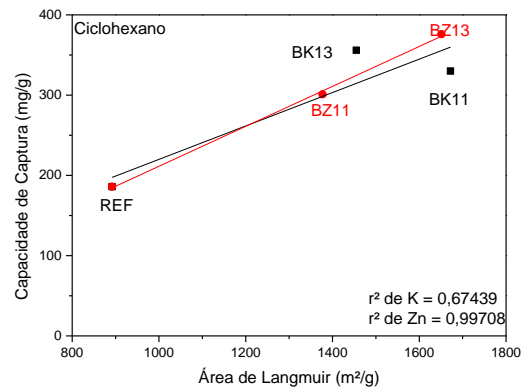


(g)

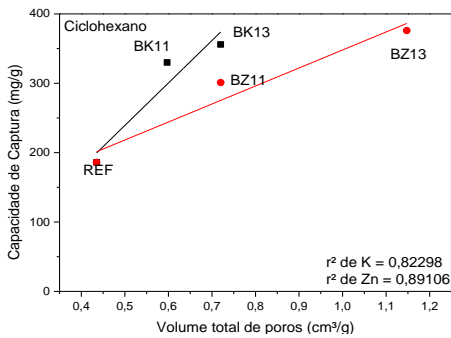
Fig.S4 Correlação da capacidade de captura do Hexano em relação as propriedades texturais (a) Área de microporos DA; (b) Área de Langmuir; (c) Volume total de poros; (d) Volume de poros entre 0,7nm e 1nm; (e) Volume total de microporo por NLDFT; (f) Volume de poros entre 10-50nm; e, (g) Volume total de mesoporos por NLDFT.



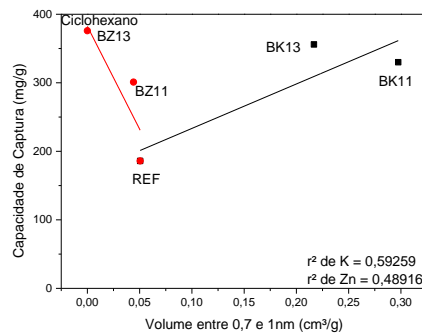
(a)



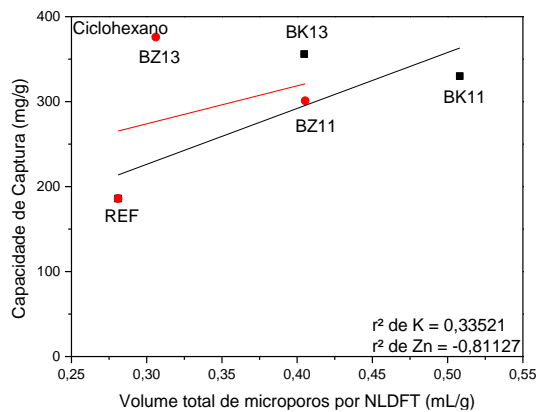
(b)



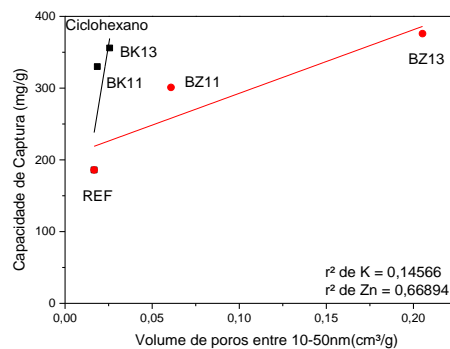
(c)



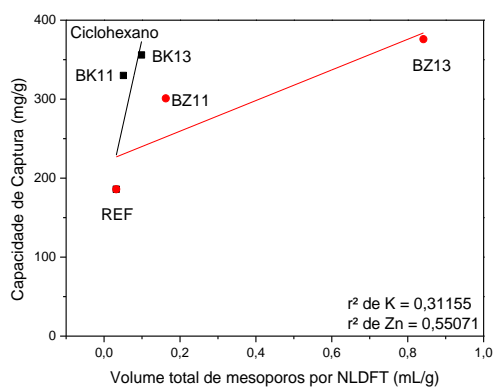
(d)



(e)



(f)



(g)

Fig.S5 Correlação da capacidade de captura do Ciclohexano em relação as propriedades texturais (a) Área de microporos DA; (b) Área de Langmuir; (c) Volume total de poros; (d) Volume de poros entre 0,7nm e 1nm; (e) Volume total de microporo por NLDFT; (f) Volume de poros entre 10nm e 50nm; e, (g) Volume total de mesoporos por NLDFT.

8.3 Caracterização do pseudocaule de bananeira por TG/DSC

8.3.1 Obtenção da Curva de Coque

Para obtenção da curva de formação de carbono fixo do pseudocaule da bananeira, amostras em forma de microfibras de aproximadamente 10mg foram analisadas em equipamento de análise simultânea de termogravimetria (TG) e calorimetria exploradora diferencial (DSC), modelo Q 600 da TA *Instruments*. O aquecimento foi feito a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente até 1000°C , tanto em ar como em N_2 , usando vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ destes gases em ambos casos. Para tratamento dos dados de análise foi utilizado o software *Universal Analysis*, com que foram obtidas as curvas de termogravimetria derivada (DTG). A importância de realizar essa caracterização é conhecer a faixa ideal de formação do carbono fixo da biomassa, já que o carbono fixo é um tipo de combustível. Conhecer a faixa em que esse combustível é importante para sabermos a que faixa teremos esse carbono fixo disponível e produzir um carvão ativado com melhores propriedades.

Para obter a curva de pirólise da amostra, realizou-se uma análise em atmosfera inerte de nitrogênio. Durante a pirólise de biomassa ocorrem volatilizações de componentes mais leves e decomposições térmicas dos mais pesados, formando produtos carbonosos sólidos (LEMOS; YOKOYAMA; VIANA; SWECK, 2019). Este fica na amostra até ser degradado termicamente, total ou parcialmente e o produto final, chamado de biocarvão, que contém compostos inorgânicos, em geral óxidos.

A análise em ar teve como objetivo a eliminação dos voláteis e a combustão da biomassa, no final da qual obtém-se as cinzas, que contém apenas óxidos e/ou sais inorgânicos. Durante a combustão ocorrem as mesmas volatilizações e pirólises, porém, quando durante a análise em ar se chega a uma temperatura em que os produtos volatilizados entram em ignição, inicia-se a combustão, que por sua vez gera energia que promove a queima tanto dos produtos que se volatilizam como do coque, à medida que se forma nas decomposições térmicas, fazendo com que a massa final residual de análise em ar seja menor que a obtida em mesma temperatura em N_2 .

Como no caso da análise em N₂ não há perda de massa decorrente do coque formado que não se degrada termicamente, para se obter a curva TG de formação de coque durante a pirólise em função a temperatura, subtrai-se da curva TG em N₂ a curva TG em ar da mesma amostra, o que também permite observar se o coque que se forma se degrada total ou parcialmente ou não durante a análise em ambiente inerte. Quando o teor de água livre varia, há que se trabalhar em base seca.

Da mesma forma, a curva DSC diferença entre as curvas DSC (ou DTA) das análises feitas em N₂ e em ar, mostra os efeitos térmicos decorrentes da formação e possível degradação do coque.

Na Figura S6 são apresentadas as curvas TG, DTG e DSC do pseudo caule da bananeira em atmosfera de ar sintético e em N₂. Os perfis são apresentados a partir de 105°C, removendo a perda de umidade, expressando os resultados em base seca a 105°C.

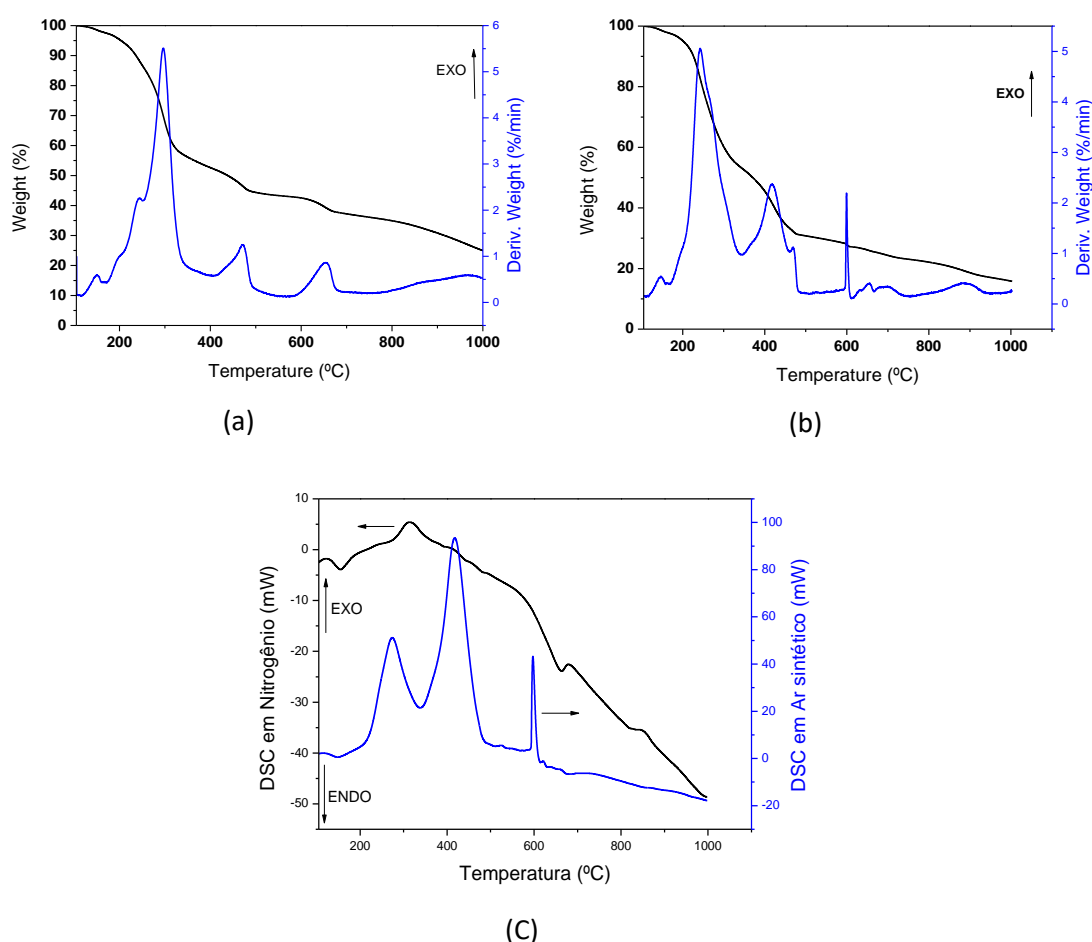


Fig. S6: Curvas TG, DTG e DSC de amostras de Pseudocaule de bananeira em base seca a 105°C. (a) Análise em Nitrogênio; (b) Análise em Ar sintético; e, (c) DSC em ambas as atmosferas.

Em nitrogênio, observa-se a seguir na curva DTG o pico de decomposição da hemi-celulose seguida do pico da decomposição da celulose superpondo-se esses dois picos. Segue-se o pico DTG da maior parte de pirólise da lignina entre 400°C e 500°C, ocorrendo a seguir um pico DTG entre 580°C e 700°C, de decomposição parcial do coque residual.

Praticamente não se notam os picos endotérmicos DSC respectivos nas etapas de pirólise da hemi-celulose, celulose e lignina, pois os constituintes que estão sendo decompostos são ricos em oxigênio, o qual ao ser liberado promove oxidações exotérmicas simultâneas fazendo com que o efeito resultante térmico seja pouco significativo. Já a decomposição térmica do resíduo carbonoso que ocorre entre 580°C e 700°C, conforme visto no respectivo pico DSC largo, é endotérmica.

Em ar sintético, nota-se inicialmente grandes picos DTG e DSC respectivos à decomposição e combustão conjuntas da hemi-celulose e celulose que ocorrem superpostas. Segue-se um pico DTG decorrente da decomposição e queima da lignina com pico DSC exotérmico. Ocorre a seguir outros picos DTG e DSC agudos de perda de massa decorrente da decomposição e queima de resíduo carbonoso ainda presente.

A Figura S7 mostra as curvas DIF TG e DIF DSC de formação de coque durante a pirólise do pseudocaule de bananeira em base seca, obtidas subtraindo-se as respectivas curvas em ar das obtidas em N₂. A curva DIFTG inicia-se negativa, pois em N₂ como visto na Figura S6, havia menos água livre na amostra em N₂ do que em ar. A seguir quando as perdas ainda residuais de água livre e celular são as mesmas há um patamar de resultante nula e, após 174°C, inicia-se a formação de coque proveniente da pirólise da hemi-celulose. que por ser instável, após atingir um máximo de 14,3% da massa seca, começa-se a degradar até 335°C, quando ainda há 4% de coque, já provavelmente decorrente pirólise da celulose estava já iniciada. Note-se que há um pico DIF DSC endotérmico durante essa pirólise.

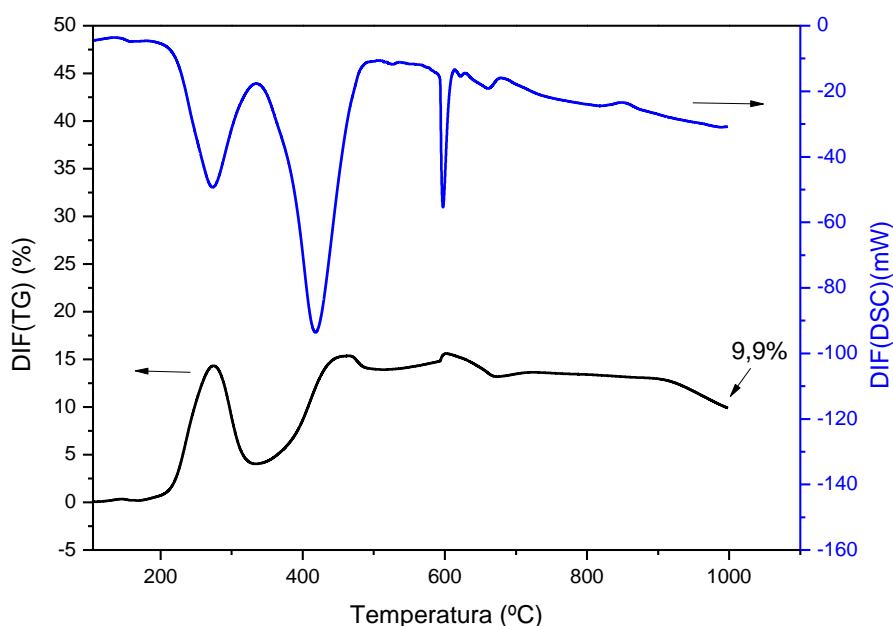


Fig.S7: Curvas TG e DSC de formação de coque durante pirólise do caule de bananeira.

Após 335°C vai se formando coque proveniente da pirólise da celulose e lignina, com máximo de 15,36% da massa seca a 466°C, e pico DSC endotérmico referente a essa etapa. Este coque, bem mais estável, degrada-se muito pouco, rerepresentando um máximo de 15,6% a 600°C quando ocorre a ultima etapa de pirólise com pico DSC endotérmico agudo, seguido de outro bem menor, que indica a continuidade desta etapa. Entre 700 e 900°C o coque é bem estável, após o que, inicia-se lentamente sua degradação. A 1000°C o coque presente representa $9.9/25.5 = 38.8\%$ em massa do biocarvão final.

A biomassa está se tornando uma fonte de energia renovável e o estudo da sua pirólise pode desempenhar um papel importante para a produção de energias renováveis. Através dos estudos de pirólise, pode-se estimar a melhor temperatura para a produção de biochar e carvões ativados, pois é possível prever a combustão da estrutura lignocelulósica da biomassa (DU; VALLA; BOLLAS, 2013; LEMOS; YOKOYAMA; VIANA; DWECK, 2019).

É importante esse tipo de estudo é que a pirólise de biomassa está se desenvolvendo rapidamente e pode desempenhar um papel muito importante no futuro das energias renováveis para a produção de energias renováveis e através da pirólise pode-se estimar a temperatura ideal para a produção de

biochar e carvões ativados, pois pode-se prever a faixa de combustão da composição lignocelulósica da biomassa (DU; VALLA; BOLLAS, 2013).

9. PRODUÇÕES BIBLIOGRÁFICAS DECORRENTES DESSA DISSERTAÇÃO

a. Artigos

CORDEIRO, J. L. C.; FIUZA JUNIOR, R. A. . PRODUÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DERIVADOS DE BIOMASSA E SUA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO. **CADERNOS DE PROSPECÇÃO**, v. 12, p. 1584-1597, 2019.

9.2 Trabalhos Publicados em Anais de Congresso

MENEZES, R. S. G. ; FIUZA JUNIOR, R. A. ; ANDRADE, H. M. C. ; CORDEIRO, J. L. C. . CAPTURA DE VOC POR CRIOGEIS DE CARBONO PRODUZIDO POR BIOMASSA (EICHORNIA CRASSIPES). In: **VIII Encontro de Química da Bahia - EQBA**, 2018, Feira de Santana. Anais, 2018.

MENEZES, R. S. G. ; CORDEIRO, J. L. C. ; ANDRADE, H. M. C. ; FIUZA JUNIOR, R. A. . Captura de compostos orgânico voláteis sobre biochar ativado. In: **20 Congresso Brasileiro de Catálise**, 2019, São Paulo. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Catálise, 2019.

RODRIGUES, S. F. ; CORDEIRO, J. L. C. ; FIUZA JUNIOR, R. A. . CO₂ capture using high surface area activated carbon. In: **13º Encontro Brasileiro de Adsorção**, 2020, Fortaleza. 13º Brazilian Meeting on Adsorption. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. p. 641-645.

SILVA, M. C. M. ; CORDEIRO, J. L. C. ; MASCARENHAS, A. J. S. ; FIUZA JUNIOR, R. A. . Remoção de bisfenol-A por bioadsorventes produzidos a partir de serapilheira coletada na Baía de Todos os Santos. In: **43º Reunião Anual Virtual da SBQ**, 2020. Anais da 43º Reunião Anual Virtual da SBQ, 2020

10. PERSPECTIVAS FUTURAS

Avaliar o estudo de adsorção de outros COVs, como gasolina, tolueno, benzeno entre outros.

Desenvolver/utilizar outras metodologias de ativação para produzir propriedades texturais mais favoráveis do que aquelas apresentadas aqui.

Estudar a adsorção de outros poluentes atmosféricos como SO_x e NO_x e CO₂.

Ampliar os estudos de umidade relativa para outros valores diferentes de 70%.

Aumentar o número de ciclos de adsorção/dessorção.

Finalizar a escrita do artigo científico que será originado pelos dados dessa dissertação.

Aplicar os materiais produzidos na eletroquímica ou como suportes catalíticos.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdelbassit, M. S., K. R., & Saleh, T. A. (2016). Silica nanoparticles loaded on activated carbon for simultaneous removal of dichloromethane, trichloromethane, and carbon tetrachloride. *Advanced Powder Technology*, 1719-1729.
- Agency, U. S. (28 de Julho de 2021). United States Environmental Protection Agency. Fonte: United States Environmental Protection Agency: <https://www.epa.gov/>
- Aguayo-Villarreal, I., Montes-Morán, M., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., Concheso, A., Rojas-Mayorga, C., & González, J. (2017). Importance of iron oxides on the carbons surface vs the specific surface for VOC's adsorption. *Ecological Engineering*, 400-408.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 19-33.
- Aktaş, Ö., & Çeçen, F. (2007). Bioregeneration of activated carbon: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 257-272.
- ALI, R., ASLAM, Z., SHAWABKEH, R. A., ASGHAR, A., & HUSSEIN, I. A. (2020). BET, FTIR, and RAMAN characterizations of activated carbon from waste. *Turkish Journal of Chemistry*, 279-295.
- ALLEN, M. J., BENJAMIN, G. W., & LESTER, B. C. (1978). República da Coréia Patente Nº KR19780003380.
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A., & Foul, A. A. (2013). A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating. *Journal of Chemical Technology and Biothechnology*, 1183-1190.
- Amitay-Rosen, T., Leibman, A., Nir, I., Zaltsman, A., & Kaplan, D. (2015). The Effects of Aging on the Dynamic Adsorption of Hazardous Organic Vapors on Impregnated Activated Carbon. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 130-137.
- Andrade, R. C., Menezes, R. S., Fiuza-Jr, d. R., & Andrade, H. M. (2020). Activated carbon microspheres derived from hydrothermally treated mango seed shells for acetone vapor removal. *Carbon Letters*, 779-793.
- B.Baur, G., Yuranov, I., & Kiwi-Minsker, L. (2015). Activated carbon fibers modified by metal oxide as effective structured adsorbents for acetaldehyde. *Catalysis Today*, 252-258.
- Bai, Y., Huang, Z.-H., Zhang, Z.-j., & Kang, F.-y. (2019). Ultrafine hierarchically porous carbon fibers and their adsorption performance for ethanol and acetone. *New Carbon Materials*, 533-538.
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. New York: Taylor & Francis.

- Bao, Z., Alnemrat, S., Yu, L., Vasiliev, I., Ren, Q., Lu, X., & Deng, S. (2011). *Langmuir*, 13554-13562.
- Belaïssaoui, 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.
- Bharath, K. S., & Ramesh, S. T. (2013). Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, 773-790.
- Boundati, Y. E., Ziat, K., Naji, A., & Saidi, M. (2019). Generalized fractal-like adsorption kinetic models: Application to adsorption of copper on Argan nut shell. *Journal of Molecular Liquids*, 15-26.
- Bozbiyik, B., Duerinck, T., Lannoeye, J., Vos, D. E., V. Baron, G., & F.M. Denayer, J. (2014). Adsorption and separation of n-hexane and cyclohexane on the UiO-66 metal-organic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*, 143-149.
- Brito, S. M., Andrade, H. M., Soares, L. F., & Azevedo, R. P. (2010). Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 84-92.
- Brito, S. M., Cordeiro, J. L., Ramalho, L. d., & Oliveira, J. F. (2019). Eriochrome black adsorption on yellow passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. *Flavicarpa*) treated with sodium hydroxide and nitric acid: study of adsorption isotherms, kinetic models and thermodynamic parameters. *SN Applied Sciences*.
- Bruce, R. M., Santodonato, J., & Neal, M. W. (1987). Summary Review of the Health Effects Associated With Phenol. *Toxicology and Industrial Health*, 535-568.
- C. Namasivayam, & D. Sangeetha. (2006). Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 449-452.
- C. S. Azevedo, D., S. Araújo, J. C., Bastos-Neto, M., B. Torres, A. E., F. Jaguaribe, E., & L. Cavalcante, C. (2007). Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride. *Microporous and Mesoporous Materials*, 361-364.
- Cai, J., Qi, J., Yang, C., & Zhao, X. (2014). Poly(vinylidene chloride)-Based Carbon with Ultrahigh Microporosity and Outstanding Performance for CH₄ and H₂ Storage and CO₂ Capture. *ACS Applied Material Interfaces*, 3703-3711.
- Carter, E. M., Katz, L. E., Jr, G. E., & Ramirez, D. (2011). Gas-Phase Formaldehyde Adsorption Isotherm Studies on Activated Carbon: Correlations of Adsorption Capacity to Surface Functional Group Density. *Environmental Science and Technology*, 6498-6503.
- Castillo, A.-S., Biard, P.-F., Guiheneuf, S., Paquin, L., Amrane, A., & Couvert, A. (2019). Assessment of VOC absorption in hydrophobic ionic liquids: Measurement of partition and diffusion coefficients and simulation of a packed column. *Chemical Engineering Journal*, 1416-1426.

Castro, A. d., Franco, C. R., & Cidade, M. J. (26 de Setembro de 2018). Adsorção de Corantes Azul Indosol, Laranja Indosol e Vermelho Drimaren em Solução Aquosa por Argila Branca. *Revista Virtual de Química*, pp. 1-14.

Cheng, Z., Feng, K., Su, Y., Ye, J., Chen, D., Zhang, S., Dionysiou, D. D. (2020). Novel biosorbents synthesized from fungal and bacterial biomass and their applications in the adsorption of volatile organic compounds. *Bioresource Technology*.

Choi, Y. H., Park, S. H., Ko, H., Kim, K. H., & Yun, I. (2018). Development of safety performance functions and crash modification factors for expressway ramps. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 804-812.

Cordeiro, J. L., & Brito, S. M. (2019). Prospecção Tecnológica sobre Métodos de Tratamento de Água Contendo Corantes e Pigmentos. *Cadernos de Prospecção*, 907-919.

Cruz, S. L., Rivera-García, M. T., & Woodward, J. J. (2014). Review of toluene action: clinical evidence, animal studies and molecular targets. *National Institutes of Health*, 1-15.

Dąbrowski, A. (2001). Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 135-224.

Daniel, C. I. (2009). Remoção do Fenol em solução aquosa por adsorção em carvão ativado. Remoção do Fenol em solução aquosa por adsorção em carvão ativado. Lisboa, Portugal.

Danish, M., Ahmad, T., Majeed, S., Ahmad, M., Ziyang, L., Pin, Z., & Iqbal, S. S. (2018). Use of banana trunk waste as activated carbon in scavenging methylene blue dye: Kinetic, thermodynamic, and isotherm studies. *Bioresource Technology Reports*, 127-137.

Daud, W. M., & Houshamnd, A. H. (2010). Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 267-279.

David, E., & Kopac, J. (2014). Activated carbons derived from residual biomass pyrolysis and their CO₂ adsorption capacity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 322-332.

Davis, A., Fennemore, G., Peck, C., Walker, C., Mcllwraith, J., & Thomas, S. (2003). Degradation of carbon tetrachloride in a reducing groundwater environment: implications for natural attenuation. *Applied Geochemistry*, 503-525.

Deng, H., Li, G., Yang, H., Tang, J., & Tang, J. (2010). Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. *Chemical Engineering Journal*, 373-381.

Deng, L., Yuan, P., Liu, D., Annabi-Bergaya, F., Zhou, J., Chen, F., & Liu, Z. (2017). Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. *Applied Clay Science*, 184-191.

DM, M., & TJ, H. (1983). Health effects of low-level exposure to formaldehyde. *Journal of Occupational medicine*. : Official Publication of the Industrial Medical Association, 896-900.

Doherty, S. J., & Carpenter, L. J. (2007). Chapter 5: Halogenated Volatile Organic Compounds. Em R. Koppman, *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere* (pp. 1-489). Wuppertal: BlackWell.

Dominutti, P., Nogueira, T., Fornaro, A., & Borbon, A. (2020). One decade of VOCs measurements in São Paulo megacity: Composition, variability, and emission evaluation in a biofuel usage context. *Science of the Total Environment*.

Du, S., Valla, J. A., & Bollas, G. M. (2013). Characteristics and origin of char and coke from fast and slow, catalytic and thermal pyrolysis of biomass and relevant model compounds. *Green Chemistry*, 3214-3229.

E.Bailey, S., Olin, T. J., Bricka, R., & Adrian, D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 2469-2479.

Elovich, S. Y., & Larionov, O. G. (1962). Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents . *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 198-203.

EsinApaydın-Varol, & Pütün, A. E. (2012). Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 29-36.

Feng, X., Liu, H., He, C., Shen, Z., & Wang, T. (2018). Synergistic effect and mechanism of non-thermal plasma catalysis system in volatile organic compounds removal: A review . 1-24, 1-24.

Fernandes, T. L., Tenório, L. X., Py-Daniel, S. S., Lima, L. A., Oliveira, L. P., Silva, M. L., & Ghesti, G. F. (2018). Estudo Prospectivo sobre a Utilização de Biomassa na Produção de Biogás para Geração de Energia Descentralizada. *Cadernos de Prospecção*, 940-951.

Ferreira, S. L., Andrade, H. M., & Santos, H. C. (2004). Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of the adsorption of the molybdenum(VI)–calmagitecomplex onto active carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276-280.

Figueiredo, J. L. (2013). Functionalization of porous carbons for catalytic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 9351-9364.

Filho, L. C. (2011). Utilização do pseudocaule de bananeira como substrato da fermentação alcoólica: avaliação de diferentes processos de despolimerização. *Dissertação de Mestrado*. Joinville, Santa Catarina, Brasil.

Fiuza-Jr, R. A., Andrade, R. C., & Andrade, H. M. (2016). CO₂ capture on KOH-activated carbons derived from yellow mombin fruit stones. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4229-4236.

Foster, K. L., Fuerman, R. G., Economy, J., Larson, S. M., & Rood, M. J. (1992). Adsorption Characteristics of Trace Volatile Organic Compounds in Gas Streams onto Activated Carbon Fibers . *Chemical Materials*, 1068-1073.

G.W.Beckermann, & K.L.Pickering. (2009). Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Micro-mechanics and strength prediction modelling. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 210-217.

Galezowska, G., Chraniuk, M., & Woslka, L. (2016). In vitro assays as a tool for determination of VOCs toxic effect on respiratory system: A critical review. *TrAC Trend in Analytical Chemistry*, 14-22.

Goto, T., Amano, Y., Machida, M., & Imazeki, F. (2015). Effect of Polarity of Activated Carbon Surface, Solvent and Adsorbate on Adsorption of Aromatic Compounds from Liquid Phase. *Chem Pharm Bull*, 726-730.

Grellier, J., Rushton, L., Briggs, D. J., & Nieuwenhuijsen, M. J. (2015). Assessing the human health impacts of exposure to disinfection by-products — A critical review of concepts and methods. *Environment International*, 61-81.

Guilarduci, V. V., Mesquita, J. P., Martelli, P. B., & Gorgulho, H. d. (2006). ADSORÇÃO DE FENOL SOBRE CARVÃO ATIVADO EM MEIO ALCALINO. *Química Nova*, 1226-1232.

Guo, Y.-P., Yang, S.-F., Zhao, J.-Z., & Wang, Z.-C. (2000). Preparation of Active Carbon with High Specific Surface Area from Rice Husks. *Chemical Research in Chinese*, 335-338.

H.Tamon, H.Ishizaka, T.Yamamoto, & T.Suzuki. (1999). Preparation of mesoporous carbon by freeze drying. *Carbon*, 2049-2055.

Hage, D. S., & Carr, J. D. (2012). *Química Analítica & Análise Quantitativa*. São Paulo : Pearson.

Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters* .

Hernández-Monje, D., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2018). Study of Hexane Adsorption on Activated Carbons with Differences in Their Surface Chemistry. *Molecules*, 1-13.

Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 451-465.

Ho, Y., Wase, D., & Forster, C. (1996). Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent . *Water SA*, 219-224.

Hock, P. E., & Zaini, M. A. (2018). Activated carbons by zinc chloride activation for dye removal — a commentary. *Sciendo*, 99-106.

Hong, S., Hangxi, L., Ping, A., Xingang, L., & Shan, C. (2017). Application of silica gel in removing high concentrations toluene vapor by adsorption and desorption process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 218-224.

Hoskins, B. F., & Robson, R. (1989). Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *J. Am. Chem. SO*, 5962-5964.

Hsi, H.-C., Horng, R. S., Pan, T.-A., & Lee, S.-K. (2011). Preparation of Activated Carbons from Raw and Biotreated Agricultural Residues for Removal of Volatile Organic Compounds. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 543-551.

Hsu, S.-C., & Lu, C. (2012). Adsorption Kinetic, Thermodynamic, and Desorption Studies of Isopropyl Alcohol Vapor by Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 990-997.

Hsu, S.-H., Huang, C.-S., Chung, T.-W., & Gao, S. (2014). Adsorption of chlorinated volatile organic compounds using activated carbon made from *Jatropha curcas* seeds. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2526-2530.

Hu, Y. H., & Ruckenstein, E. (2006). Applicability of Dubinin–Astakhov equation to CO₂ adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 306-310.

Huang, B., Lei, C., Wei, C., & Zeng, G. (2014). Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment — sources, potential human health impacts, and current remediation technologies - *Environment International*, 118-138.

Huang, H., He, Z., Yuan, H., Chen, Y., & Kobayashi, N. (2011). Evaluation of n-butane Gas Adsorption Performance of Composite Adsorbents Used for Carbon Canister . *Procedia Engineering*, 78-85.

Huang, H., Xu, Y., Feng, Q., & Leung, D. Y. (2015). Low Temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review. *Catalysis Science & Technology*, 2649-2669.

Huang, M.-C., Chou, C.-H., & Teng, H. (2002). Pore-Size Effects on Activated-Carbon Capacities for Volatile Organic Compound Adsorption. *MATERIALS, INTERFACES, AND ELECTROCHEMICAL PHENOMENA*, 1804-1810.

Huang, Y., Ma, E., & Zhao, G.-j. (2015). Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers. *Industrial Crops and Products*, 447-455.

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

I.Águeda, V., D.Crittenden, B., A.Delgado, J., & R.Tennison, S. (2011). 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*, 154-163.

- I.Laskar, I., Hashisho, Z., Phillips, J. H., Anderson, J. E., & Nichols, M. (2019). Competitive adsorption equilibrium modeling of volatile organic compound (VOC) and water vapor onto activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 632-640.
- Ibarra, J. E. (2013). Síntese e caracterização das propriedades vibracionais, estruturais e magnéticas de nanopartículas de ZnO dopadas com metais de transição. Brasília.
- Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 1966-2005.
- J.F.Vivo-Vilches, Pérez-Cadenas, A., Carrasco-Marín, F., & F.J.Maldonado-Hódar. (2015). About the control of VOC's emissions from blended fuels by developing specific adsorbents using agricultural residues. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2662-2669.
- J.J.Pignatello, Mitch, W. A., & Xu, W. (2017). Activity and Reactivity of Pyrogenic Carbonaceous Matter toward Organic Compounds. *Environmental Science & Technology*, 8893-8908.
- Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., & Ashwath, N. (2012). Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review. *Energies*, 4952-5001.
- Jarraya, I., Fourmentin, S., Benzina, M., & Bouaziz, S. (2010). VOC adsorption on raw and modified clay materials. *Chemical Geology*, 1-8.
- Jayawardhana, Y., Gunatilake, S. R., Mahatantila, K., Ginige, M. P., & Vithanage, M. (2019). Sorptive removal of toluene and m-xylene by municipal solid waste biochar: Simultaneous municipal solid waste management and remediation of volatile organic compounds. *Journal of Environmental Management*, 323-330.
- Jiang, B., Zhang, Y., Zhou, J., Zhang, K., & Chen, S. (2008). Effects of chemical modification of petroleum cokes on the properties of the resulting activated carbon. *Fuel*, 1844-1848.
- Jiun-Horng, T., C. H.-M., Guan-Yinag, H., & Hung-Lung, C. (2008). Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers. *Journal of Hazardous Materials*, 1183-1191.
- Jr, M. A., Freitas, J. C., Cunha, A. G., Emmerich, F. G., Soares, A. B., & Silva, P. R. (2007). PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO QUIMICAMENTE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ. *Química Nova*, 1663-1668.
- Jr, R. A., Neto, R. M., Correia, L. B., & Andrade, H. M. (2015). Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO₂ adsorption. *Journal of Environmental Management*, 198-205.
- Kamal, M. S., A.Razzak, S., & Hossain, M. M. (2016). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. *Atmospheric Environment*, 117-134.

Kandyala, R., Raghavendra, S. P., & Rajasekharan, S. T. (2010). Xylene: An overview of its health hazards and preventive measures. *Journal of Oral and Maxillofacial Pathology*, 1-5.

Kane, A., Giraudet, S., Vilmain, J. B., & Cloirec, P. L. (2015). Intensification of the temperature-swing adsorption process with a heat pump for the recovery of dichloromethane. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 734-743.

Kang, S., Ma, J., Wu, Q., & Deng, H. (2018). Adsorptive Removal of Dichloromethane Vapor on FAU and MFI Zeolites: Si/Al Ratio Effect and Mechanism. *Journal of Chemical & Engineering*, 2211-2218.

Kannan, N., & Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments*, 25-40.

Karampinis, E., Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., Grammelis, P., Itskos, G., & Kakaras, E. (2012). Comparative Study of Combustion Properties of Five Energy Crops and Greek Lignite. *Energy & Fuels*, 869-878.

Kharat, D. (2015). PREPARING AGRICULTURAL RESIDUE BASED ADSORBENTS FOR REMOVAL OF DYES FROM EFFLUENTS - A REVIEW . *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 1-12.

Kim, M. I., Kim, S., Lim, C.-s., & Seo, B. (2017). Adsorption of acetaldehyde at room temperature in a continuous system using silica synthesized by the sol-gel method. *Korean J. Chem. Eng.*, 2773-2779.

Kim, S. C., & Shim, W. G. (2010). Catalytic combustion of vocs over a series of manganese oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180-185.

Kisi, E. H., & Elcombe, M. M. (1989). u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C*, 1867-1870.

Klett, C., Duten, X., Tieng, S., Touchard, S., Jestin, P., Hassouni, K., & Gonzalez, A. V. (2014). Acetaldehyde removal using an atmospheric non-thermal plasma combined with a packed bed: Role of the adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, 356-364.

Koppman, R. (2007). *Volatile Organic Compounds in Atmosphere*. USA Blackwell Publishing.

Kumar, A., Mylapilli, P., & N.Reddy, S. (2019). Thermogravimetric and kinetic studies of metal (Ru/Fe) impregnated banana pseudo-stem (*Musa acuminata*). *Bioresource Technology*.

Kumar, A., Singh, E., Khapre, A., Bordoloi, N., & Kumar, S. (2020). Sorption of volatile organic compounds on non-activated biochar . *Bioresource Technology*.

Kutluay, S., & Temel, F. (2020). Silica gel based new adsorbent having enhanced VOC dynamic adsorption/desorption performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.

Kyzas, G. Z., Fu, J., & Matis, K. A. (2013). Review: The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing WasteWaters. *Materials*, 5131-5158.

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

Le-Minh, N., Sivret, E. C., Shammay, A., & Stuetz, R. M. (2018). Factors affecting the adsorption of gaseous environmental odors by activated carbon: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 341-375.

Lemos, M. S., Yokoyama, L., Viana, M. M., & Dweck, J. (2019). A study of coke and char formation during pyrolysis of rice husk. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 3587-3601.

Li, L., Sun, Z., Li, H., & Keener, T. C. (2012). Effects of activated carbon surface properties on the adsorption of volatile organic compounds. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1196-1202.

Li, X., Huang, W., Liu, X., & Bian, H. (2019). Graphene oxide assisted ZIF-90 composite with enhanced n-hexane vapor adsorption capacity, efficiency and rate. *Journal of Solid State Chemistry*.

Li, X., Ma, J., & Ling, X. (2020). Design and dynamic behaviour investigation of a novel VOC recovery system based on a deep condensation process. *Cryogenics*.

Li, X., Tang, B., Huang, W., & Yu, H. (2018). Effect from Mechanical Stirring Time and Speed on Adsorption Performance of ZIF-90 for n-Hexane. *Journal of Inorganic and General Chemistry*.

Li, X., Zhang, H., Wei, J., Kong, Z., Zhao, Y., Liu, Y., . . . Qiao, Z. (2019). Adsorptive nonwoven with multi-3-dimensional structure for the adsorption of VOCs. *Microporous and Mesoporous Materials*.

Li, X., Zhang, L., Yang, Z., Wang, P., Yan, Y., & Ran, J. (2020). Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review. *Separation and Purification Technology*.

Li, Z., Li, Y., & Zhu, J. (2021). Straw-Based Activated Carbon: Optimization of the Preparation Procedure and Performance of Volatile Organic Compounds Adsorption. *Materials*, 1-16.

Lim, W., & C. Srinivasakannan, N. (2010). Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 181-186.

Lingamdinne, L. P., Koduru, J. R., & Karri, R. R. (2019). A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification. *Journal of Environmental Management*, 622-634.

Liu, C., Cai, W., & Liu, L. (2018). Hydrothermal carbonization synthesis of Al-pillared montmorillonite@carbon composites as high performing toluene adsorbents. *Applied Clay Science*, 113-120.

- Liu, H., Wang, L., Zhang, J., Liang, X., & Long, C. (2021). 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*.
- Liu, K., Yang, L., Lin, J., Wang, P., Yang, Y., Ye, D., & Wang, L. (2014). Historical industrial emissions of non-methane volatile organic compounds in China for the period of 1980-2010. *Atmospheric Environment*, 102-112.
- Liu, S., Wei, W., Wu, S., Zhang, F., & Cheng, H. (2022). Efficient dichloromethane and toluene removal via lignin derived oxygen and nitrogen-containing activated carbons with well-developed micro-mesopore structure. *Diamond and Related Materials*.
- Liu, Y., Mallouk, K., Emamipour, H., Rood, M. J., Liu, X., & Yan, Z. (2019). Isobutane adsorption with carrier gas recirculation at different relative humidities using activated carbon fiber cloth and electrothermal regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 1011-1019.
- Lopes, E. C., Anjos, F. S., Vieira, E. F., & Cestari, A. R. (2003). An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 542-547.
- Lu, J., Do, I., Drzal, L. T., Worden, R. M., & Lee, I. (2008). Nanometal-Decorated Exfoliated Graphite Nanoplatelet Based Glucose Biosensors with High Sensitivity and Fast Response. *ACS Nano*, 1825-1832.
- Lu, J., Liu, J., Zhao, Y., He, D., Han, C., He, S., & Luo, Y. (2020). The identification of active chromium species to enhance catalytic behaviors of alumina-based catalysts for sulfur-containing VOC abatement. *Journal of Hazardous Materials*, 121289.
- Lu, Y., Li, Y., Liu, D., Ning, Y., Yang, S., & Yang, Z. (2020). Adsorption of benzene vapor on natural silicate clay minerals under different moisture contents and binary mineral mixtures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.
- M.Tahriri, Monico, M. D., Moghanian, A., Yarak, M. T., Torres, R., Yadegari, A., & Tayebi, L. (2019). Graphene and its derivatives: Opportunities and challenges in dentistry. *Materials Science and Engineering: C*, 171-185.
- 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.
- Manjare, S. D., & Ghoshal, A. K. (2006). Adsorption equilibrium studies for ethyl acetate vapor and E-Merck 13X molecular sieve system. *Separation and Purification Technology*, 118-125.
- Manjare, S. D., & Ghoshal, A. K. (2006). Studies on Adsorption of Ethyl Acetate Vapor on Activated Carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 6563-6569.

Mazlan, M. A., Uemura, Y., Yusup, S., Elhassan, F., Uddin, A., Hiwada, A., & Demiya, M. (2016). Activated Carbon from Rubber Wood Sawdust by Carbon Dioxide Activation. *Procedia Engineering*, 530-537.

Megías-Sayago, C., Ibeas, I. L., Wang, Q., Calvé, S. L., & Louis, B. (2020). Volatile organic compounds (VOCs) removal capacity of ZSM-5 zeolite adsorbents for near real-time BTEX detection. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.

Menezes, R. S. (2019). MATERIAIS CARBONÁCEOS SUSTENTÁVEIS APLICADOS NA CAPTURA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (VOCs).

Mistar, E. M., Alfatah, T., & Supardan, M. D. (2020). Synthesis and characterization of activated carbon from *Bambusa vulgaris striata* using two-step KOH activation. *Journal of Materials Research and Technology*.

Mohanty, K., D.Das, & Biswas, M. (2005). Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation. *Chemical Engineering Journal*, 121-131.

Moon, C.-S. (2017). Estimations of the lethal and exposure doses for representative methanol symptoms in humans. *Annals of Occupational and Environmental Medicine*, 1-6.

Nagamato, R. J., Neto, G. K., Waszczyński, N., & Córdova, K. R. (2010). Tratamento de Compostos Orgânicos Voláteis pela Técnica da Incineração Catalítica. *Revista Eletrônica Multidisciplinar Pindorama do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia –IFBA*, 1-21.

Nascimento, R. F., Lima, A. C., Vidal, C. B., Melo, D. d., & Raulino, G. S. (2014). Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Niknaddaf, S., D. Atkinson, J., Shariaty, P., Lashaki, M. J., Hashisho, Z., Phillips, J. H., Nichols, M. (2016). Heel formation during volatile organic compound desorption from activated carbon fiber cloth. *Carbon*, 131-138.

Oginni, O., Singh, K., Oporto, G., Dawson-Andoh, B., McDonald, L., & Sabolsky, E. (2019). Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics. *Bioresource Technology Reports*.

Ojala, S., Pitkaaho, S., Laitinen, T., Koivikko, N. N., Brahmi, R., Gaalova, J., Keiski, R. L. (2010). Catalysis in VOC Abatement. *Topics in Catalysis*, 1224-1256.

Ojha, D. P., Ojha, D. P., & Kim, H. J. (2019). Facile synthesis of graphitic carbon-nitride supported antimony-doped tin oxide nanocomposite and its application for the adsorption of volatile organic compounds. *Journal of Environmental Sciences*, 35-42.

Ozturk, B., Kuru, C., Aykac, H., & Kaya, S. (2015). VOC separation using immobilized liquid membranes impregnated with oils. *Separation and Purification Technology*, 1-6.

PE, O., KE, O., SO, O., MM, A., & S, G. (2017). Chemical and Thermal Modification of Okaba Coal for Increased Surface and Adsorption Properties. *Chemistry Research Journal*, 29-35.

Pi, X., Qu, Z., Sun, F., Zhang, Z., & Gao, J. (2021). Catalytic activation preparation of nitrogen-doped hierarchical porous bio-char for efficient adsorption of dichloromethane and toluene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

Pina, C. D., Gregorio, M. A., Clerici, L., Dellavedova, P., & Falletta, E. (2018). Polyaniline (PANI): an innovative support for sampling and removal of VOCs in air matrices. *Journal of Hazardous Materials*, 308-315.

Plazinski, W., Rudzinski, W., & Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2-13.

PROTOCOL. (24 de novembro de 2020). UNECE. Fonte: SUSTANAIBLE DEVELOPMENT GOALS: <https://www.unece.org/environmental-policy/conventions/envlrapwelcome/guidance-documents-and-other-methodological-materials/gothenburg-protocol.html>

Qiao, W., Mochida, Y. K., Hori, Y., & Maeda, T. (2002). Preparation of an activated carbon artifact: oxidative modification of coconut shell-based carbon to improve the strength. *Carbon*, 351-358.

Qin, L., Xu, Z., Liu, L., Lu, H., Wan, Y., & Xue, Q. (2020). In-situ biodegradation of volatile organic compounds in landfill by sewage sludge modified waste-char. *Waste Management*, 317-327.

QUÍMICO, F. –F. (Novembro de 2007). Comércio Indústria Importação. Fonte: Quimidrol: <http://www.hcrp.fmrp.usp.br/sitehc/fispq/Acetato%20de%20Etila.pdf>

Quintella, C. M., Almeida, B. d., Santos, W. P., Rodrigues, L. M., & Hanna, S. A. (2018). Busca de Anterioridade. Em N. M. Ribeiro, *Séria Prospecção Tecnológica Volume I* (pp. 109-140). Salvador: IFBA.

Rajabi, H., Mosleh, M., Prakoso, T., Ghaemi, N., Mandal, P., Lea-Langton, A., & Sedighi, M. (2021). Competitive adsorption of multicomponent volatile organic compounds on biochar. *Chemosphere*.

Raphey, V., Henna, T., Nivitha, K., Mufeedha, P., Sabu, C., & Pramod, K. (2019). Advanced biomedical applications of carbon nanotube. *Materials Science and Engineering: C*, 616-630.

Rashidi, N. A., Yusup, S., Borhan, A., & Loong, L. H. (2014). Experimental and modelling studies of carbon dioxide adsorption by porous biomass derived activated carbon. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 1353-1361.

Raulino, G. S. (2016). *BIOSSORÇÃO EM SISTEMA MULTIELEMENTAR DOS ÍONS Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, e Zn²⁺ EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO A VAGEM SECA DO FEIJÃO (Phaseolus vulgaris L.) MODIFICADA: OTIMIZAÇÃO USANDO PLANEJAMENTO FATORIAL*. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Ceará.

Rogan, W. J., & Chen, A. (2005). Health risks and benefits of bis(4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane (DDT). *The Lancet*, 763-773.

Royer, B., F.Cardoso, N., C.Lima, E., C.P.Vagheti, J., M.Simon, N., Calvete, T., & Veses, R. C. (2009). Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 1213-1222.

S., L. (1898). ABOUT THE THEORY OF SO-CALLED ADSORPTION OF SOLUBLE SUBSTANCES. KUNGLIGA SVENSKA VETENSKAPSAKADEMIENS HANDLINGAR, 1-39.

Sahin, Ö., Saka, C., Ceyhan, A. A., & Baytar, O. (2015). Preparation of High Surface Area Activated Carbon from *Elaeagnus angustifolia* Seeds by Chemical Activation with ZnCl₂ in One-Step Treatment and its Iodine Adsorption. *Separation Science and Technology*, 886-892.

Sales, P. F., Bertoli, A. C., Pinto, F. M., & Magriotis, Z. M. (2015). Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial. *Revista Virtual de Química*, 1174-1188.

Santos, G. V. (2010). Estudo da síntese de partículas de ZnO: Uma contribuição para o entendimento de processos fotocatalíticos. Estudo da síntese de partículas de ZnO: Uma contribuição para o entendimento de processos fotocatalíticos. Recife, Pernambuco: Tese de Doutorado: Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais .

Saygth, H., & Guzel, F. (2016). High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 995-1004.

Schlosser, P. M., Bale, A. S., Gibbons, C. F., Wilkins, A., & Cooper, G. S. (2015). Human Health Effects of Dichloromethane: Key Findings and Scientific Issues. *Environmental Health Perspectives*, 114-119.

Şengil, İ. A., Özacar, M., & Türkmenler, H. (2009). Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*, 1046-1052.

Serna, R., & Sayari, A. (2010). Modeling adsorption of CO₂ on amine-functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves. *Chemical Engineering Journal*, 182-190.

Shafeeyan, M. S., Daud, W. M., Houshmand, A., & Shamiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 143-151.

Shen, W., Li, Z., & Liu, Y. (2008). Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 27-40.

Shen, Y., & Zhang, N. (2019). Facile synthesis of porous carbons from silica-rich rice husk char for volatile organic compounds (VOCs) sorption. *Biorresource Technology*, 294-300.

Shestakova, M., & Sillanpää, M. (2013). Removal of dichloromethane from ground and wastewater: A review. *Chemosphere*, 1258-1267.

Shim, W. G., Lee, J. W., & Moon, H. (2003). Adsorption of Carbon Tetrachloride and Chloroform on Activated Carbon at (300.15, 310.15, 320.15, and 330.15) K. *Building and Environment*, 286-290.

Sigot, L., Ducom, G., & Germain, P. (2015). Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) on silica gel (SG): Retention mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118-124.

Silva, H. R., Cid, A. L., & Quintella, C. M. (Outubro/Dezembro de 2015). Prospecção tecnológica de patentes para identificação e quantificação dos componentes responsáveis pela fluorescência possíveis de serem encontrados no biodiesel. *Cadernos de Prospecção*, pp. 700-712.

Silva, J. E., Rodrigues, F. I., Pacífico, S. N., Santiago, L. F., Muniz, C. R., Saraiva, G. D., . . . Neto, V. d. (2018). Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. *Revista Virtual de Química*, 1-15.

Silva, P., Vilela, S. M., Tome, J. P., & Paz, F. A. (2015). Multifunctional metal-organic frameworks: from academia to industrial applications. *Chemical Society Reviews*, 6774-6803.

Silva, S. K. (Fevereiro de 2019). REMOÇÃO DO CORANTE TÊXTIL C.I. REACTIVE BLUE 203 UTILIZANDO CASCA DE MANIHOT ESCULENTA CRANTZ COMO ADSORVENTE. Dissertação de Mestrado. Mossoró, Rio Grande do Norte, Brasil.

Silva, V. P., & Rocha, F. W. (2011). COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS. VII EPCC - Encontro Internacional de Produção Científica, 1-5.

Son, Y.-S. (2017). Decomposition of VOCs and odorous compounds by radiolysis: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 609-622.

Song, M., Zhang, W., Chen, Y., Luo, J., & Crittenden, J. C. (2017). The preparation and performance of lignin-based activated carbon fiber adsorbents for treating gaseous streams. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 328-337.

Su, C., Chen, Y. G., Zou, J., Zeng, Z., & Li, L. (2020). VOCs adsorption of resin-based activated carbon and bamboo char: Porous characterization and nitrogen-doped effect. *Engineering Aspects*.

Su, C., Guo, Y., Chen, H., Zou, J., Zeng, Z., & Li, L. (2020). VOCs adsorption of resin-based activated carbon and bamboo char: Porous characterization and nitrogen-doped effect. *Colloids and Surfaces A*.

- Sui, H., Liu, J., He, L., Li, X., & Jani, A. (2019). Adsorption and desorption of binary mixture of acetone and ethyl acetate on Silica Gel. *Chemical Engineering Science*, 185-194.
- Sui, H., Wang, Z., He, L., Han, Z., & Li, X. (2019). Piecewise loading bed for reversible adsorption of VOCs on silica gels. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 51-60.
- Suliman, W., Harsh, J. B., Abu-Lail, N. I., Fortuna, A.-M., Dallmeyer, I., & Garcia-Perez, M. (2016). Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass and Bioenergy*, 37-48.
- Sun, Q., & Yang, L. (2003). The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Research*, 1535-1544.
- Sun, X., Xia, Q., Zhao, Z., Li, Y., & Li, Z. (2014). Synthesis and adsorption performance of MIL-101(Cr)/graphite oxide composites with high capacities of n-hexane. *Chemical Engineering Journal*, 226-232.
- Suzuki, R., Andrade, A., Sousa, J., & Rollemberg, M. (2007). Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. *Bioresource Technology*, 1985-1991.
- T, Y. M., Sen, T. K., & Ang, H. (2012). Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption by Pine Tree Leaves. *Water Air Soil Pollut*, 5267-5282.
- Taib, R. M., Abdullah, N., & Aziz, N. S. (2021). Bio-oil derived from banana pseudo-stem via fast pyrolysis process. *Biomass and Bioenergy*.
- Talapatra, S., & Migone, A. D. (2002). Adsorption of methane on bundles of closed-ended single-wall carbon nanotubes. *PHYSICAL REVIEW*, 65-71.
- Tan, L., Wang, J., Cai, B., Wang, C., Ao, Z., & Wang, S. (2021). Nitrogen-rich layered carbon for adsorption of typical volatile organic compounds and low-temperature thermal regeneration. *Journal of Hazardous Materials*.
- Tang, D., Zheng, Z., Lin, K., Luan, J., & Zhang, J. (2007). Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 49-56.
- Tang, L., L. L., Chen, R., Wang, C., g, W. M., & Ma, X. (2016). Adsorption of acetone and isopropanol on organic acid modified activated carbonns. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2045-2051.
- Tapscott, R. E., & Mather, J. D. (2000). Tropodegradable fluorocarbon replacements for ozone-depleting and global-warming chemicals. *Journal of Florine Chemistry*, 209-213.
- Tefera, D. T., Hashisho, Z., Phillips, J. H., Anderson, J. E., & Nichols, M. (2014). Modeling Competitive Adsorption of Mixtures of Volatile Organic Compounds in a Fixed-Bed of Beaded Activated Carbon. *Environmental Science & Technology*, 5108-5117.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*, 1-19.

Tomatis, M., Moreira, M. T., Xu, H., Deng, W., He, J., & Parvez, A. M. (2019). Removal of VOCs from waste gases using various thermal oxidizers: A comparative study based on life cycle assessment and cost analysis in China. *Journal of Cleaner Production*, 808-818.

Tran, K.-Q., Alonso, M. Z., Wang, L., & Skreiberg, Ø. (2017). Simultaneously boosting the mass and fixed-carbon yields of charcoal from forest residue via atmospheric carbonization. *Energy Procedia*, 787-792.

TsaiJiun-Horng, Hsiu-Mei, C., Yinag, H. G., & Hung-Lung, C. (2008). Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers. *Journal of Hazardous Materials*, 1183-1191.

Tseng, R.-L., Wu, F. C., & Juang, R.-S. (2010). Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 661-669.

Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 438-462.

United States Environmental Protection Agency. (9 de 10 de 2020). Fonte: United States Environmental Protection Agencyq: <https://www.epa.gov/>

Vashist, S. K., Zheng, D., Al-Rubeaan, K., Luong, J. H., & Sheu, F.-S. (2011). Advances in carbon nanotube based electrochemical sensors for bioanalytical applications. *Biotechnology Advances*, 169-188.

Veksha, A., Sasaoka, E., & AzharUddin, M. (2009). The influence of porosity and surface oxygen groups of peat-based activated carbons on benzene adsorption from dry and humid air. *Carbon*, 2371-2378.

Vellingiri, K., Kumar, P., Deep, A., & Kim, K.-H. (2017). Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure. *Chemical Engineering Journal*, 1116-1126.

W.H.Cheung, Y.S.Szeto, & G.McKay. (2007). Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*, 2897-2904.

Wang, G., Dou, B., Zhang, Z., Wang, J., Liu, H., & Hao, Z. (2015). Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon. *Journal of Environmental Sciences*, 65-73.

Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*.

Wang, J., & Wang, S. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal Of Cleaner Production*, 1002-1022,.

Wang, L., Li, T., Güell, B. M., Løvås, T., & Sandquist, J. (2015). An SEM-EDX Study of Forest Residue Chars produced at High Temperatures and High Heating Rate . *Energy Procedia*, 226-231.

Wang, S., Bai, P., Wei, Y., Liu, W., Ren, X., Bai, J., . . . Yu, J. (2019). Three-Dimensional-Printed Core–Shell Structured MFI-Type Zeolite Monoliths for Volatile Organic Compound Capture under Humid Conditions. *Applied Materials & Interfaces*, 38955-98963.

Wang, Y., Shao, Y., Li, G., Li, T., Wang, H., & Wang, J.-G. (2019). Synthesis of high-micropore-volume pure-silica zeolites from a polymer/near-neutral medium free of fluoride ions for VOCs capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 149-154.

Wang, Y., Su, X., Xu, Z., Wen, K., Zhang, P., Zhu, J., & He, H. (2016). Preparation of surface-functionalized porous clay heterostructures via carbonization of soft-templating and their adsorption performance for toluene. *Applied Surface Science*, 113-121.

Watrous, R. M. (1947). Critical Review: Health Hazards of the Pharmaceutical Industry. *British Journal of Industrial Medicine*, 111-125.

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

Xian, S., Yu, Y., Xiao, J., Zhang, Z., Xia, Q., Wang, H., & Li, Z. (2015). Competitive adsorption of water vapor with VOCs dichloroethane, ethyl acetate and benzene on MIL-101(Cr) in humid atmosphere. *RSC Advances*, 1827-1834.

Xiang, W., Zhang, X., Chen, K., Fang, J., He, F., Hu, X., . . . Gao, B. (2020). Enhanced adsorption performance and governing mechanisms of ball-milled biochar for the removal of volatile organic compounds (VOCs). *Chemical Engineering Journal*.

Xiang, W., Zhang, X., Chen, K., Fang, J., He, F., Hu, X., . . . Gao, B. (2020). Enhanced adsorption performance and governing mechanisms of ball-milled biochar for the removal of volatile organic compounds (VOCs). *Chemical Engineering Journal*.

Xu, Y., Cui, D., Zhang, S., Xu, G., & Su, Z. (2019). Facile synthesis of conjugated microporous polymer-based porphyrin units for adsorption of CO₂ and organic vapors. *Polymer Chemistry*, 819-822.

Y.J.Tham, Latif, P. A., Abdullah, A., Shamala-Devi, A., & Taufiq-Yap, Y. (2011). Performances of toluene removal by activated carbon derived from durian shell. *Bioresource Technology*, 724-728.

Y.S.Ho, & McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*.

Yagmur, E., Gokce, Y., Tekin, S., Semerci, N. I., & Aktas, Z. (2020). Characteristics and comparison of activated carbons prepared from oleaster (*Elaeagnus angustifolia* L.) fruit using KOH and ZnCl₂. *Fuel*.

- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1-13.
- Yakel, H. L., & Brynstad, J. (1978). Refinement of the crystal structure of orthorhombic zinc chloride. *Inorganic Chemistry*, 3294-3296.
- Yan, K. L., & Wang, Q. (2018). Adsorption characteristics of the silica gels as adsorbent for gasoline vapors removal. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1-7.
- Yang, C., Miao, G., Pi, Y., Xia, Q., Wu, J., Li, Z., & Xiao, J. (2019). Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review. *Chemical Engineering Journal*, 1128-1153.
- Yang, J., & Qiu, K. (2011). Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues. *Chemical Engineering Journal*, 148-154.
- Yang, K., Sun, Q., Xue, F., & Lin, D. (2011). Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape. *Journal of Hazardous Materials*, 124-131.
- Yang, S., Zhu, Z., Wei, F., & Yang, X. (2017). Enhancement of formaldehyde removal by activated carbon fiber via in situ growth of carbon nanotubes. *Building and Environment*, 27-33.
- Yang, X., Kang, K., Qiu, L., Zhao, L., & Sun, R. (2020). Effects of carbonization conditions on the yield and fixed carbon content of biochar from pruned apple tree branches. *Renewable Energy*, 1691-1699.
- Yang, X., Yi, H., Tang, X., Zhao, S., Yang, Z., Ma, Y., Cui, X. (2017). Behaviors and kinetics of toluene adsorption — Desorption on activated carbons with varying pore structure. *Journal of Environmental Sciences*, 104-114.
- Yang, X., Yi, H., Tang, X., Zhao, S., Yang, Z., Ma, Y., Cui, X. (2018). Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure. *Journal of Environmental Sciences*, 104-114.
- Yang, Y., Li, H., Zhang, S., Yu, X., Liu, S., Qu, R., Gao, X. (2019). Different reactive behaviours of dichloromethane over anatase TiO₂ supported RuO₂ and V₂O₅. *Catalysis Today*.
- Yang, Y., Xu, X., & Sun, K. (2007). Catalytic combustion of ethyl acetate on supported copper oxide catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 140-145.
- Yaws, C. L. (2005). *The Yaws Handbook of Vapor Pressure - 2^o Edição*. Kidlington: GPP.
- Yi, F.-Y., Lin, X.-D., Chen, S.-X., & Wei, X.-Q. (2008). Adsorption of VOC on modified activated carbon fiber. *Journal of Porous Materials*, 521-526.
- Yi, F.-Y., Lin, X.-D., Chen, S.-X., & Wei, X.-Q. (2009). Adsorption of VOC on modified activated carbon fiber. *Journal of Porous Materials*, 521-526.

- Yoldi, M., Fuentes-Ordoñez, E., Korili, S., & Gil, A. (2019). Zeolite synthesis from industrial wastes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 183-191.
- Yu, H., Guenther, A., Gu, D., Warneke, C., Geron, C., Goldstein, A., Yuan, B. (2017). Airborne measurements of isoprene and monoterpene emissions from southeastern U.S. forests. *Science of The Total Environment*, 149-158.
- Yu, L., Wang, L., Xu, W., Chen, L., Fu, M., Wu, J., & Ye, D. (2017). Adsorption of VOCs on reduced graphene oxide. *Journal of Environmental Sciences*, 171-178.
- Yu, L., Wang, L., Xu, W., Chen, L., Fu, M., Wu, J., & Ye, D. (2018). Adsorption of VOCs on reduced graphene oxide. *Journal of Environmental Sciences*, 171-178.
- Yu, X., Liu, S., Lin, G., Zhu, X., Zhang, S., Qu, R., Gao, X. (2018). Insight into the significant roles of microstructures and functional groups on carbonaceous surfaces for acetone adsorption. *RSC Advances*, 21541-51550.
- Yue, Z., Vakili, A., & Wang, J. (2017). Activated carbon fibers from meltblown isotropic pitch fiber webs for vapor phase adsorption of volatile organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 183-190.
- Yuso, A. d., Izquierdo, M. T., Valenciano, R., & Rubio, B. (2013). Toluene and n-hexane adsorption and recovery behavior on activated carbons derived from almond shell wastes. *Fuel Processing Technology*, 1-7.
- Zeng, X., Li, B., Liu, R., Li, X., & Zhu, T. (2020). Investigation of promotion effect of Cu doped MnO₂ catalysts on ketone-type VOCs degradation in a one-stage plasma-catalysis system. *Chemical Engineering Journal*.
- Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C., & Li, Y. (2017). Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 102-123.
- Zhang, X., Gao, B., Fang, J., Zou, W., Dong, L., Cao, C., Wang, H. (2019). Chemically activated hydrochar as an effective adsorbent for volatile organic compounds (VOCs). *Chemosphere*, 680-686.
- Zhang, X., Gao, B., Zheng, Y., Hu, X., Creamer, A. E., Annable, M. D., & L, Y. (2017). Biochar for volatile organic compound (VOC) removal: Sorption performance and governing mechanisms. *Bioresource Technology*, 606-614.
- Zhang, X., Xiang, W., Wang, B., Fang, J., Zou, W., He, F., Gao, B. (2019). Adsorption of acetone and cyclohexane onto CO₂ activated hydrochars. *Chemosphere*.
- Zhang, X., Xiang, W., Wang, B., Fang, J., Zou, W., He, F., Sedighi, M. (2021). Competitive adsorption of multicomponent volatile organic compounds on biochar. *Chemosphere*.
- Zhang, Y., Cong, Y., Zhang, J., Li, X., Li, Y., Dong, Z., Cui, Z. (2018). Effects of activation temperatures on the surface structures and supercapacitive performances of porous carbon fibers. *Surface & Coatings Technology*, 384-391.

Zhao, J., Xi, W., Tu, C., Dai, Q., & Wang, X. (2020). Catalytic oxidation of chlorinated VOCs over Ru/Ti_xSn_{1-x} catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*.

Zhao, X. S., Ma, Q., & Lu, G. Q. (1998). VOC Removal: Comparison of MCM-41 with Hydrophobic Zeolites and Activated Carbon. *Energy & Fuels*, 1051-1054.

Zhao, X., Li, X., Zhu, T., & Tang, X. (2018). Adsorption behavior of chloroform, carbon disulfide, and acetone on coconut shell-derived carbon: experimental investigation, simulation, and model study. *Environmental Science and Pollution Research*, 31219-31229.

Zhao, Y., Liu, X., Yao, K. X., Zhao, L., & Han, Y. (2012). Superior Capture of CO₂ Achieved by Introducing Extra-framework Cations into N-doped Microporous Carbon. *Chemistry Materials*, 4725-4734.

Zheng, C., Shen, J., Zhang, Y., Huang, W., Zhu, X., Wu, X., Cen, K. (2017). Quantitative assessment of industrial VOC emissions in China: Historical trend, spatial distribution, uncertainties, and projection. *Atmospheric Environment*, 116-125.

Zheng, Y., Chu, F., Zhang, B., Yan, J., & Chen, Y. (2018). Ultrahigh adsorption capacities of carbon tetrachloride on MIL-101 and MIL-101/graphene oxide composites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 71-76.

Zhou, K., Ma, W., Zeng, Z., Chen, R., Xu, X., Liu, B., Li, L. (2020). Waste biomass-derived oxygen and nitrogen co-doped porous carbon/MgO composites as superior acetone adsorbent: Experimental and DFT study on the adsorption behavior. *Chemical Engineering Journal*.

Zhou, L., Zhang, X., & Chen, Y. (2017). Modulated synthesis of zirconium metal-organic framework UiO-66 with enhanced dichloromethane adsorption capacity. *Materials Letters*, 167-179.

Zhou, Y., Zhou, L., Zhang, X., & Chen, Y. (2016). Preparation of zeolitic imidazolate framework-8 /graphene oxide composites with enhanced VOCs adsorption capacity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 488-493.

Zhu, L., Shen, D., & Luo, K. H. (2020). A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods. *Journal of Hazardous Materials*.

Zhu, M., Hu, P., ZhangfaTong, Zhao, Z., & Zhao, Z. (2017). Enhanced hydrophobic MIL(Cr) metal-organic framework with high capacity and selectivity for benzene VOCs capture from high humid air. *Chemical Engineering Journal*, 1122-1131.

Zhu, Z., & Wu, R.-J. (2015). The degradation of formaldehyde using a Pt@TiO₂ nanoparticles in presence of visible light irradiation at room temperature. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 276-281.

Zhu, Z., Xu, H., Jiang, J., Wu, H.-H., & Wu, P. (2017). Hydrophobic Nanosized All-silica Beta Zeolite: Efficient Synthesis and Adsorption Application. *Applied Materials & Interfaces*, 27273-27283.

Zhu, Z., Xu, H., Jiang, J., Wu, H.-H., & Wu, P. (2017). Hydrophobic Nanosized All-silica Beta Zeolite: Efficient Synthesis and Adsorption Application. *Applied Materials & Interfaces*, 27273–27283.

Zou, W., Gao, B., Ok, Y. S., & Dong, L. (2019). Integrated adsorption and photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) using carbon-based nanocomposites: A critical review. *Chemosphere*, 845-859.