

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**BIOCARVÃO DE BAMBU (BAMBUSA TULDOIDES) E APLICAÇÕES: ADSORÇÃO
DE CORANTES E EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Gil Virgílio Guilherme Chibantão
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

GIL VIRGÍLIO GUILHERME CHIBANTÃO

**BIOCARVÃO DE BAMBU (BAMBUSA TULDOIDES) E APLICAÇÕES: ADSORÇÃO
DE CORANTES E EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Tiago Almeida Silva

Coorientador: Moyses Naves de Moraes

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

C532b
2024
Chibantão, Gil Virgílio Guilherme, 1986-
Biocarvão de bambu (*Bambusa tuldooides*) e aplicações:
adsorção de corantes e evolução de hidrogênio / Gil Virgílio
Guilherme Chibantão. – Viçosa, MG, 2024.
1 dissertação eletrônica (105 f.): il.

Inclui apêndices.

Orientador: Tiago Almeida Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2024.

Referências bibliográficas: f. 97-105.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.063>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Biocombustíveis. 2. Bambu. 3. Carvão vegetal.
4. Carbono ativado. 5. Pirólise. 6. Azul de metileno.
7. Hidrogênio. I. Silva, Tiago Almeida, 1990-. II. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 662.88

GIL VIRGÍLIO GUILHERME CHIBANTÃO

**BIOCARVÃO DE BAMBU (BAMBUSA TULDOIDES) E APLICAÇÕES: ADSORÇÃO
DE CORANTES E EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 18 de novembro de 2024.

Assentimento:

Gil Virgílio Guilherme Chibantão
Autor

Tiago Almeida Silva
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pelo autor em 17/02/2025 às 03:37:27 e pelo orientador em 21/02/2025 às 06:03:39. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **4SV6.Y4LC.L3LL** e clique no botão 'Validar documento'.

Os meus pais, esposa e filhos...

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e saúde que proporcionou durante todo o período do curso.

Aos meus pais Virgílio Guilherme e Maria do Céu Lobo Martins e irmãos Leopoldino Virgílio, Jorge Virgílio e Virgínia Virgílio que são a minha inspiração e mentores de tudo de melhor que vou me tornando.

À minha esposa Nélia Zeca João Mutapela e filhos Moyone Gil e Hercila Gil que suportaram a minha ausência e me encorajaram a prosseguir com as atividades.

Ao meu orientador Prof. Dr. Tiago Almeida Silva pela calorosa recepção e apoio durante a minha estadia no Brasil, excelência na orientação e apoio moral, motivos fundamentais para o sucesso deste trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Moysés Naves de Moraes pela dedicação e orientação na conclusão deste trabalho.

Aos meus primos e amigos pelo carinho, amizade sincera, por me fazerem rir, me proporcionarem boas energias e um ambiente de paz.

Ao Dr. José Neto e Debora Fontes pela grandiosa ajuda na execução de parte dos experimentos que compõem esta dissertação.

À toda equipe do Laboratório de Pesquisas em Eletroanalítica e Nanomateriais (LAPEN) e do Laboratório de Nanomateriais e Química Ambiental (LaNaQua) que deram suporte tanto do ponto de vista do convívio social como na contribuição direta ou indireta neste trabalho.

À equipe do Laboratório de Painéis e Energia de Madeira (LAPEM) em particular à Profa. Dra. Angélica de Cássia Oliveira Carneiro e Lawrence Pires de Oliveira pela parceria e carinhosa recepção.

À Universidade Zambeze-Moçambique pelo apoio financeiro e autorização para deslocamento ao Brasil.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pela infraestrutura disponibilizada e contribuição para minha formação acadêmica.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa pelos recursos disponibilizados para caracterização dos materiais.

Ao Carrefour Brasil pela concessão da bolsa de estudos. CAPES, CNPq (Processos nº 405828/2022-5 e 407799/2022-2) e FAPEMIG (Processos nº APQ-03113-22, APQ-0008321, APQ-03572-23, RED-00161-23 e RED 00144-22) pelo suporte financeiro ao projeto que culminou neste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

CHIBANTÃO, Gil Virgílio Guilherme, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2024. BIOCÁRVÃO DE BAMBU (*BAMBUSA TULDOIDES*) E APLICAÇÕES: ADSORÇÃO DE CORANTES E EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO. Orientador: Tiago Almeida Silva. Coorientador: Moyses Naves de Moraes.

A utilização de fontes renováveis e ambientalmente sustentáveis de materiais vem atraindo a atenção dos pesquisadores, e o biocárvão segue como uma rota alternativa. Neste trabalho, avaliou-se o desempenho do biocárvão de bambu '*Bambusa tuldoides*' na produção de cárvão ativado para adsorção de corante azul de metileno (AM) e como suporte de nanopartículas bimetálicas de Co e Pt, para evolução de hidrogênio. O biocárvão foi produzido a partir da carbonização da biomassa de bambu a temperatura final de 400 °C, a uma taxa de aquecimento de 11 e 16 °C/hora, correspondente a 26 e 35 horas de pirólise, utilizando o sistema de fornos-fornalha. Foram feitas caracterizações físicas do material por MEV, EDS, Raman, FTIR e área superficial específica por adsorção de nitrogênio. O biocárvão ativado foi produzido utilizando H₂O₂ 30% m/v como agente ativador a 80 °C por 3h, como verificado pela otimização multivariada realizada para o procedimento de ativação frente à adsorção de AM 25 mg·L⁻¹. A quantidade máxima de AM adsorvida foi de 66,34 mg·g⁻¹ a temperatura de 55 °C. Quanto à evolução de hidrogênio, o nanocatalisador que apresentou melhor desempenho foi o constituído por nanopartículas bimetálicas de Co (75%) e Pt (25%) suportado em biocárvão de bambu (CoPtNPs-BC (75:25)). A taxa de geração de hidrogênio (HGR) e a eficiência de geração de hidrogênio foram de 9335,04 mL·min⁻¹·g⁻¹ e 93,42%, respectivamente. A energia de ativação da reação foi de 28,37 kJ·mol⁻¹. Em ambas as aplicações, o biocárvão apresentou alta possibilidade de reuso apresentando eficiências de 80% no quinto ciclo de adsorção de AM e 74,5 % no oitavo ciclo reuso na geração de hidrogênio. Os desempenhos constatados para o biocárvão ativado em processos de adsorção e do nanocatalisador bimetálico de Co/Pt suportado em biocárvão de bambu para evolução de H₂, demonstram o potencial da biomassa de bambu na geração de produtos que contribuem para a sustentabilidade econômica e ambiental, enfatizando-se também os fatos de o bambu ser amplamente disponível, de rápido crescimento e de baixo custo.

Palavras-chave: **Palavras-chave:** Biomassa; biocárvão ativado; pirólise, nanocatalisadores; evolução de hidrogênio.

ABSTRACT

CHIBANTÃO, Gil Virgílio Guilherme, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2024. BAMBOO (BAMBUSA TULDOIDES) BIOCHAR AND APPLICATIONS: DYE ADSORPTION AND HYDROGEN EVOLUTION. Adviser: Tiago Almeida Silva. Co-adviser: Moyses Naves de Moraes.

The use of renewable and environmentally sustainable sources of materials has been attracting the attention of researchers, and biocoal follows as an alternative route. In this work, we evaluated the performance of bamboo biochar 'Bambusa tuldoides' in the production of activated carbon for adsorption of methylene blue (MB) dye and as support of bimetal nanoparticles of Co and Pt, for hydrogen evolution. The biochar was produced from the carbonization of bamboo biomass at a final temperature of 400 °C, at a heating rate of 11 and 16 °C/hour, corresponding to 26 and 35 hours of pyrolysis, using the furnace system. Physical characterization of the material by SEM, EDS, Raman, FTIR and specific surface area by nitrogen adsorption were made. Activated biochar was produced using H₂O₂ 30% m/v as an activating agent at 80 °C for 3 hours, as verified by multivariate optimization performed for the activation procedure against adsorption of AM 25 mg·L⁻¹. The maximum amount of MA adsorbed was 66.34 mg·g⁻¹ at 55 °C. As for the evolution of hydrogen, the nanocatalyst that presented better performance was constituted by bimetallic nanoparticles of Co (75%) and Pt (25%) supported in bamboo biochar (CoPtNPs-BC (75:25)). The hydrogen generation rate (HGR) and the hydrogen generation efficiency were 9335.04 mL·min⁻¹·g⁻¹ and 93.42%, respectively. The activation energy of the reaction was 28.37 kJ mol⁻¹. In both applications, the biochar presented high possibility of reuse with efficiencies of 80% in the fifth cycle of adsorption of MB and 74.5% in the eighth cycle of reuse in hydrogen generation. The performances observed for activated biochar in adsorption processes and the bi-metallic nanocatalyst of Co/Pt supported on bamboo biochar for H₂ evolution, demonstrate the potential of bamboo biomass in generating products that contribute to economic and environmental sustainability, also emphasizing the facts of bamboo being widely available, fast growing and low cost.

Keywords: **Keywords:** Biomass; activated biochar; pyrolysis, nanocatalysts; hydrogen evolution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1. Fotografia de bambu da espécie <i>Bambusa tuldooides</i>	20
Figura 1. 2. Esquema geral de obtenção de biocarvão por pirólise.	21
Figura 1. 3. Sistemas de carbonização de biomassa	22
Figura 1. 4. Imagem 3D de um Sistema forno fornalha.	23
Figura 1. 5. Esquema de ativação física de material carbonáceo.....	24
Figura 1. 6. Esquema de ativação química de material carbonáceo.....	25
Figura 1. 7. Estrutura química de azul de metileno	27
Figura 1. 8. Principais tipos de interações entre corante azul de metileno e biocarvão	29
Figura 2. 1. Marcha dos experimentos realizados	37
Figura 2.2. Gráfico de contorno de porcentagem de adsorção do corante AM versus concentração do agente de ativação (H ₂ O ₂) e temperatura de ativação..	46
Figura 2.3. Estudo comparativo da cinética de adsorção de AM por biocarvões BA26 ativados em (a) 1 hora e (b) 3 horas. Condições: 20 mg de biocarvão, 20 mL de AM 25 mg L ⁻¹ , pH 8, temperatura ambiente.....	47
Figura 2.4. Imagens de MEV e espectros EDS obtidas BNA26 e BA26	49
Figura 2.5. Espectros Raman e FTIR obtidos para BNA26 e BA26.....	50
Figura 2.6. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas para BNA26 e BA26.	52
Figura 2.7. Estudo inicial de adsorção de AM em biocarvões BNA26 e BA26.....	53
Figura 2.8. Estudo de influência de pH, Potencial zeta do BA26 e doses.....	54
Figura 2.9. Cinética de adsorção a diferentes concentrações de AM.	55
Figura 2.10. (a) Isoterma de adsorção de AM em biocarvão ativado.....	58
Figura 2.11. Estudo da influência de deferentes interferentes no na adsorção de AM e reúso de BA26.....	63
Figura 3. 1. Marcha dos experimentos referentes a produção de hidrogênio.	66
Figura 3.2. Imagens de MEV e espectros de EDS obtidas para BC e CoPtNPs-BC (75:25) 72	
Figura 3.3. Espectros Raman e de FT-IR obtidos para suporte BC e CoPtNPs-BC (75:25).74	
Figura 3.4. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas para BC e CoPtNPs-BC (75:25)	76
Figura 3.5. (a) Evolução de hidrogênio a partir de NaBH ₄ utilizando diferentes nanopartículas monometálicas suportadas em biocarvão de bambu.	77
Figura 3.6. Evolução de hidrogênio a partir de NaBH ₄ para diferentes composições de nanopartículas bimetálicas suportadas em biocarvão de bambu.	79
Figura 3.7. Evolução de hidrogênio a partir de NaBH ₄ utilizando-se CoPtNPs-BC (75:25) na presença de diferentes doses de NaBH ₄	80

Figura 3.8. Evolução de hidrogênio a partir de NaBH_4 utilizando-se CoPtNPs-BC (75:25) na presença de diferentes doses de catalisador	81
Figura 3.10. Evolução de hidrogênio a partir de NaBH_4 utilizando-se CoPtNPs-BC (75:25) sob diferentes temperaturas	84
Figura 3.11. Durabilidade do catalisador CoPtNPs-BC (75:25) na produção de H_2	85
Figura 3.12. Reúso do catalisador CoPtNPs-BC (75:25) na produção de H_2	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Algumas das propriedades físico-químicas do corante azul de metileno.....	27
Tabela 1.2. Alguns estudos sobre biocarvão ativado de bambu como adsorvente de corante azul de metileno.....	30
Tabela 1.3. Classificação do hidrogênio em cores pelo processo de produção	32
Tabela 1.4. Métodos de armazenamento de hidrogênio, vantagens, desvantagens e desafios	33
Tabela 2.1. Composição química imediata para biomassa de bambu, BNA26 e BA26.....	47
Tabela 2.2. Composição química elementar (CHNS) para biomassa de bambu, BNA26 e BA26.....	48
Tabela 2.3. Resultados de análise elementar por EDS obtidos para BNA26 e BA26.....	49
Tabela 2.4. Resultados de caracterização da área superficial específica BET de BNA26 e BA26.....	52
Tabela 2.5. Parâmetros cinéticos de adsorção de AM em BNA26. Condições: pH = 8, dose de 2 g L ⁻¹ e temperatura ambiente.	57
Tabela 2.6. Constantes de adsorção segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a remoção de AM utilizando biocarvão ativado de bambu. Condições ativação do biocarvão (T = 80°C, C (H ₂ O ₂) = 30%, t = 3 horas); pH=8, concentração de AM de 25 mg L ⁻¹ e dose de biocarvão ativado se 2,0 g L ⁻¹	59
Tabela 2.7. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de AM em biocarvão ativado de bambu.	61
Tabela 2.8. Comparação dos resultados obtidos para adsorção de azul de metileno com biocarvão de bambu ativado com H ₂ O ₂ com aqueles de alguns trabalhos encontrados na literatura.....	62
Tabela 3.1. Composição das nanopartículas monometálicas e bimetálicas suportadas em biocarvão de bambu.	68
Tabela 3.3. Resultados de EDS para BC e CoPtNPs-BC (75:25).....	72
Tabela 3.4. Resultados de caracterização da área superficial específica BET de BC e CoPtNPs-BC (75:25).....	75
Tabela 3.5. Rendimento e HGR de combinações e proporções de nanopartículas bimetálicas (Co, Ni, Pd e/ou Pt) suportadas em biocarvão de bambu que apresentaram melhores resultados	79
Tabela 3.6. Evolução de H ₂ a partir de NaBH ₄ empregando-se diferentes catalisadores.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Azul de metileno

BA26 - Biocarvão de bambu ativado, obtido por carbonização por 26 horas.

BC – Biocarvão

BET – Brunauer, Emmett, Teller

BNA26 - Biocarvão de bambu não ativado, obtido por carbonização em 26 horas.

CH₄ – Metano

Co – Cobalto

CO – Monóxido de carbono

FT-IR – Infravermelho com Transformada de Fourier

H₂ – hidrogênio molecular

HGR – Taxa de geração de hidrogênio (Hydrogen Generation Rate)

HTC – Carbonização hidrotermal

kJ - kilojoule

kW – kilowatt

L – Litro

m² – metro quadrado

MJ – Mega Joule

nm – nanômetros

N₂ – nitrogênio molecular

Ni – Níquel

Pd – Paládio

Pt – Platina

UV – Ultravioleta

UV-vis – ultravioleta e visível

W – Watt

w/w – unidade de concentração massa/massa

λ – comprimento de onda

% – percentagem

Sumário

CAPÍTULO I	13
INTRODUÇÃO, PROBLEMATIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA, OBJETIVOS E REVISÃO DE LITERATURA	13
1.1 INTRODUÇÃO	14
1.1.1 Problematização	15
1.1.2 Justificativa.....	16
1.2 OBJETIVOS	18
1.2.1 Geral.....	18
1.2.2 Específicos	18
1.3 REVISÃO DA LITERATURA	19
1.3.1 Fontes de biomassa: o caso do bambu.....	19
1.3.2.1 Processo de ativação de biocarvão.....	23
1.3.3 Biocarvões em adsorção de corantes	26
1.3.3.1 Corantes.....	26
1.3.3.2 Uso de biocarvões em adsorção de corantes	28
1.3.4 Geração de hidrogênio a partir de armazenadores sólidos.....	31
1.3.5 Nanocatalisadores para evolução de H ₂ a partir de borohidreto de sódio	34
CAPÍTULO II	36
2.1 MATERIAIS E MÉTODOS	37
2.1.1 Reagentes.....	37
2.1.2 Marcha dos experimentos realizados.....	37
2.1.3 Produção de biocarvão	38
2.1.4 Síntese do biocarvão ativado	38
2.1.5 Procedimento para adsorção de corante azul de metileno	39
2.1.6 Planejamento experimental (Análise multivariada) para otimização do processo de ativação do biocarvão de bambu	39
2.1.7 Caracterização dos materiais.....	40
2.1.8 Otimização dos parâmetros para adsorção do azul de metileno	42
2.1.9 Cinética de adsorção	42
2.1.10 Isotermas de adsorção.....	43

2.1.11 Estudo de reuso do BA26	44
2.1.12 Análise da coexistência de substâncias na adsorção de AM em BA26	45
2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
2.2.2 Caracterização do material	47
2.2.3 Estudos de adsorção	52
2.3 CONCLUSÃO PARCIAL	64
CAPÍTULO III	65
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.1.1 Reagentes.....	66
3.1.2 Marcha dos experimentos realizados,.....	66
3.1.3 Produção de biocarvão de bambu	67
3.1.4. Síntese de nanopartículas metálicas suportadas em biocarvão de bambu.....	67
3.1.5 Caracterização do biocarvão de bambu e nanopartículas suportadas.....	68
3.1.6 Evolução de hidrogênio a partir do NaBH ₄	69
3.1.7 Otimização dos parâmetros reacionais	70
3.1.8 Testes de reuso e durabilidade do catalisador.....	70
3.1.9 Avaliação da atividade catalítica - HGR	70
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
3.2.1 Caracterização dos materiais.....	71
3.2.2 Evolução de hidrogênio a partir de NaBH ₄	76
3.3 CONCLUSÃO PARCIAL	89
CAPÍTULO IV.....	90
4.1 CONCLUSÃO GERAL	91
4.2 PERSPETIVAS	91
4.3 ANEXOS	92
4.3 REFERÊNCIAS	97

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO, PROBLEMATIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA, OBJETIVOS E
REVISÃO DE LITERATURA

1.1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental e a crise energética são duas questões que dificultam o desenvolvimento sustentável da sociedade moderna (ZHANG; ZHENG; YANG, 2021). E a utilização de materiais oriundos de biomassa tem atraído cada vez mais atenção em muitos campos devido aos seus benefícios ambientais e econômicos, assim como a sua ampla disponibilidade (REN et al., 2020). Além disso, tais materiais derivados de biomassa podem substituir produtos obtidos de fontes fósseis, não-renováveis, esgotáveis e nocivas ao ambiente por contribuírem com a liberação de gases de estufa e promover outros prejuízos ao ecossistema. Por exemplo, materiais de biomassa tem sido usados para produção de plásticos (LUAN et al., 2023), fertilizantes (SARKER et al., 2023), materiais de construção civil (XU et al., 2022), fontes alternativas de energia renovável para combustíveis fósseis (JODNOK et al., 2021; SHAH et al., 2021).

Biomassa florestal (eucalipto, pinho, acácias, bambu entre outras espécies) vem sendo estudada e aplicada para diversos fins. Entre as diferentes espécies florestais, o bambu se destaca por conta de vantagens como abundância, ciclo de crescimento curto, rapidez de crescimento e excelentes propriedades mecânicas, o que leva a um amplo interesse de pesquisa em torno de sua utilização (ZOU et al., 2022). Dentre as várias aplicações do bambu, pode-se destacar a produção de biocarvão, um material que pode ser explorado como adsorvente por apresentar características de adsorção favoráveis decorrentes da estrutura porosa e elevada área superficial (REN et al., 2020). Alguns estudos utilizando biocarvão de bambu foram conduzidos para remoção de diferentes tipos de poluentes em água, como metais tóxicos (THOTAGAMUGE et al., 2021), corantes (SUPEE; ZAINI, 2024), antibióticos (GUELLATI et al., 2022; YANG et al., 2023) entre outras substâncias tóxicas.

Em outro âmbito de aplicação, diversos tipos de materiais carbonáceos tem sido utilizados como suporte de nanopartículas que apresentam atividade catalítica frente a reações de evolução de hidrogênio (H_2), incluindo grafeno (DAO et al., 2021; SONG et al., 2018), grafite (LEI et al., 2022), carbono mesoporoso (BIEHLER; QUACH; ABDEL-FATTAH, 2024), biocarvão de diversas fontes vegetais (ELMA KARAKAŞ; KAYA; HOROZ, 2022; FANG et al., 2024; SANTOS et al., 2021) e outros. A utilização de hidrogênio é apontada como um caminho promissor para reduzir a dependência de combustíveis fósseis, e facilitar a reparação ambiental e a geração de energia limpa. Devido às suas características intrínsecas, incluindo ausência de

carbono e alta densidade energética, o hidrogênio tem sido considerado como uma alternativa ideal aos combustíveis fósseis (SANTOS et al., 2021).

O uso de biocarvões de bambu como adsorvente de corantes ou suporte para nanopartículas não tem sido amplamente explorados na literatura, fatos que levam ao interesse em avaliar tais aplicações diante das vantagens anteriormente citadas para o bambu como fonte de biomassa, especificamente, disponibilidade, rápido crescimento e adaptabilidade a condições climáticas diversas. Assim, neste estudo, objetivou-se aplicar o biocarvão de bambu (*bambusa tuldooides*) para produção verde de biocarvão ativado, utilizando peróxido de hidrogênio como agente ativador e aplicar para a remoção de corante azul de metileno em solução aquosa e, também aplicar o biocarvão como suporte na síntese de um nanocatalisador bimetálico de Co e Pt, para evolução de hidrogênio por meio da hidrólise de borohidreto do sódio.

1.1.1 Problematização

A sustentabilidade energética e a preservação dos ecossistemas são temas que vem desafiando os pesquisadores e outras entidades preocupadas em solucionar e evitar riscos de contaminação de cursos de água, solos e o ar. Para além das alterações climáticas que são tomadas como centro das atenções quando se trata de poluição ambiental, a introdução de substâncias químicas nocivas podem comprometer a sobrevivência de quase toda forma de vida que com elas entra em contato (HUANG et al., 2022).

Fatores antropogênicos, agravados pelo crescimento exponencial da população e consequente ampliação do setor industrial para o provimento de necessidades básicas como alimentação, vestimenta, habitação, saúde entre outros, demandam o consumo de energia e contribuem extensivamente para o descarte indiscriminado e irregular de diversos tipos de substâncias tóxicas como corantes, metais pesados, medicamentos e pesticidas em recursos naturais (MURALIKRISHNAN; JODHI, 2023).

Para minimizar o efeito nocivo ao ambiente, métodos sustentáveis tanto de geração de energia, como para descontaminação da água são necessários e neste sentido, diversas soluções vêm sendo elaboradas, sendo uma dessas baseada na utilização de biocarvões obtidos de diferentes fontes de biomassa. Diversos tipos de biomassas podem ser exploradas para preparação do biocarvão desde subprodutos

agropecuários, partes de plantas (madeira, folhas e cascas) até outros subprodutos industriais (HUANG et al., 2022).

No entanto, a sustentabilidade no uso destes materiais tem sido questionada no que tange à sua disponibilidade, renovabilidade e custo. Daí que o interesse de utilização de materiais alternativos vem tomando grande espaço, em detrimento de alguns recursos naturais esgotáveis usualmente utilizados para diversos fins, dado que a sua exploração traz danos ao meio ambiente e muitas das vezes alterações irreversíveis.

Neste contexto, que se coloca a questão: qual seria a possibilidade de aproveitamento do biocarvão obtido de bambu (*Bambusa tuldoides*), para adsorção de corantes e utilização na evolução de hidrogênio, dadas suas potencialidades de rápido crescimento, adaptabilidade a diversos tipos de solos, reduzido período de rotação e rápida multiplicação do bambu (com uma produtividade média de 25 toneladas por hectare) em comparação a outras espécies florestais?

1.1.2 Justificativa

Diversos produtos residuais de indústrias são potencialmente perigosos se não forem devidamente tratados. Corantes e pigmentos são citados como parte dos produtos amplamente utilizados principalmente em indústrias têxteis, de papel, plásticos, de couro, alimentos e cosméticos para dar cor aos seus produtos. Seu lançamento em efluentes pode representar um grande risco ao meio ambiente e à saúde humana, por serem cancerígenos mesmo em pequenas quantidades (DE FREITAS et al., 2021).

A remoção destes produtos residuais têm despertado o interesse dos pesquisadores, que devem levar em conta aspectos de sustentabilidade durante o desenvolvimento de métodos ou materiais adsorventes a serem utilizados em processos baseados em adsorção. Parte-se desta necessidade o interesse pela utilização de subprodutos agropecuários ou partes de plantas como madeira, folhas, cascas como alternativa a materiais não renováveis (ADENIYI et al., 2023). Neste contexto, o bambu é caracterizado como um recurso natural abundante mundialmente com maior predominância na Ásia, com ciclo de crescimento e rotatividade maior que as espécies arbóreas florestais que são utilizadas para a madeira, visto que o tempo necessário para alcançar o seu tamanho adulto é de cerca de seis a oito meses, ou

seja, menos de 5% do tempo necessário para a maioria das madeiras (JUNIOR et al., 2020).

Pela semelhança a outras madeiras utilizadas na produção de biocarvão, o bambu apresenta potencialidade de se tornar alternativa na produção deste material, devido ao seu rápido crescimento, capacidade de crescer em diversos tipos de solos, curto período de rotação e capacidade de multiplicação em comparação a outras espécies arbóreas (ADENIYI et al., 2023). Também se constitui como vantagem na utilização do bambu as propriedades de adsorção como a maior área superficial, estrutura porosa e presença de grupos funcionais na superfície da estrutura que podem ser semelhantes ou melhores do que as de biocarvões de madeira, sendo mais barato e de fácil produção (Odega et al., 2023).

A partir disso, neste trabalho avaliou-se as potencialidades do biocarvão de bambu ativado quimicamente na remoção de corantes em meio aquoso, usando o azul de metileno como corante modelo e, também como suporte de um nanocatalisador bimetálico para evolução de hidrogênio combustível a partir do armazenador químico borohidreto de sódio.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

Avaliar as potencialidades do biocarvão de bambu (*Bambusa tuldooides*) como adsorvente na remoção de corantes e suporte de nanocatalisadores para evolução de hidrogênio.

1.2.2 Específicos

- Produzir biocarvão por pirólise a partir de biomassa de bambu (*Bambusa tuldooides*) em sistema fornos-fornalhas de baixa emissão de poluentes;
- Otimizar a preparação de biocarvão ativado por via química verde usando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como agente ativador e planejamento experimental;
- Caracterizar e aplicar o biocarvão ativado para remoção do corante de azul de metileno em amostras de água;
- Estudar os efeitos de temperatura, pH, dose de biocarvão e reúso do biocarvão ativado na adsorção do azul de metileno
- Sintetizar um nanocatalisador bimetálico a partir dos metais Co, Pd, Pt e/ou Ni suportado em biocarvão de bambu;
- Caracterizar e aplicar o nanocatalisador sintetizado na evolução de hidrogênio a partir da hidrólise do borohidreto de sódio.
- Estudar a influência de temperatura diferentes doses de Borohidreto de sódio, catalisador e hidróxido de sódio na produção de hidrogênio por hidrolise de NaBH₄.
- Avaliar a capacidade de reúso do nanocatalisador produzido.

1.3 REVISÃO DA LITERATURA

1.3.1 Fontes de biomassa: o caso do bambu

Atualmente é crescente a preocupação com as fontes de energia e outras formas de utilização, sobretudo com a busca por novas tecnologias, ambientalmente corretas, preferencialmente renováveis. O uso da biomassa obtida a partir de materiais lignocelulósicos, tem se tornado uma das principais alternativas afim de enquadrar a indústria às tendências de incorporação dos princípios da sustentabilidade (JUNIOR et al., 2020; MIRANDA et al., 2022; SIMIONI et al., 2018).

A biomassa pode ser definida sob diferentes pontos de vista, sendo a partir do ponto de vista da ecologia, definida como a quantidade total de matéria viva existente num ecossistema ou numa população animal ou vegetal. Do ponto de vista de geração de energia, o termo biomassa abrange os derivados recentes de organismos vivos utilizados como combustíveis ou para a sua produção. Embora diferentes, os dois conceitos estão interligados (MAMEDES; RODRIGUES; VANISSANG, 2010).

O uso de biomassa obtida a partir de espécies arbóreas florestais, entre elas, Eucalipto (*Eucalyptus spp.*), Pinheiro (*Pinus spp.*), Corymbia (*Corymbia spp.*), Acácia-negra (*Acacia decurrens*) e outras, vem sendo relatado com destaque na geração de energia (ANISZEWSKA et al., 2024; COSTA JUNIOR et al., 2023; SIMIONI et al., 2018), produção de carvão (CÂNDIDO et al., 2023; MARCHESAN et al., 2020), e construção civil (NOGUEIRA et al., 2021; QUEIROZ et al., 2023).

O bambu é uma cultura florestal com elevada capacidade de produção de biomassa, apresentando diversas vantagens em relação às fontes arbóreas florestais anteriormente citadas, como sua versatilidade de uso, abundância com curto ciclo de crescimento, alta taxa de crescimento e excelentes propriedades físico-químicas (NYIKA; DINKA, 2022; ZOU et al., 2022). Além disso, o seu cultivo pode render até 25 toneladas métricas (m³) de matéria fresca por hectare por ano, o que pode ser processado para produzir uma ampla variedade de produtos. As utilizações mais destacadas do bambu incluem a produção de alimento, fabricação de móveis, papel, construção civil e na conservação de água no solo (NYIKA; DINKA, 2022), produção de produtos relacionados à energia (por exemplo: carvão vegetal, biogás e biocombustíveis) com excelentes, térmicas, físicas e químicas (MARAFON; AMARAL; LEMOS, 2019; ZOU et al., 2022).

O bambu pertence à família e subfamília *Poaceae* e *Bambusoideae*, respectivamente, possuindo mais de 115 e 1400 gêneros e espécies distribuídos por todo o mundo. O bambu é normalmente encontrado nas ilhas dos Oceanos Pacífico e Índico do Sudoeste e Leste da Ásia (NYIKA; DINKA, 2022). Algumas das espécies de bambu mais comumente encontradas e aplicadas no Brasil incluem *Bambusa vulgaris*, *Cereus jamacaru* (MIRANDA et al., 2022), *B. tuldoides*, *B. ventricosa* (AZZINI; CIARAMELLO, 1971), *Dendrocalamus asper* (FELISBERTO et al., 2021).

Bambusa tuldoides é uma das espécies que possui boa adaptação no território brasileiro. É uma gramínea originária da Ásia, pertencente ao grupo dos entouceirantes, e apresenta as seguintes características: coloração verde escuro brilhante a amarelo dependendo da idade (Figura 1.1), colmos ou hastes com altura média de 12 m, crescimento longitudinal de 1,2 m/ano, diâmetro médio dos colmos na base de 6 cm e temperatura mínima suportada pela espécie sendo de 9 °C (PEDRANGELO; RUFATO; MOREIRAS, 2022).



Figura 1. 1. Fotografia de bambu da espécie *Bambusa tuldoides* (Fonte: ALBORNOZ, [s.d.]).

Em geral, a composição química do bambu se assemelha à da madeira, com exceção dos extratos alcalinos, cinzas e sílica que são maiores. Em geral, os principais constituintes químicos macromoleculares dos colmos são celulose ($\pm 55\%$), lignina ($\pm 25\%$) e hemicelulose (pentoses) ($\pm 20\%$), em menor escala, resinas, tanino (ácido tânico), as ceras e os sais orgânicos. O teor de cinzas é a determinação da quantidade de substâncias inorgânicas, totalizando nos bambus em torno de 0,8 a 9,7%, com maiores concentrações na região nodal, sendo a sílica um dos principais constituintes com valores entre 1,5 a 6,4%, localizada, em sua grande maioria, nas

células da epiderme (LYBEER, 2006). Além do silício o colmo do bambu é também composto por outros elementos como cobre, zinco, ferro, potássio, cálcio, magnésio, manganês, alumínio, etc. (MARINHO, 2012).

Segundo estudo feito por MARAFON; AMARAL; LEMOS, (2019), o bambu da espécie *Bambusa Tuldoides* apresentou teores de celulose de 26,48%, hemicelulose 38,61%, lignina 17,92% e cinzas 1,41%.

1.3.2 Métodos de produção e ativação: Produção do biocarvão por pirólise, via seca

A pirólise é uma técnica de conversão de energia termoquímica muito utilizada para produção de produtos carbonáceos sólidos, por meio da decomposição térmica da biomassa na ausência ou baixa presença de oxigênio (ERCAN et al., 2023). Nesse processo, a matéria orgânica é carbonizada entre 400 e 1000 °C e o produto sólido da pirólise é caracterizado pela grande quantidade de poros que possibilita seu emprego em processos de adsorção de contaminantes e com grande potencial, por exemplo, no tratamento de água de efluentes (CORINGA; GALIASSI; CORINGA, 2023). Na carbonização produtos sólidos (carvão e cinzas), líquido (bio-óleo e licor pirolenhoso e fração aquosa) e gasosos (dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos gasosos) são formados como é mostrado na Figura 1.3.

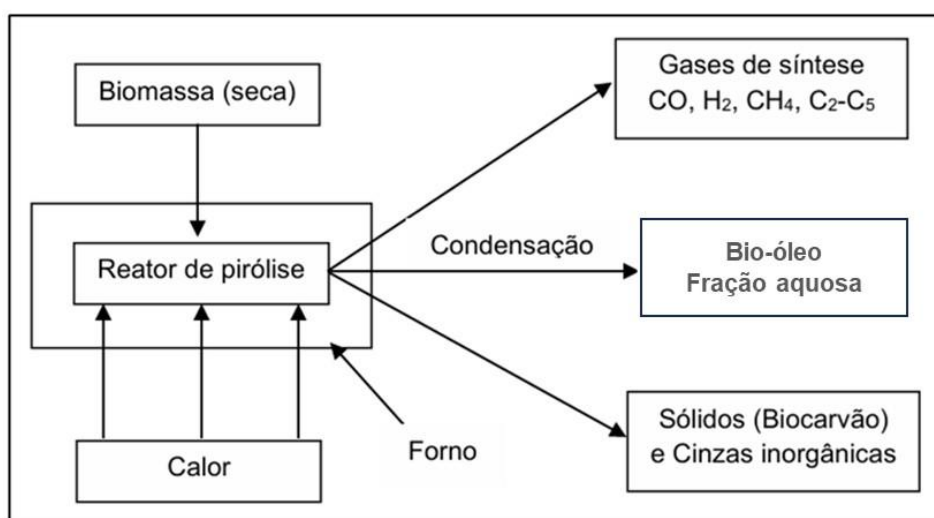


Figura 1. 2. Esquema geral de obtenção de biocarvão por pirólise (Fonte: adaptado de MOREIRA, 2015).

A pirólise pode ser lenta com tempo de residência variando de horas a dias e taxa de aquecimento de 1-20 °C min⁻¹ a uma temperatura de carbonização que varia entre 400 °C a 700 °C ou pirólise rápida com tempo de residência de segundos e

temperatura de carbonização 500 °C a 600 °C (é obtido de 15 a 20% de biocarvão). (ASCHER; WATSON; YOU, 2022; ERCAN et al., 2023).

Abaixo dos 300 °C as principais mudanças que ocorrem na estrutura do material são decorrentes da liberação de compostos alifáticos. Entre 300 °C e 500 °C, a degradação térmica dos constituintes do lenho, em especial dos carboidratos, é intensificada e há a predominância das reações secundárias. Acima de 500°C, ocorre o rearranjo da estrutura do carvão, caracterizado pela coalescência dos núcleos de carbono, o que o torna progressivamente menos reativo (VOLPE, 2017).

Diversos tipos de sistemas de produção de carvão (reatores) são utilizados que partindo dos mais tradicionais a sistemas mais modernos com características mais sustentáveis.

Tipos de fornos de carbonização

Diversos tipos de sistemas de produção de carvão vegetal são utilizados, de entre os quais os tradicionais (como exemplo de fornos de rabo- quente, de encosta e de superfície (circular), apresentados na Figura 1.3), nos quais apresentam desvantagens na sua utilização em relação ao sistema forno-fornalha, por apresentarem um rendimento gravimétrico reduzido, uma maior emissão de gases de efeito estufa, e um menor controle do processo de carbonização (RIBEIRO et al., 2020).

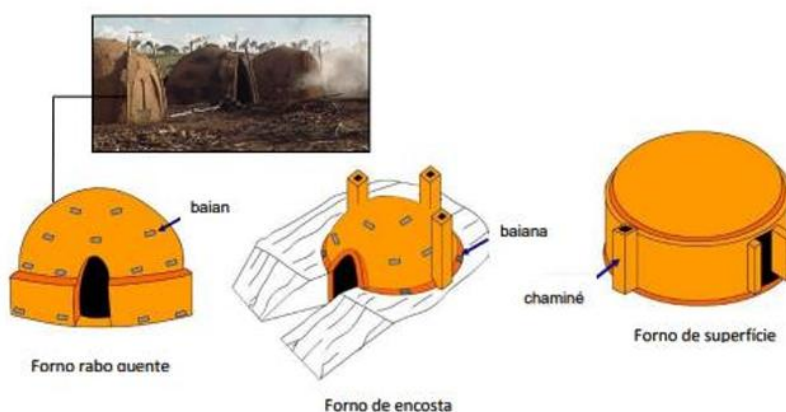


Figura 1. 3. Sistemas de carbonização de biomassa. (Fonte: SANTI; GONÇALVES, 2019)

Diferentemente do sistema tradicionais, que usam processos subjetivos para controlar a carbonização, com o uso da observação da cor da fumaça e a sensibilidade da temperatura externa da parede do forno ao toque, o sistema Fornos-Fornalha (Figura 1.4), apresenta curvas de carbonização definidas, com medições de

temperatura por pirometria, além de possuir fornalha para queima dos gases de carbonização (RIBEIRO et al., 2020). Para tanto, trata-se de um modelo sustentável garante obtenção de coprodutos, derivados do carvão vegetal, como o licor pirolenhoso e o alcatrão, bem como o aproveitamento da energia térmica (OLIVEIRA et al., 2013).

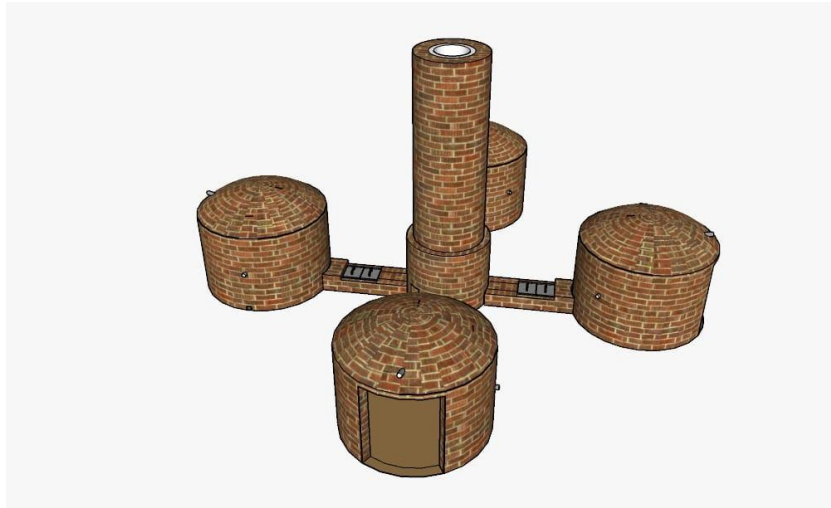


Figura 1. 4. Imagem 3D de um Sistema forno fornalha. (Fonte: RIBEIRO et al., 2020)

1.3.2.1 Processo de ativação de biocarvão

O biocarvão bruto pode apresentar uma capacidade limitada para a adsorção de contaminantes específicos em elevadas concentrações. Vários processos de ativação estão disponíveis, incluindo a ativação física, ativação química e técnicas de impregnação, que podem melhorar o desempenho do biocarvão (PANWAR; PAWAR, 2022).

O processo de ativação visa a obtenção de carvão com propriedades acrescidas, como melhor estrutura de poros e maior área superficial específica, por meio da retirada de componentes como alcatrão, creosoto e naftas, que de modo geral obstruem os poros do carvão. Além de desobstrução dos poros, o processo de ativação permite adicionar ou remover grupos funcionais na matriz carbonácea, tornando-a quimicamente reativa, favorecendo o processo de adsorção da molécula de interesse (AVELAR et al., 2010). Segundo vários pesquisadores, o biocarvão pode ser empregado como alternativa ao carvão ativado comercial, aos nanotubos de carbono e ao grafeno que possuem capacidades de adsorção semelhantes para diversos contaminantes, provavelmente devido à disponibilidade de grupos funcionais

de superfície do biocarvão ativado, como carboxila, carbonila, hidroxila e as proporções de O/C, N/C e H/C (PANWAR; PAWAR, 2022).

Ativação física

A ativação física é um processo que envolve o uso de gases oxidantes como vapor d'água, dióxido de carbono e misturas de dióxido de carbono e nitrogênio ou ar sob temperaturas na faixa de 600 e 1100 °C, a uma vazão do gás entre 100 e 150 mL.min⁻¹. Por exemplo, o uso de vapor promove a remoção de partículas retidas ou gases voláteis e, assim, causa o aumento do volume de poros bem como o desenvolvimento de novos poros na superfície do biocarvão. A ativação física tem vantagem por ser um método barato e ser também considerado verde porque não produz resíduos químicos durante e após o processo (DE FREITAS et al., 2021; PANWAR; PAWAR, 2022).

No entanto, a ativação física apresenta como desvantagens o longo tempo de ativação, alto consumo de energia e capacidade de adsorção moderada do carvão ativado produzido (DE FREITAS et al., 2021; HEIDARINEJAD et al., 2020).

As características de adsorção de um biocarvão ativado dependem de algumas variáveis do processo tais como tempo e temperatura de ativação, a vazão dos gases utilizados, além das características químicas da fonte de biomassa precursora. Dessa forma, deve-se otimizar o processo para que as propriedades do biocarvão ativado como, por exemplo, rendimento gravimétrico, volume de poros e área superficial sejam adequadas para a adsorção do poluente desejado (DE FREITAS et al., 2021). As etapas de produção de biocarvão ativado por ativação física estão apresentadas na Figura 1.4.

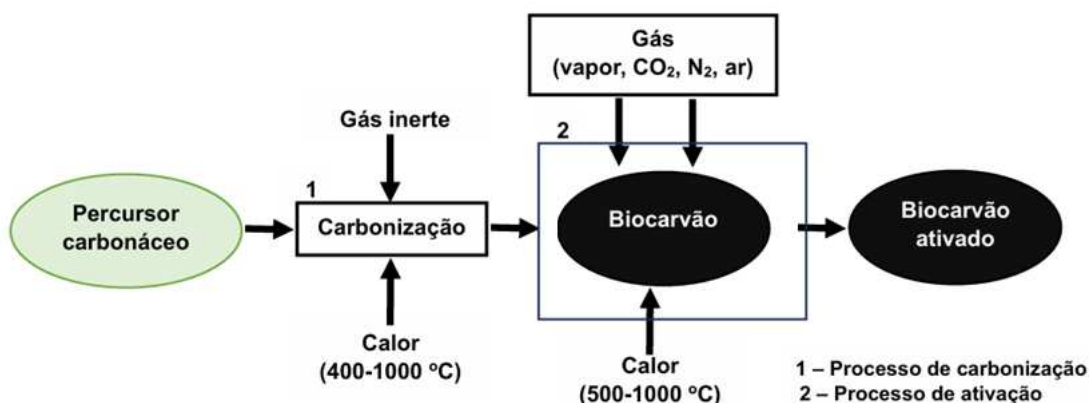


Figura 1. 5. Esquema de ativação física de material carbonáceo. (Fonte: adaptado de BEDIA et al., 2020)

Ativação química

Na ativação química (também conhecida como oxidação úmida), precursores ou biocarvões são geralmente submetidos a agentes ativadores químicos e depois aquecidos em um forno a uma temperatura opcional sob condições inertes. Os agentes ativadores utilizados compreendem ácidos, bases e sais metálicos. Dos agentes ativadores mais utilizados pode-se citar o cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, dentre outros. Para ativação com tais reagentes, o biocarvão é misturado com uma solução do ativador químico e a mistura permanece sob agitação durante um intervalo de tempo otimizado, e depois o biocarvão é lavado e seco em estufa. Após esse processo, o material pode ainda ser submetido a um tratamento térmico em temperaturas que variam geralmente entre 300 e 600 °C por tempo determinado, que pode variar de 30 a 180 minutos. O biocarvão ativado obtido é então lavado com água e/ou uma solução ácido-básica para remoção do agente químico, até atingir a condição de neutralidade, e por fim é seco em estufa novamente (DE FREITAS et al., 2021).

Portanto, o processo de ativação química pode ser feito em duas etapas, como apresentado na Figura 1.5, ou apenas em uma etapa, onde a carbonização e a ativação ocorrem simultaneamente.

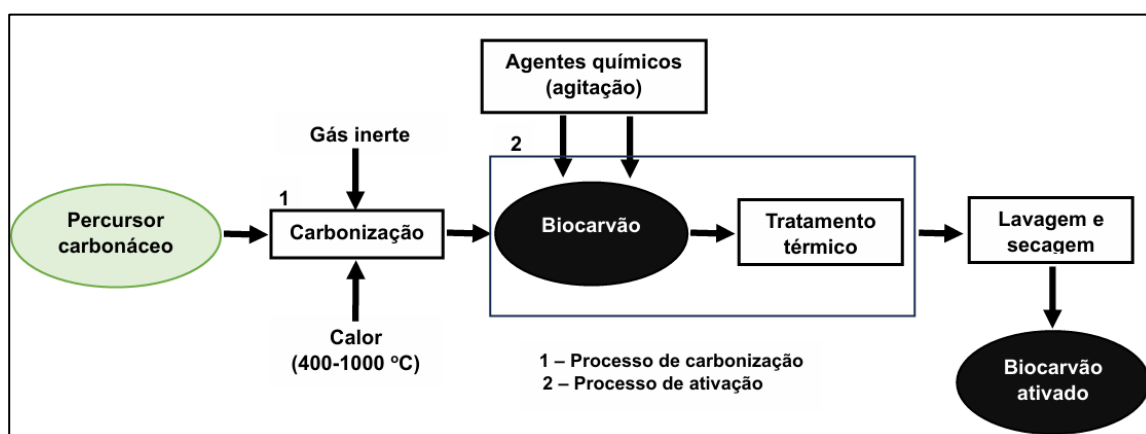


Figura 1. 6. Esquema de ativação química de material carbonáceo. (Fonte: adaptado de BEDIA et al., 2020)

A ativação química é a mais utilizada se comparada à ativação física devido às suas características distintas, incluindo: (i) baixo tempo de processo e temperatura de ativação; (ii) os biocarvões produzidos possuem maior área superficial; (iii) melhor

rendimento gravimétrico do biocarvão e (iv) estrutura microporosa bem desenvolvida e distribuída. O biocarvão quimicamente ativado com estrutura microporosa bem desenvolvida e maior área superficial específica desempenha um papel importante para extensas aplicações (PANWAR; PAWAR, 2022).

Entretanto, o processo de ativação química gera grandes quantidades de resíduos na etapa de lavagem. Logo, tem-se um maior impacto ambiental e é mais onerosa, por possuir mais etapas experimentais. A viabilidade do processo de ativação depende também do uso de reagentes menos agressivos e da recuperação eficiente do reagente para reciclagem (DE FREITAS et al., 2021).

1.3.2.3 Peróxido de hidrogênio como agente de ativação

Alguns estudos mostraram que o biocarvão modificado por um ácido forte ou base forte pode ter sua porcentagem de grupos funcionais oxigenados em sua superfície aumentada significativamente (GE et al., 2023). No entanto, esses métodos de modificação são caros e podem produzir substâncias nocivas (ZHANG et al., 2021b).

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é uma escolha viável para o uso como agente oxidante para modificação de biocarvões para utilização em processos de adsorção, pois além de ser barato em relação aos ácidos e bases, este se decompõe em água e oxigênio sem, no entanto, dar origem a poluentes secundários (Huff & Lee, 2016). De acordo com o conhecimento dos autores, não há estudos realizados sobre a pós-modificação de biocarvões de bambu com H_2O_2 (HUANG et al., 2016; ZHANG et al., 2021b).

1.3.3 Biocarvões em adsorção de corantes

1.3.3.1 Corantes

Corantes são compostos orgânicos sintéticos e/ou naturais de acordo com a sua origem e que podem ser hidrossolúveis ou não. Diferentes corantes orgânicos são usados em indústrias têxteis para colorir os diferentes produtos, incluindo, por exemplo, corantes azo e nitro, ftalocianinas e corantes de diarilmetano com propriedades químicas e físicas muito diferentes (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020; LI et al., 2022a).

Na indústria têxtil, por exemplo, onde diferentes tipos de corantes são utilizados, nota-se geralmente que nem toda a quantidade de corante aplicada é

utilizada na sua totalidade, fazendo com que grande parte destes corantes sejam eliminados no ambiente. Estima-se que do total de corantes utilizados, 10% são perdidos no processo de tingimento. Desta forma, tem sido reportado que a água residual descartada pelas indústrias têxteis contém corante residual e material não biodegradável, aumentando as chances de desenvolvimento de câncer por indivíduos em contato com tais recursos hídricos contaminados e, assim, esta continua sendo uma preocupação ambiental urgente (MURALIKRISHNAN; JODHI, 2023).

Os corantes acumulam-se gradualmente em corpos de água e pelas suas características tóxicas e de difícil metabolização, tornam-se perigosos para a sobrevivência dos seres vivos (RAVINDIRAN et al., 2022), isto porque, os corantes na água restringem a penetração da luz solar, promovendo um retardamento no processo de fotossíntese. Além disso, certas classes de corantes, como os azocorantes e seus subprodutos, pode ser carcinogênicos e/ou mutagênicos.

O azul de metileno (AM) cuja estrutura química é apresentada na Figura 1.6, é um composto químico heterocíclico aromático com uma estrutura plana, que apresenta predominantemente a cor azul. O azul de metileno é um composto catiônico e tiazídico que tem ampla aplicabilidade como corante de fibras e, também, no campo da medicina para fins profiláticos e terapêuticos. A Tabela 1.1. apresenta algumas das propriedades físico-químicas do corante azul de metileno (OLADOYE et al., 2022; SCOTTI et al., 2006).



Figura 1. 7. Estrutura química de azul de metileno. Fonte: Autor

Tabela 1.1. Algumas das propriedades físico-químicas do corante azul de metileno

Ponto de fusão	180 °C (decomposição)
pH	3 (10 g·L ⁻¹ , H ₂ O, 20 °C)
Densidade	400-600 kg /m ³
Solubilidade	50 g·L ⁻¹ (20 °C)
Comprimento de onda (λ) de absorção máxima	660-665 nm

Fonte: (ET et al., 2018)

1.3.3.2 Uso de biocarvões em adsorção de corantes

Diversas soluções têm sido desenvolvidas para a remoção de contaminantes químicos, de modo a minimizá-los em cursos de água, e muitas destas soluções têm se mostrado inadequadas, seja pelo custo elevado ou por serem ambientalmente insustentáveis (MURALIKRISHNAN; JODHI, 2023). Materiais como nanomateriais, argilas, materiais organometálicos, microplásticos e biomassa podem atuar na remoção de poluentes químicos. O uso de adsorventes naturais em remediação de ambientes contaminados por íons metálicos e/ou corantes, entre estes, subprodutos agroindustriais, têm sido investigados especialmente pelo baixo custo e disponibilidade destes materiais adsorventes (CORINGA; GALIASSI; CORINGA, 2023). Os adsorventes a base de resíduos vegetais tem vantagens por serem orgânicos, renováveis, abundantes, de baixo custo, seletivos na adsorção de efluentes e de fácil regeneração (SAHAY et al., 2023).

A utilização de biocarvão como adsorvente vem tomando grande proporção como parte das soluções sustentáveis, sendo produzidos a partir carbonização de fontes renováveis como biomassa. Exemplos de fontes de biomassa para produção de biocarvão incluem os subprodutos agropecuários, cascas, espigas, folhas, a madeira, palha, talos, grãos, ervas daninhas, ossos de animais e restos de animais, e biopolímeros como a quitosana (DE FREITAS et al., 2021; ODEGA et al., 2023).

O biocarvão de bambu, é uma espécie de carvão que vem ganhando cada vez mais atenção não só por ser ecologicamente correto, prontamente disponível, de baixo custo e renovável, mas também pela sua elevada área superficial e presença de uma variedade de grupos funcionais como $-NH_2$, $-COOH$ e $-OH$ (HUANG et al., 2022). O processo de adsorção de corantes de corpos d'água por biocarvões ocorre por diversos tipos de interações. Por exemplo, considerando-se a adsorção do corante azul de metileno por um biocarvão de bambu, esta pode ocorrer via ligações de hidrogênio, interações π - π e retenção de moléculas nos poros do biocarvão, conforme esquematizado na Figura 1.7.

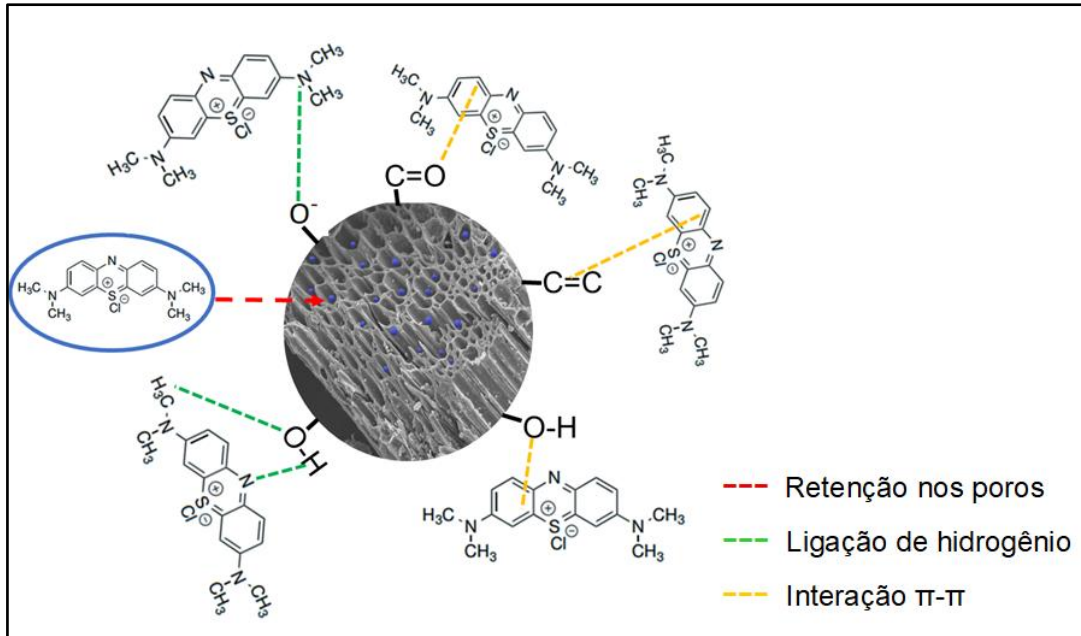


Figura 1. 8. Principais tipos de interações entre corante azul de metileno e biocarvão (Fonte: adaptado de (ZEGHIOUD; MOUHAMADOU, 2023))

A Tabela 1.2 reúne alguns estudos que foram realizados para a remoção do corante azul de metileno em amostras de água, aplicando diferentes condições de ativação do biocarvão de bambu.

Tabela 1.2. Alguns estudos sobre biocarvão ativado de bambu como adsorvente de corante azul de metileno

Biomassa	Método de carbonização	Condições de ativação	Eficiência de remoção	Ref.
Bambu (<i>bambusa vulgaris</i>)	Hidrotermal (200°C, 6 horas)	Ativação química (H ₃ PO ₄ ; 200°C; overnight)	558 mg·g ⁻¹	(SUPEE; ZAINI, 2024)
Bambu (<i>Guadua Paniculata</i>)	Pirólise (550 °C, 5 horas)	----	92,2 mg·g ⁻¹	(GOETZ et al., 2022)
Bambu	Pirólise (700 °C, 1 hora)	Ativação química (KOH; 700 °C; 1 hora)	305,3 mg·g ⁻¹	(JAWAD; ABDULHA MEED, 2020)
Bambu	Pirólise (800 °C, 3 horas)	Ativação química (Fe ₂ O ₃ :NPs; 800 °C; 3 horas),	111,1 mg·g ⁻¹	(SEN, 2023)
Bambu (<i>Phyllostachys edulis</i>)	Pirólise (650 °C, 2 horas)	Ativação química (KOH + FeCl ₂ ·4H ₂ O ou FeCl ₃ ·6H ₂ O; 70 °C; 10 min)	220,3 e 497,5 mg·g ⁻¹	(LIU et al., 2023)
Bambu	Pirólise (450-950 °C, 2 horas)	Ativação química (H ₂ SO ₄ ; 98%w/w 105 °C; 12 horas)	700 mg·g ⁻¹	(PARTHAS ARATHY et al., 2021)
Bambu	Pirólise (700 °C; 1 hora)	Ativação química (ZnCl ₂ ; 700 °C; 1 hora)	520 mg·g ⁻¹	(HAPIZ et al., 2024)
Bambu	Pirólise (700 °C; 2 horas)	Ativação física (N ₂ e KHCO ₃ ; 700 °C; 2 horas)	499,3 mg·g ⁻¹	(LI et al., 2020b)

Um dos fatores que afeta diretamente o processo de adsorção é a variação do pH. O pH da solução afeta a adsorção regulando a carga superficial dos adsorventes, bem como o grau de ionização dos adsorvatos presentes na solução. Em função do pH do meio, o azul de metileno pode ter uma estrutura protonada ou desprotonada.

No intervalo de pH entre 7,0 e 9,0 o azul de metileno encontra-se desprotonado ($pK_a = 5,60$), mas mesmo assim tem cargas positivas por se tratar de uma espécie catiônica (FOO; HAMEED, 2012; GONÇALVES et al., 2015). Uma menor adsorção de AM em pH ácido está associada com a protonação deste e presença de excesso de íons H^+ , competindo com cátions corantes pelos sítios ativos (FOO; HAMEED, 2012).

Além disso, o efeito do pH pode ser descrito sob ponto de vista de ponto de carga zero (pH_{ZPC}), que é o ponto em que a carga líquida do adsorvente é zero. Quando a solução possuir $pH < pH_{ZPC}$, a carga da superfície do adsorvente será positiva favorecendo a adsorção de adsorvatos aniônicos ou negativa quando a solução apresentar $pH > pH_{ZPC}$, neste caso, favorecendo a adsorção de adsorvatos catiônicos (FOO; HAMEED, 2012).

1.3.4 Geração de hidrogênio a partir de armazenadores sólidos

O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo, tem alta eficiência energética e é ambientalmente sustentável ou correto. O hidrogênio é um transportador de energia, significando que ele pode transportar, armazenar e fornecer energia elétrica por meio de reações químicas. Para além disso, tem a vantagem de o seu subproduto de combustão ser apenas água (CHEN et al., 2021; FAYE; SZPUNAR; EDUOK, 2022).

O hidrogênio tem um conteúdo energético por massa (120 MJ/kg) maior do que, por exemplo, o da gasolina (44 MJ/kg). O gás hidrogênio pode ser produzido usando energia de fontes não renováveis, como combustíveis fósseis, e de fontes renováveis, como energia solar, energia eólica e biomassa (FAYE; SZPUNAR; EDUOK, 2022).

Existem diversas rotas de produção de hidrogênio, que possuem diferentes custos associados e liberação de carbono no processo, além da possibilidade de captura, utilização ou armazenamento do gás carbônico (CCUS, do inglês, *Carbon Capture, Utilization and Storage*). Assim, o hidrogênio tem sido classificado em cores de acordo com o método de produção (NOTA TÉCNICA, PRODUÇÃO E CONSUMO DE HIDROGÊNIO EM REFINARIAS NO BRASIL, 2022), conforme indicado na Tabela 1.3.

Tabela 1.3. Classificação do hidrogênio em cores pelo processo de produção

Cor	Resumo do processo de produção do hidrogênio
Preto	Gaseificação do carvão mineral (antracito) sem CCUS*
Marrom	Gaseificação do carvão mineral (hulha) sem CUUS
Cinza	Reforma do vapor do gás natural sem CCUS
Azul	Reforma do vapor do gás natural com CCUS
Turqueza	Pirólise do metano sem gerar CO ₂
Verde	Eletrólise da água com energia de fontes renováveis (eólica/solar)
Musgo	Reformas catalíticas, gaseificação de plásticos residuais ou biodigestão anaeróbica de biomassa ou combustíveis com ou sem CCUS
Rosa	Fonte nuclear
Amarelo	Energia da rede elétrica, composta de diversas fontes
Branco	Extração de hidrogênio natural ou geológico

*CCUS se refere a captura, utilização ou armazenamento do gás carbônico (*Carbon Capture, Utilization and Storage*). Fonte (NOTA TÉCNICA, 2022).

Quanto ao processo de armazenamento, o hidrogênio pode ser armazenado em estado gasoso (hidrogênio comprimido), estado líquido (hidrogênio liquefeito, transportadores de hidrogênio líquido) e estado sólido (hidretos sólidos e materiais nanoporosos) (CHEN et al., 2021). Algumas das vantagens e desvantagens de cada método de armazenamento são apresentadas na Tabela 1.4.

Tabela 1.4. Métodos de armazenamento de hidrogênio, vantagens, desvantagens e desafios

Métodos de armazenamento	Vantagens	Desvantagens	Desafios
Hidrogênio comprimido	Disponível comercialmente	Baixa capacidade volumétrica; Pressões altas; Controlo rigoroso de temperatura; Medidas de segurança reforçadas.	Custo para o desenho e construção dos tanques
Hidrogênio líquido	Disponível comercialmente	Perda de H ₂ devido a alta energia de liquefação; Necessidade de controle da temperatura para diminuir efeito de fervura; Problemas de segurança de temperatura criogênica (253 °C), exige uso de refrigeradores.	---
Armazenamento sólido	Alta densidade volumétrica Reversibilidade	Dessorção de H ₂ em alta temperatura para metal, hidreto metálico e hidretos complexos; Necessidade de controle de temperatura durante o carregamento; Baixa densidade volumétrica no caso de materiais de carbono	Uso de aditivos, dopantes, catalisadores e reações metálicas
Amônia	Alta capacidade de armazenamento de H ₂ (17,8% em peso); Alta temperatura de autoignição (650°C)	Toxicidade; Necessidade de aplicação de níveis altos de energia	Armazenamento em sólidos como carbonato de amônio, ureia ou sais de aminas metálicas.

Fonte: (FAYE; SZPUNAR; EDUOK, 2022)

O hidrogênio comprimido ou molecular gerado tradicionalmente (por exemplo, por reforma a vapor de hidrocarbonetos ou gaseificação de carvão) pode ser adequado para a aplicação com grande demanda de energia, como aplicação em veículos (>50 kW). No entanto, estes métodos são inadequados para dispositivos portáteis (<100 W) devido à menor densidade volumétrica de energia dessas fontes de hidrogênio e deficiente espaço de armazenamento de pequenos dispositivos portáteis (ABDELHAMID, 2021). No entanto, hidretos químicos, incluindo metal-boro hidretos, borano de amônia, ácido fórmico, hidrato de hidrazina, e compostos aromáticos, oferecem sistemas de armazenamento sustentáveis de hidrogênio. Dentre essas fontes, o borohidreto de sódio (NaBH₄) é promissor para geração de hidrogênio via hidrólise (ABDELHAMID, 2021).

O borohidreto de sódio é um material muito estudado para geração e armazenamento de hidrogênio. Ele oferece vantagens práticas como alta capacidade gravimétrica de armazenamento de hidrogênio (10,8% em peso de hidrogênio), estabilidade química, não inflamabilidade à temperatura ambiente e capacidade de reciclagem do subproduto de sua hidrólise (KYTSYA et al., 2022). A hidrólise catalisada de NaBH₄ gera uma grande quantidade de hidrogênio por meio do seguinte processo (KYTSYA et al., 2022):



1.3.5 Nanocatalisadores para evolução de H₂ a partir de borohidreto de sódio

Recentes pesquisas sugerem como solução promissora às dificuldades de armazenamento e transporte de hidrogênio, a produção de hidrogênio através da hidrólise de hidretos inorgânicos, notavelmente o borano de amônia, borohidreto de lítio, borohidreto de sódio, e outros, por oferecerem praticidade, custos relativamente baixos e eficiência para os desafios energéticos e ambientais. No entanto, sendo, por exemplo, a hidrólise de NaBH₄ lenta a temperatura ambiente, podendo levar horas, pressupõe-se que seja uma limitação ao processo de evolução de hidrogênio, sendo necessário o uso de catalisadores apropriados para acelerar a cinética da reação de hidrólise (KARAMAN, 2022).

Os metais nobres como irídio, ródio, platina, rutênio e paládio são catalisadores que proporcionam alta eficiência na evolução do hidrogênio, no entanto, a sua utilização em larga escala pode ser considerada insustentável devido a obstáculos

como a disponibilidade limitada, o alto custo, a tendência de agregação e as fracas características de reutilização. Portanto, os pesquisadores concentram-se atualmente na busca de catalisadores alternativos livres de metais nobres, como ferro, níquel, cobalto, prata, cobre, e outros, e suas ligas para serem utilizados como catalisadores na produção de hidrogênio através da hidrólise do NaBH_4 (BALBAY; SELVÍTEPE; SAKA, 2021; KARAMAN, 2022).

O desempenho dos catalisadores metálicos é afetado negativamente pela agregação de nanopartículas metálicas, resultando na redução da área superficial e, conseqüentemente, diminuição da atividade catalítica. Para contornar este aspecto, pode-se melhorar a atividade catalítica dispersando-se as nanopartículas em um material de suporte adequado. Os materiais de suporte mais comuns são os óxidos metálicos, carvão ativado, espuma de níquel e minerais argilosos (SONG et al., 2018).

Por tanto, o biocarvão mostra desempenho em diversos âmbitos podendo responder na aplicação de produção de carvão ativado com excelentes propriedades e capacidade de deposição de metais para fins catalíticos. Para além destas, o biocarvão tem vantagens devido a sustentabilidade ambiental e por ser geralmente material de baixo custo.

CAPÍTULO II
BIOCARVÃO ATIVADO DE BAMBU (*BAMBUSA TULDOIDES*) E
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.1 Reagentes

Foram utilizados reagentes de padrão analítico. Sendo estes, hidróxido de sódio (NaOH) 97,0% (CAS 1310-72-3), ácido clorídrico (HCl) 37,0% (CAS 7647-01-0), sulfato de sódio (Na₂SO₄) 99,0% (CAS 7757-82-6), nitrato de sódio (NaNO₃) 99,5% da Merck, cloreto de sódio (NaCl) 99% (CAS 7647-14-5), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30,0% (CAS 7722-84-1), azul de metileno (AM, C₁₆H₁₈ClN₃S·2H₂O), fenolftaleína (C₂₀H₁₄O₄), alaranjado de metila (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) e cloreto de amônio (NH₄Cl) da Proquímicos, glicose (C₆H₁₂O₆), e dihidrogenofosfato de sódio (NaH₂PO₄) da Sigma-Aldrich. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura tipo 1 fornecidas pelo sistema de purificação Milli-Q ($\rho > 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

2.1.2 Marcha dos experimentos realizados

Os experimentos para preparação da amostra, carbonização, ativação e processos de adsorção do corante azul de metileno foram conduzidos como mostrado na figura 2.1.

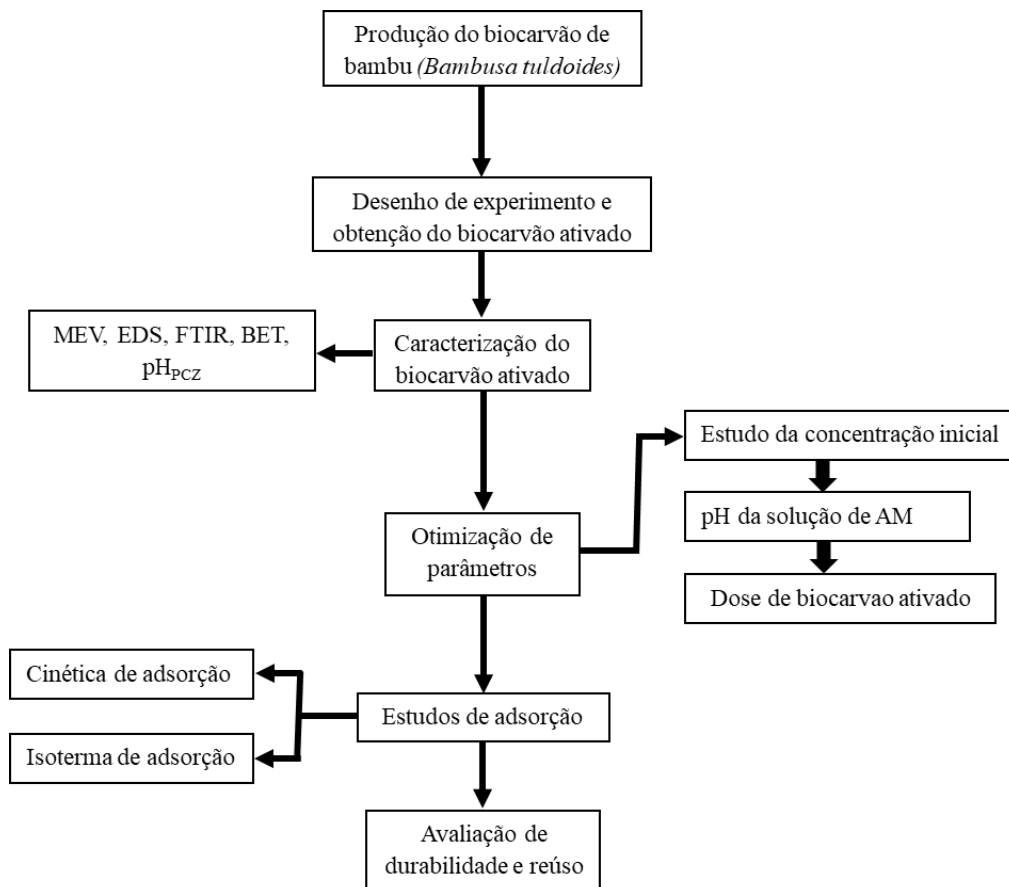


Figura 2. 1. Marcha dos experimentos realizados

2.1.3 Produção de biocarvão

Os biocarvões utilizados neste estudo foram produzidos a partir da biomassa de bambu da espécie *Bambusa tuldoides*, coletada na zona Rural de Viçosa, Estado de Minas Gerais, Brasil. A biomassa foi seccionada no comprimento médio de 1 metro, seca a temperatura ambiente até umidade, base seca de 25%, e submetida ao processo de carbonização, conforme procedido por descrito por Fauller 2022, a carbonização foi feita em um sistema de forno-fornalha (RIBEIRO et al., 2020), a temperatura final de 400 °C, utilizando duas taxas de aquecimento, de 11 e 16 °C/hora, correspondente a 26 e 35 horas de pirólise. Os biocarvões foram depois quarteados para obter uma amostra homogênea, triturados manualmente em um almofariz de alumínio para redução do tamanho das partículas à granulometria de 60 mesh e, posteriormente, triturados até pó em um almofariz de ágata e armazenados em frascos de polietileno. Os biocarvões foram denominados de BNA26 (biocarvão não-ativado obtido por 26 h) e BNA35 (biocarvão não-ativado obtido por 35 h), respectivamente.

2.1.4 Síntese do biocarvão ativado

A ativação química dos biocarvões foi realizada utilizando peróxido de hidrogênio como agente ativador. Biocarvões (de 26 e 35 horas de carbonização) foram submetidos a diferentes tratamentos, especificamente: concentrações do agente de ativação (1; 15,5 e 30% m/v); temperatura (30; 55 e 80 °C) e tempo de ativação (1; 2 e 3 horas), como descrito posteriormente na seção 2.1.5. Para isso, foram utilizados os procedimentos reportados por Zhang, et al. (ZHANG et al., 2021b) e Hung. Et al. (HUANG et al., 2016), com modificações. Assim, 500,0 mg de amostra do biocarvão não-ativado (BNA26 ou BNA35) foram misturados à 30 mL de solução de peróxido de hidrogênio mantidos sob aquecimento em uma chapa de aquecimento com leve agitação magnética. Em seguida, filtrou-se a vácuo a mistura, lavou-se com três porções de 100 mL de água ultrapura e secou-se o material obtido em estufa a 60 °C por 12 horas. Determinou-se o rendimento gravimétrico dos respectivos processos de ativação pela Eq. 2.1.

$$Y(\%) = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Eq. 2.1}$$

Onde, **Y (%)** é o rendimento gravimétrico percentual, **m_f** é a massa final (g) do biocarvão ativado e **m_i** a massa inicial (g) do biocarvão não-ativado utilizada.

2.1.5 Procedimento para adsorção de corante azul de metileno

Para realização dos ensaios de adsorção do corante azul de metileno, 20,0 mg de biocarvão ativado sintetizado por diferentes tratamentos (seção 2.1.3), foram misturados a 20 mL de solução de AM (25 mg·L⁻¹) por 24h sob agitação a 200 rpm, retiradas alíquotas de 3 mL, centrifugadas a 4000 rpm por 7 minutos e as concentrações lidas em um espectrofotômetro UV-vis à 665 nm de comprimento de onda. As percentagens de adsorção foram calculadas pela Eq. 2.2 e submetidas à análise por Delineamento Composto Central (DCC).

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq. 2.2}$$

Onde **R(%)** é a percentagem de AM removido da solução, **C₀** e **C_e** correspondem à concentração inicial e de equilíbrio de AM na solução (mg·L⁻¹).

2.1.6 Planejamento experimental (Análise multivariada) para otimização do processo de ativação do biocarvão de bambu

Análise multivariada foi aplicada para a obtenção das condições ótimas de síntese do biocarvão ativado. A temperatura e o tempo de carbonização são variáveis muito relevantes no controle das características físicas e químicas do biocarvão ativado, para além dos parâmetros do próprio processo de ativação química, incluindo tipo e concentração do agente ativador, temperatura de ativação e tempo de ativação. O Delineamento Composto Central (CCD, do inglês “Central Composite Design”), tem sido usado para planejamento de experimentos com vista a reduzir o número de experimentos, otimizar os parâmetros do processo e estudar o efeito de interação entre eles (SAKHIYA; KAUSHAL; VIJAY, 2023).

Neste estudo, incluiu-se no planejamento a temperatura de pirólise da biomassa para produção do biocarvão de bambu carbonizado por 26h (BNA26) e biocarvão de bambu carbonizado por 35h (BNA35), a concentração do agente ativador (peróxido de hidrogênio a 1; 15,5 e 30%), tempo de ativação (1; 2 e 3 horas) e temperatura de ativação (30; 55 e 80 °C). Após a ativação, as amostras dos biocarvões

ativados foram submetidas ao processo de adsorção do AM pelo procedimento descrito na seção 2.1.4, seguindo uma matriz de 40 experimentos dispostos de forma aleatória. Os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) para determinar quais fatores foram significativos ao nível de significância de 5%. A superfície de resposta foi avaliada a partir do modelo quadrático geral representado na Eq. 2.3, o qual foram substituídas as variáveis estudadas na Eq. 2.4. A condição que se mostrou ótima foi utilizada para o seguimento dos demais estudos.

$$\%Y = \beta_0 + \beta_1 X_{1u} + \beta_2 X_{2u} + \beta_3 X_{3u} + \beta_{1,1} X_{1u}^2 + \beta_{2,2} X_{2u}^2 + \beta_{3,3} X_{3u}^2 + \beta_{1,2} X_{1u} X_{2u} + \beta_{1,3} X_{1u} X_{3u} + \beta_{2,3} X_{2u} X_{3u} + \varepsilon_u \quad \text{Eq. 2.3}$$

$$\%Y = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 C + \beta_3 t + \beta_{1,1} T^2 + \beta_{2,2} C^2 + \beta_{3,3} t^2 + \beta_{1,2} TC + \beta_{1,3} Tt + \beta_{2,3} Ct + \varepsilon_u \quad \text{Eq. 2.4}$$

Onde: %Y é a percentagem de adsorção; X_{1u} , X_{2u} e X_{3u} são variáveis referentes aos fatores (Temperatura de ativação (T), concentração do agente ativador (C) e tempo de ativação (t)); β_0 é o coeficiente referente ao ponto de interseção; β_1 , β_2 e β_3 são coeficientes referentes aos efeitos lineares; β_{11} , β_{22} , β_{33} são coeficientes referentes aos efeitos quadráticos e $\beta_{1,2}$, $\beta_{1,3}$, $\beta_{2,3}$ são coeficientes referentes aos efeitos de interação dupla.

2.1.7 Caracterização dos materiais

2.1.7.1 Composição química imediata

A composição química imediata consistiu na determinação dos teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, em base seca. 2,0 g de amostra de 60 mesh de granulometria foi aplicada para a determinação da composição imediata e seguiu-se o procedimento segundo a norma ASTM D1762 84 (ASTM, 2021).

2.1.7.2 Análise da composição CHNS

O teor de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre, foram obtidos conforme norma EN 15104 (DIN, 2011). Para tanto, foi utilizado um analisador elementar (CHNS) de marca LECO, modelo TruSpec Micro, como reportado por Fortuna et al., (2022). O teor de oxigênio presente na amostra foi determinado pela diferença na base seca isenta de cinzas, Eq. 2.7.

$$O(\%) = 100\% - (\% C + \% N + \% H + \% S) - \% \text{Cinza} \quad \text{Eq. 2.7}$$

2.1.7.3 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio

A isoterma de adsorção de nitrogênio para BNA26 e BA26 foram obtidas segundo o procedimento de Ribeiro, (2021). 400 mg de pó do biocarvão foi utilizado, e analisado em um analisador de área superficial e tamanho de poros automatizado (modelo St 1 on NOVA 600 da Anton Paar). O cálculo da área da superfície foi feito pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller), baseado em dados de adsorção e dessorção de nitrogênio. O volume e diâmetro médios dos poros foram calculados pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda), aplicando o software Antoni parr Kaomi versão 1.01.

2.1.7.4 Tamanho de partículas e potencial zeta

Tamanho de partículas para os materiais BNA26 e BA26 foram determinados utilizando um analisador de partículas Antoni parr modelo Listesizer 500 (KEKES; KOLLIPOULOS; TZIA, 2021). Foi igualmente feita a análise de cargas superficiais para o material BA26 para comparação ao comportamento ao comportamento de adsorção quando submetido a solução de azul de metileno de diferentes pH.

2.1.7.5 Análise morfológica e composição elementar

Foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um equipamento JEOL-JSJ-6010LA, equipado com um detetor de Si-li (EDAX) para a realização da Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS), que permitiu determinar a composição elementar dos materiais BNA26 e BA26. As amostras foram suportadas em uma fina fita de carbono previamente fixa em um *stub* de latão e metalizadas com ouro antes da análise, em um metalizador Quorum Q150R S.

2.1.7.6 Determinação de grupos funcionais e tipos de ligações

A presença de grupos funcionais na superfície dos materiais BNA26 e BA26 foi determinada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), empregando-se um equipamento Varian Modelo 640 no modo de Refletância Total Atenuada (ATR) na faixa de número de onda de 4500 a 400 cm^{-1} (Ribeiro, 2021).

A Espectroscopia Raman foi aplicada para identificação do grau de desordem da estrutura cristalina do BNA26 e BA26. Para tanto, foi utilizado o equipamento de Espectroscopia RAMAN modelo inVia, aplicando a linha de laser de 514 nm.

2.1.8 Otimização dos parâmetros para adsorção do azul de metileno

O processo de otimização foi feito utilizando o material que mostrou melhor desempenho na adsorção de corante azul de metileno, e para o caso foi o a amostra BA26.

2.1.8.1 Análise de pH

A análise da influência do pH na adsorção do corante azul de metileno foi feita se adicionando 20 mg de biocarvão ativado e 20 mL de solução de AM $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em um Erlenmeyer de 50 mL, deixados sob agitação por 24 horas. Em seguida, uma alíquota de 3,0 mL da solução foi retirada, centrifugada a 4000 rpm por 7 minutos e lida no espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 665 nm. O experimento foi conduzido em duplicata e os resultados percentuais de adsorção de AM usando-se o BA26 calculados pela Eq. 2.2.

2.1.8.2 Estudo da influência da dose de biocarvão ativado

Em um frasco Erlenmeyer de 50 mL, foram adicionados 10, 15, 20, 25, 30, 35 ou 40 mg de biocarvão ativado (BA26) (correspondentes a doses de 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,75; 2,0 e 2,5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente) e 20 mL de solução de AM $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, deixados sob agitação por 24 horas. Uma alíquota de 3,0 mL das soluções foi retirada, centrifugada a 4000 rpm por 7 min e lida no espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 665 nm. O experimento foi conduzido em duplicata e os resultados percentuais de adsorção de AM usando-se o BA26 calculados pela Eq. 2.2.

2.1.9 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi usada para determinar o tempo de equilíbrio necessário para a remoção do corante AM da solução pelo BA26. Os experimentos foram realizados de acordo com os procedimentos utilizados por Freitas et al. (Freitas et al., 2021) e Zhang et al. (Zhang et al., 2021) adaptados. Para tanto, em um frasco Erlenmeyer de 125 mL, foram adicionados 80 mg de BA26 a 40 mL de solução de AM de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ com pH ajustado para 8, sendo a mistura mantida sob agitação a 200

rpm por 90 min. Alíquotas de 2 mL foram retiradas em intervalos predeterminados de tempo (especificamente: 1,0; 2,5; 5,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 75,0 e 90,0 min), centrifugadas a 4000 rpm e as concentrações medidas usando o espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 665 nm.

A quantidade de AM adsorvida no equilíbrio foi determinada conforme Equação 2.8 e o percentual de remoção pela Eq. 2.2:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Onde q_e é a quantidade de AM adsorvida por massa de BA26 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 e C_e correspondem à concentração inicial e no equilíbrio de AM na solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V representa o volume da solução de AM (L) e m corresponde à massa de BA26 adicionada.

Os dados experimentais obtidos foram ajustados a três modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem (PPO) (Eq. 2.9), pseudo-segunda ordem (Eq. 2.10) e difusão intrapartícula (Eq. 2.11) (KEKES; KOLLIPOULOS; TZIA, 2021).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. 2.9}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. 2.10}$$

$$q_t = K_{id} t^{0,5} + C \quad \text{Eq. 2.11}$$

onde q_t e q_e correspondem, respectivamente, à quantidade de AM adsorvida no tempo t e no equilíbrio, t (min) representa o tempo, k_1 (min^{-1}) representa a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) representa a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem e K_{id} constante de velocidade de difusão intrapartícula.

2.1.10 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção de BA26 foram obtidas de acordo com o procedimento adaptado reportado por Freitas et al., (2021). Assim, em tubos de ensaio de vidro foram misturados 20 mg de BA26 e 10 mL de soluções de AM de diferentes concentrações (5, 10, 20, 25, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200 e 300, 400 e 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), tampados com Parafilm® e mantidos em banho sob agitação moderada, por 2 horas

e 30 minutos. As amostras foram retiradas, centrifugadas a 4000 rpm e alíquotas de 300 μL retiradas para medidas das concentrações de equilíbrio em um espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 665 nm. Foram construídas quatro isotermas nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Os resultados foram ajustados para os modelos de Langmuir (Eq. 2.12), Freundlich (Eq. 2.13) e Sips (Eq. 2.14) (CHAN et al., 2012; DE FREITAS et al., 2021; KEKES; KOLLIPOULOS; TZIA, 2021).

$$q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad \text{Eq. 2.12}$$

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n_f} \quad \text{Eq. 2.13}$$

$$q_e = \frac{Q_m \times K \times C_e^n}{1 + K \times C_e^n} \quad \text{Eq. 2.14}$$

onde q_e é a quantidade de AM adsorvida em BA26 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e corresponde à concentração da solução de AM no equilíbrio, Q_m é a constante de Langmuir que representa à capacidade máxima cobertura da monocamada ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_L corresponde à constante de adsorção de Langmuir relacionada a energia de adsorção ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), K_F é a constante de Freundlich que indica a capacidade do adsorvente ($(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) $^{1/n}$) e n corresponde à constante experimental de Freundlich que representa a intensidade de adsorção.

2.1.11 Estudo de reúso do BA26

O estudo de reúso do BA26 foi feito aplicando as condições otimizadas de pH, concentração de AM e dose de BA26. Em um Erlenmeyer foram adicionados 160 mg biocarvão e 80 mL de AM $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A mistura foi mantida sob agitação a 200 rpm, por 2,5 horas a temperatura ambiente. Em seguida, uma alíquota de 3 mL foi retirada, centrifugada e lida no espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 665 nm. Para dessorção do AM, o BA26 foi filtrado, imerso em solventes como álcool etílico absoluto, solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou solução de ácido nítrico $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na proporção de $\frac{1}{4}$ do solvente em relação a quantidade de AM usada no processo de adsorção, divididos em duas parcelas e mantidos sob agitação por 1 hora e 15 min. Finalmente, o biocarvão ativado foi lavado com 5 porções de 20 mL de água

destilada, seco na estufa por 60°C *overnight*, deixado esfriar e reutilizado. O processo foi repetido até ao quinto ciclo de adsorção.

2.1.12 Análise da coexistência de substâncias na adsorção de AM em BA26

Foi analisada a capacidade de adsorção de AM em BA26 na presença de diferentes substâncias, sendo estas: cloretos, nitratos, glicose, fosfatos, nitrogênio amoniacal e sulfatos. Neste estudo, NaCl, NaSO₄, NaNO₃ ou NaH₂PO₄ foram utilizados para representar a presença de Cl⁻ (250 mg·L⁻¹), SO₄²⁻ (250 mg·L⁻¹), NO₃⁻ (10 mg·L⁻¹) e PO₄³⁻ (0,025 mg·L⁻¹), respectivamente, e glicose, NH₄Cl para representar Demanda química de oxigênio (DQO) (59,19 mg·L⁻¹) e nitrogênio amoniacal (NH₃-N) (1 mg·L⁻¹). As concentrações das substâncias coexistentes foram escolhidas com base nos padrões de qualidade segundo resolução do CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, 2005).

2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1 Escolha do material

Análise multivariada aplicando o delineamento composto central (DCC) foi usada para análise dos dados resultantes do processo de adsorção de azul de metileno em BA26 e BA35, para a escolha de melhores condições de tempo de carbonização da biomassa, concentração do agente ativador (peróxido de hidrogênio), temperatura e tempo de ativação. Os parâmetros temperatura de ativação e concentração do agente de ativação foram as que influenciaram significativamente no processo de ativação como pode ser visto na análise de variância apresentada na Tabela A2, nos anexos. A Figura 2.4 representa o gráfico de contorno de porcentagem de adsorção do corante AM versus concentração do agente de ativação e temperatura de ativação e se observou através desta que quanto maior foi a temperatura de ativação e concentração do agente ativador, maior foi a quantidade de AM adsorvida pelo biocarvão ativado.

Neste sentido, as condições escolhidas para estudos subsequentes foram as de temperatura de ativação de 80 °C e concentração do agente de ativação de 30 % que apresentaram rendimento percentual de adsorção acima de 80%. O material escolhido para prosseguir com os experimentos foi o BA26 por apresentar menor tempo de carbonização e, portanto, entendido como um biocarvão obtido de forma mais sustentável.

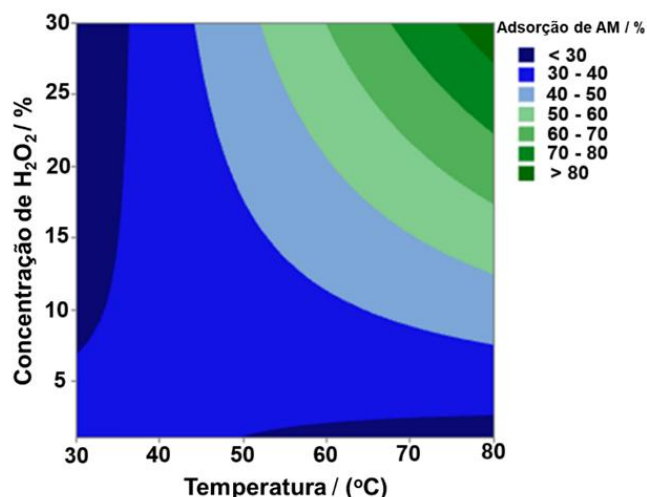


Figura 2.2. Gráfico de contorno de porcentagem de adsorção do corante AM versus concentração do agente de ativação (H_2O_2) e temperatura de ativação. Condições: 20 mg de biocarvão, 20 mL de AM $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 8, temperatura ambiente.

A porcentagem teórica de adsorção pode ser determinada a partir do modelo (equação de regressão em unidades não codificadas), apresentado na Eq. 2.15.%

$$(\%) \text{ Adsorção} = 37,06 - 0,155 T - 1,787 C + 0,04780 TC \quad \text{Eq. 2.15}$$

Apesar do tempo de ativação não influenciar significativamente na quantidade final de corante adsorvido no biocarvão ativado, constatou-se durante os experimentos que a cinética deste processo diferenciou entre os biocarvões. Assim, foi feito o estudo cinético inicial aplicando BA26 ativado por 1 h e 3 h, respectivamente. Pode-se observar na Figura 2.5 (a) que a cinética de adsorção para o BA26 ativado a um tempo de 1 hora foi lenta, tendo iniciado o alcance do equilíbrio em cerca de 360 minutos de contato entre o AM e o biocarvão, e atingindo o máximo de adsorção de 90,0% após cerca de 1440 minutos.

Notado este fato, para maior eficiência do processo, foi testada a cinética de adsorção de AM em BA26 obtido por 3 horas de ativação (Figura 2.5 (b)) utilizando as condições ótimas de temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$, concentração de agente ativador peróxido de hidrogênio de 30%, e verificou-se uma melhor cinética e taxa de adsorção, baixando assim o tempo de equilíbrio de adsorção para cerca de 30 minutos. Assim sendo, para estudos subsequentes, foi utilizado o BA26 ativado

nas condições de temperatura de 80 °C, concentração de peróxido de hidrogênio de 30% e tempo de ativação de 3 horas.

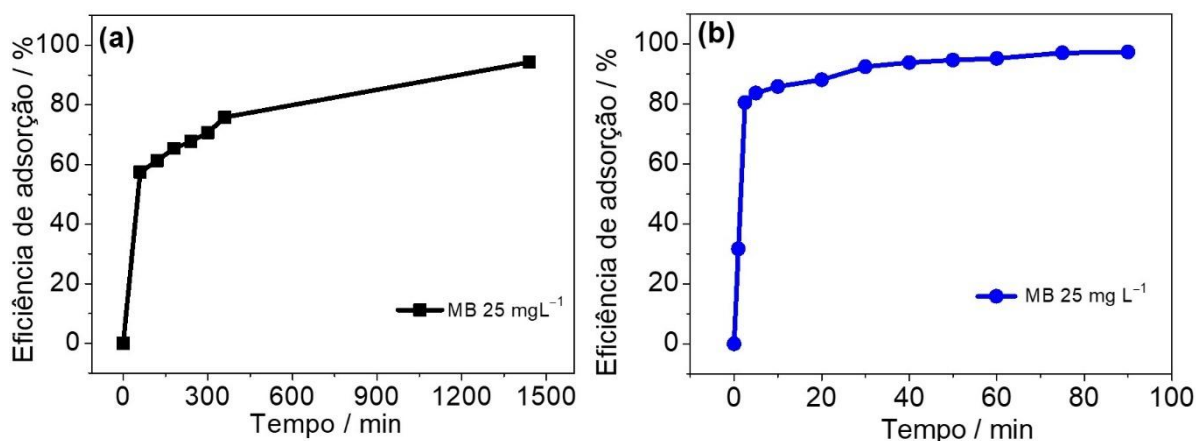


Figura 2.3. Estudo comparativo da cinética de adsorção de AM por biocarvões BA26 ativados em (a) 1 hora e (b) 3 horas. Condições: 20 mg de biocarvão, 20 mL de AM 25 mg·L⁻¹, pH 8, temperatura ambiente.

2.2.2 Caracterização do material

Pode-se observar pelos resultados da Tabela 2.1 que o BNA26 e BA26 apresentaram maior teor de carbono fixo comparativamente à biomassa de bambu que apresentou 18,42 %, devido a degradação térmica dos constituintes do bambu, principalmente os carboidratos (BEDIA et al., 2020).

Tabela 2.1. Composição química imediata para biomassa de bambu, BNA26 e BA26.

Material	Cinzas (%)	Carbono fixo (%)	Materiais voláteis (%)
Biomassa de Bambu	0,96	18,42	80,61
BNA26	5,36	75,24	14,72
BA26	3,55	75,69	20,28

Em relação à composição elementar dos materiais, observa-se que a biomassa de bambu apresentou menor teor percentual de carbono e maior teor de hidrogênio, oxigênio e enxofre na sua estrutura. Este fato pode ser justificado pelo maior teor de material volátil na biomassa de bambu. No entanto, verifica-se também que houve ligeira tendência de redução do teor de carbono no material BA26 (73,68 %) em relação ao BNA26 (77,62 %), que pode ser decorrente do aumento do número de

átomos de oxigênio presentes na estrutura do biocarvão, inseridos processo de ativação com o peróxido de hidrogênio (HUANG et al., 2016; ZHANG et al., 2021b).

Tabela 2.2. Composição química elementar (CHNS) para biomassa de bambu, BNA26 e BA26.

Material	Composição elementar (%)					Razão	
	C	H	O	N	S	O/C	H/C
Biomassa Bambu	34,37	4,31	57,78	0,17	2,41	1,68	0,12
BNA26	77,62	3,25	11,03	0,45	1,67	0,14	0,04
BA26	73,68	2,92	17,90	0,44	1,51	0,24	0,03

Após o processo de ativação do biocarvão de bambu, o rendimento médio obtido para o BA26 foi de 95,97 %. O rendimento gravimétrico médio dita a quantidade média de aproveitamento do material após sua submissão a um determinado processo.

A análise morfológica dos materiais BNA26 e BA26 foi conduzida por MEV e as imagens encontram-se nas Figuras 2.1 (a)-(b) e (c)-(d), respectivamente. As imagens de MEV indicam a formação de uma superfície irregular e porosa, o que pode favorecer o alcance de alta capacidade de adsorção. Os espectros de EDS permitiram avaliar a composição elementar dos dois materiais e estes podem ser conferidos nas Figuras 2.1 (e) e (f). Assim, detectou-se a presença dos elementos carbono, oxigênio e potássio no caso do material BNA26, sendo o potássio ausente no espectro do material BA26. A percentagem de carbono e oxigênio encontrados para o BNA26 (Tabela 2.3), foram de 77,94 e 17,50%, menores do que os encontrados em BA26 que foram de 79,04 e 20,96%. O aumento do teor percentual de carbono pode estar relacionado à lixiviação do potássio a partir do processo de ativação química do biocarvão com peróxido de hidrogênio. Por outro lado, o tratamento do biocarvão com peróxido de hidrogênio pode ter contribuído para a oxidação de alguns grupos presentes na superfície do biocarvão, originando novos grupos oxigenados e, conseqüentemente, aumentado do percentual relativo de oxigênio (HUANG et al., 2016).

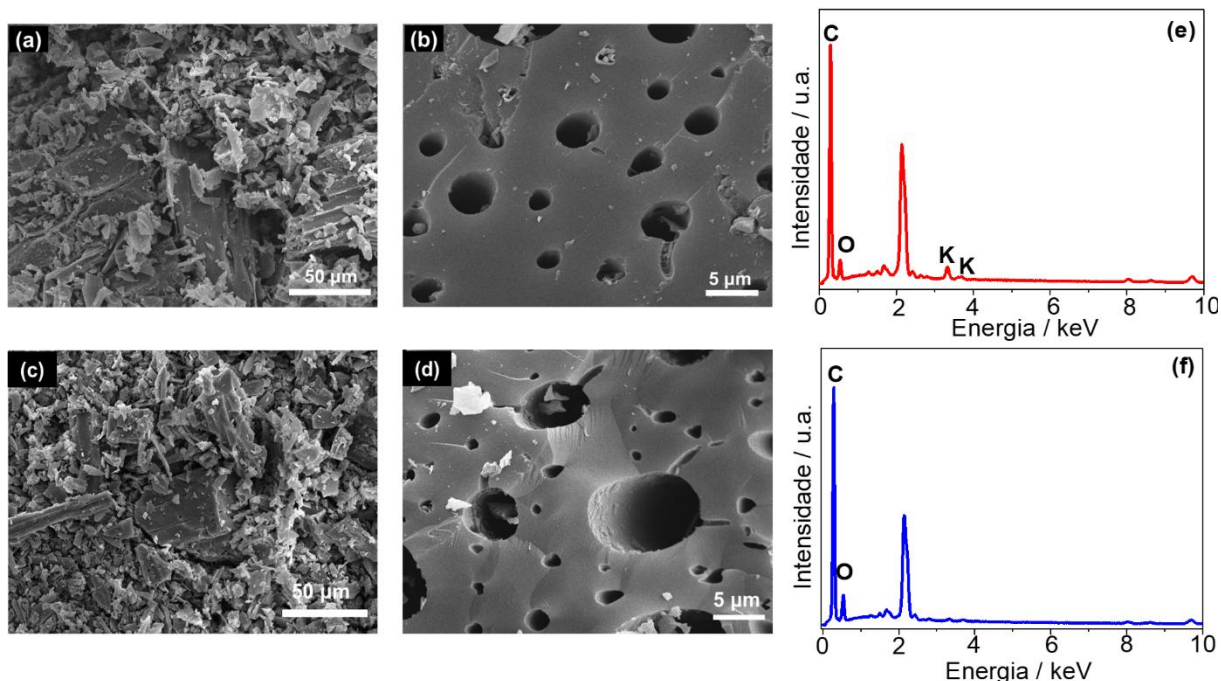


Figura 2.4. Imagens de MEV obtidas para (a) e (b) BNA26; (c) e (d) BA26 e espectros EDS registrados para (e) BNA6 e (f) BA26

Tabela 2.3. Resultados de análise elementar por EDS obtidos para BNA26 e BA26

Elemento	BNA26		BA26	
	w (%)	A (%)	w (%)	A (%)
Carbono	77,94	85,85	79,04	83,40
Oxigenio	17,50	12,48	20,96	16,60
Potássio	4,55	1,67	0	0

Legenda: w (%) percentagem em massa e A (%) percentagem atômica dos elementos dectados

O uso da espectroscopia Raman tem sido recorrente para avaliação da estrutura e propriedades de biocarvões obtidos por pirólise. Nestes estudos, incluem-se a investigação da grafitação ou não da estrutura do biocarvão, identificação dos tipos de ligação e o grau de desordem da estrutura cristalina de materiais carbonáceos (XU et al., 2020). Aqui foram analisadas amostras dos materiais BNA26 e BA26 e os espectros foram apresentados na Figura 2.2 (a), a partir dos quais pode-se notar a presença de dois picos característicos de biocarvões. O BNA apresentou a posição central da banda D em cerca de 1399 cm^{-1} e a banda G em 1583 cm^{-1} e, por sua vez, os pontos centrais das bandas D e G do BA26 foram em cerca de 1369 e 1604 cm^{-1} , respectivamente.

A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para o BA26 foi menor, ou seja, de 0,53 em comparação com o valor obtido para o BNA26 que foi de 0,74.

Assim, o biocarvão de bambu ativado apresentou maior intensidade da banda G em relação ao biocarvão não ativado, indicando maior presença de material gráfico no BNA26. Segundo Harnchana et al. (HARNCHANA et al., 2019), a banda G indica a presença de vibrações no plano de carbono sp^2 que são características a materiais gráficos e por sua vez, a banda D está ligada a presença de defeitos na estrutura gráfica.

Por tanto, foi verificado resultado contrário ao esperado, em que o valor da razão da intensidade da banda D e da banda G de BA26 devia ser maior do que o encontrado em BNA26, visto que o processo de ativação foi responsável na adição de heteroátomo (oxigênio) na superfície do biocarvão, este fato, foi relacionado a diferentes possíveis razões, de entre estes são exemplos a calibração do equipamento, homogeneização da amostra durante a introdução na lamina durante a análise.

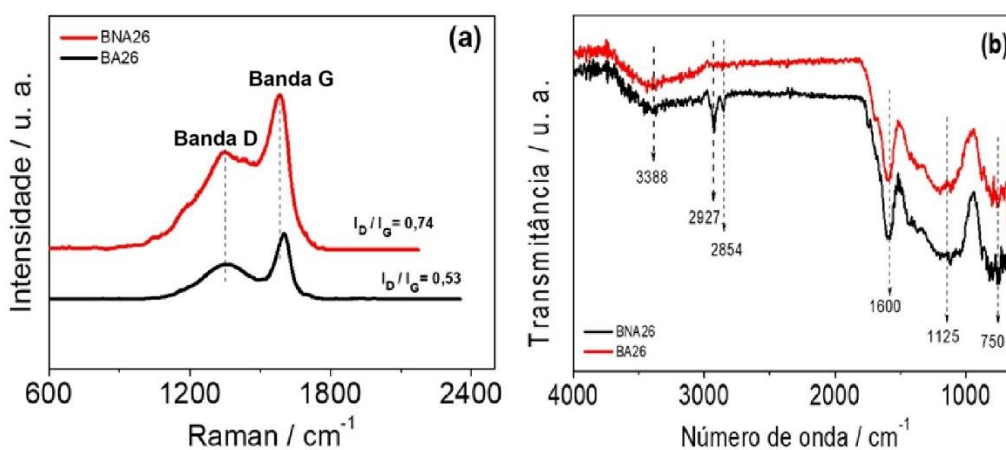


Figura 2.5. Espectros (a) Raman e (b) FTIR obtidos para BNA26 e BA26.

Os espectros FTIR dos materiais BNA26 e BA26 foram utilizados para identificar os grupos funcionais presentes na superfície dos biocarvões. Após a avaliação dos dois espectros apresentados na Figura 2.2 (b), notou-se a presença de vários grupos funcionais na superfície dos materiais, incluindo, alongamento -OH (3338 cm^{-1}) (ANGTHARARUK; PHASUK; TAKOLPUCKDEE, 2022; ZEGHIUD; MOUHAMADOU, 2023), ligação C=C de anéis aromáticos (1600 cm^{-1}) (ANGTHARARUK; PHASUK; TAKOLPUCKDEE, 2022; ROY et al., 2022; SILVA et al., 2023) e 1125 cm^{-1} , atribuída ao estiramento vibracional das ligações C=O e C-O (SILVA et al., 2023; VIGLAŠOVÁ et al., 2018).

Também, é possível também observar o aparecimento de bandas a 2918 e 2848 cm^{-1} no espectro do BNA26 que podem corresponder ao alongamento simétrico da ligação C-H alifático (ANGTHARARUK; PHASUK; TAKOLPUCKDEE, 2022), as quais não são observadas no espectro do BA26, provavelmente devido ao tratamento do biocarvão com o peróxido de hidrogênio que contribuiu para oxidação de alguns grupos alifáticos (HUANG et al., 2016). A banda próxima a 750 cm^{-1} referente à vibração no plano de C-H de composto aromático (VIGLAŠOVÁ et al., 2018) também foi verificada em ambos os espectros.

As isotermas de adsorção de nitrogênio para BNA26 e BA26 são apresentadas nas Figuras 2.3 (a) e (b) e nestas, pode se observar um comportamento semelhante, ambas com abertura entre a curva de adsorção e dessorção. Quando materiais carbonáceos são parcialmente carbonizados a baixas pressões, pode-se ter a geração de uma estrutura superficial com baixa porosidade, que culmina em baixa capacidade adsorptiva (DE FREITAS et al., 2021). A baixa capacidade adsorptiva pode ser devido a dilatação da estrutura porosa do carvão durante a carbonização incompleta, que permitindo o preenchimento irreversível na estrutura por diferentes substâncias moleculares nos poros que levam a interações irreversíveis entre o material adsorvente e o adsorvato (YE et al., 2019). No caso deste trabalho, o biocarvão ativado de bambu apresentou uma isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio atípico aos existentes na literatura para biocarvões, apresentando pressões altas do início do processo de adsorção.

A partir da Tabela 2.4 verifica-se que o maior valor de área superficial específica foi obtido para o BA26, registrando-se o valor 0,138 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto para o BNA26 uma área superficial específica de 0,075 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ foi verificada. O volume e tamanho médio de poros no BAN26 foram de 0,001 $\text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$ e 32,09 nm e de 0,002 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e 9,13 $\text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$ para o BA26, respectivamente. No entanto, o material BA26 apresentou uma isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio atípica dos modelos comumente apresentados. Valores baixos de volume de poros pode ser associada ao fato de o bambu apresentar substâncias com sílica que quando submetido a tratamento térmico na presença de metais produz silicatos que obstruem os poros, outro fator pode também ser a presença de quantidades significativas de cinzas que podem levar também a efeito de obstrução dos poros. A estrutura porosa tanto do BNA26 como do BA26 pode ser classificada segundo a classificação da IUPAC como mesoporosa

porque apresentaram diâmetro de poros no intervalo entre 2-50 nm (TONG et al., 2022).

Tabela 2.4. Resultados de caracterização da área superficial específica BET de BNA26 e BA26.

Material	Tamanho de partícula (nm)	Área de Superfície ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tamanho médio de poros (nm)
BNA26	156,68	0,075	0,001	32,09
BA26		0,138	0,002	9,13

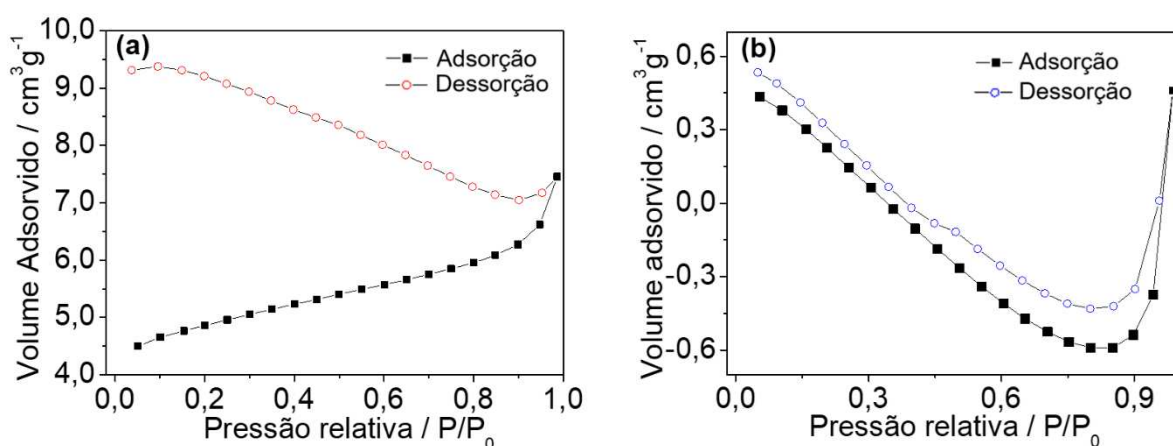


Figura 2.6. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas para (a) BNA26 e (b) BA26.

2.2.3 Estudos de adsorção

2.2.3.1 Influência da concentração inicial

Um primeiro estudo foi desenvolvido para escolha da concentração inicial de AM a ser usada nos experimentos de adsorção. Pode-se observar na Figura 2.6, que a taxa de adsorção do AM tanto pelo BNA26 como pelo BA26, diminuiu com o aumento da concentração do corante AM. Quando a concentração inicial é alta, as moléculas se depositam na superfície do adsorvente e logo necessitam de um rearranjo para que a superfície possa receber mais moléculas, o que significa uma maior competição por sítios ativos. Além da competição, podem ocorrer interações entre as moléculas de AM na solução com formação de aglomerados, diminuindo a mobilidade em direção à superfície do adsorvente (ALMEIDA; MACHADO; DEBACHER, 2004). Nas diferentes concentrações avaliadas, o BA26 apresentou melhor desempenho na remoção do corante AM da solução. A concentração inicial de

25 mg L⁻¹ foi escolhida nos estudos seguintes por se mostrar promissora a melhores resultados após o processo de otimização.

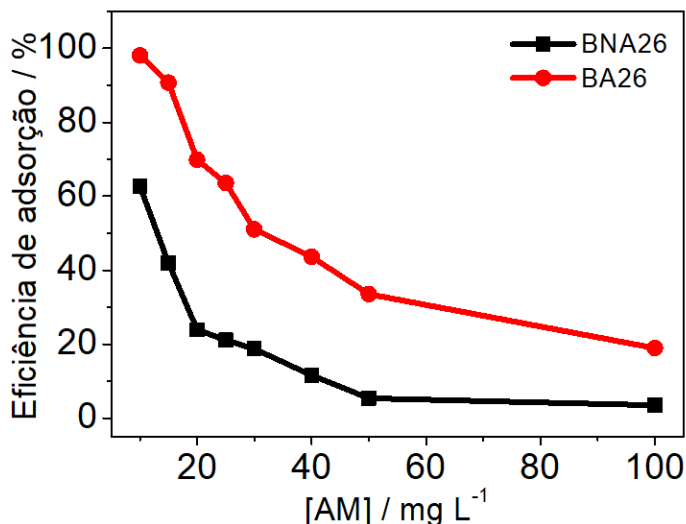


Figura 2.7. Estudo inicial de adsorção de AM em biocarvões BNA26 e BA26. Condições: 20 mg de biocarvão; concentrações de AM (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 100 mg L⁻¹), pH = 7 e temperatura ambiente.

2.2.3.2 Estudo da influência do pH e da dose de biocarvão

A influência do pH da solução na adsorção de AM em BA26 foi analisada a partir dos resultados apresentados na Figura 2.7 (a), sendo observado que a eficiência de adsorção do AM em BA26 aumentou quando elevou-se o pH da solução.

O percentual de adsorção baixo em meio ácido pode estar associado com a protonação do corante e a presença de excesso de íons H⁺ competindo com os cátions do corante pelos sítios ativos numa fase em que o material adsorvente (BA26) torna-se menos negativo ou positivo como mostrado no gráfico da Figura 2.7 (b). Em valores de pH acima de 7,0 o azul de metileno encontra-se desprotonado (pK_a = 5,60), mas ainda assim apresenta cargas positivas por se tratar de uma espécie catiônica (FOO; HAMEED, 2012). Assim, à medida que se aumentou o pH da solução de AM, a eficiência de adsorção também aumentou, justificando-se também pelo fato de a superfície do biocarvão apresentar-se mais negativamente carregada, isto é, com mais sítios ativos disponíveis.

Assim sendo, escolheu-se seguir os experimentos utilizando o pH = 8,0, pois além de apresentar boa eficiência, pretendeu-se trabalhar sob uma condição de pH próxima aquela dos ambientes aquosos de interesse.

O estudo da influência da dose de biocarvão na adsorção do AM foi realizado sob as condições de $\text{pH} = 8$ e 20 mL de $\text{AM } \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a temperatura ambiente. Diferentes doses do BA26 foram estudadas (variando de $0,25$ a $2,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), e observou-se que o aumento da dose de biocarvão levou diretamente ao aumento do percentual de adsorção como esperado. Os maiores percentuais de adsorção foram observados para as doses de $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ com $92,11\%$ (m/m) e $2,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ que apresentou uma taxa de $97,5\%$. Objetivando-se garantir uma economia de material, foi escolhida a dose de $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para conduzir os ensaios subsequentes.

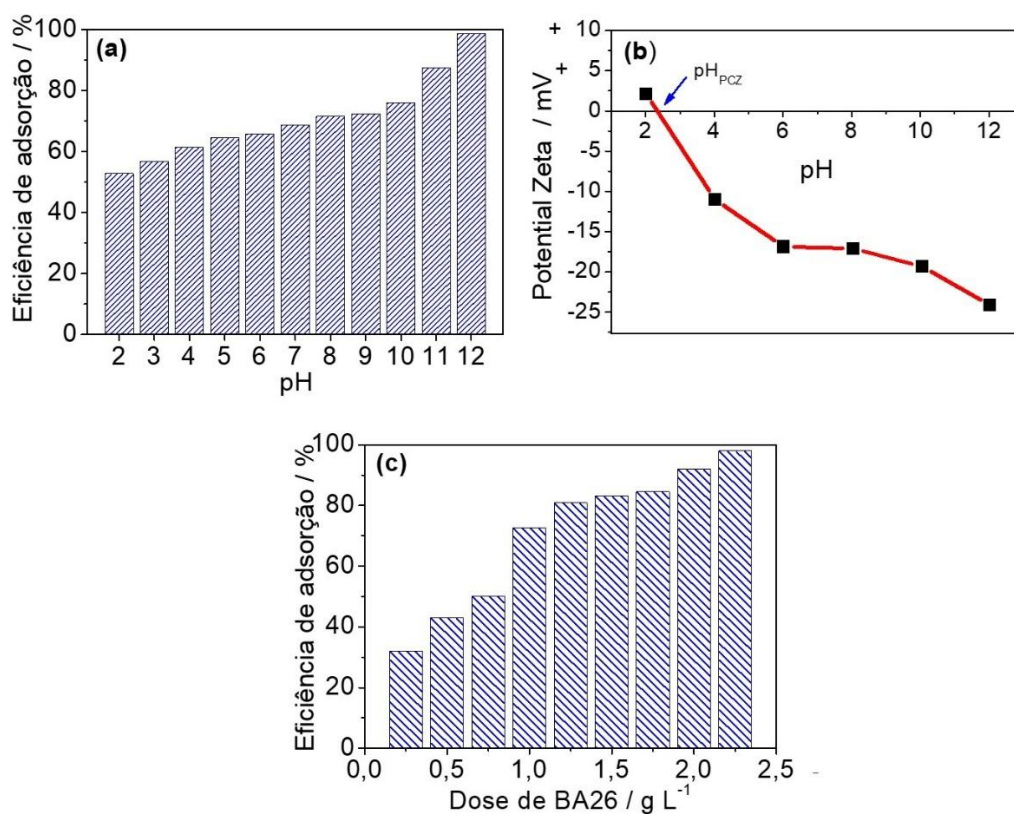


Figura 2.8. Estudo de influência de: **(a)** pH da solução de AM. Condições: 20 mg de biocarvão, concentração de AM de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e temperatura ambiente, **(b)** Potencial zeta do BA26 e **(c)** doses de BA26 na adsorção de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AM, $\text{pH} = 8$ a temperatura ambiente.

2.2.3.3 Estudo de cinética de adsorção

A cinética de adsorção utilizando diferentes concentrações da solução de AM foi estudada e os resultados encontram-se apresentados na Figura 2.8. Neste estudo, observou-se que o aumento da concentração da solução de azul de metileno não alterou visivelmente o tempo de equilíbrio de adsorção, mas sim a taxa de adsorção do AM. Assim, quando foi aumentada a concentração do AM de $25,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para 100

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, a eficiência de adsorção baixou de cerca de 93,80% para 57,66%, ou seja, houve uma diminuição de 36,14% de AM adsorvido da solução. Segundo Oliveira et al. (OLIVEIRA et al. 2018), a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença de concentração de saturação e ao número de sítios ativos do adsorvato. Ou seja, quando a concentração do adsorvato na solução é aumentada, menor será a disponibilidade dos sítios ativos devido à rápida saturação e conseqüente diminuição da taxa de adsorção do adsorvato no adsorvente.

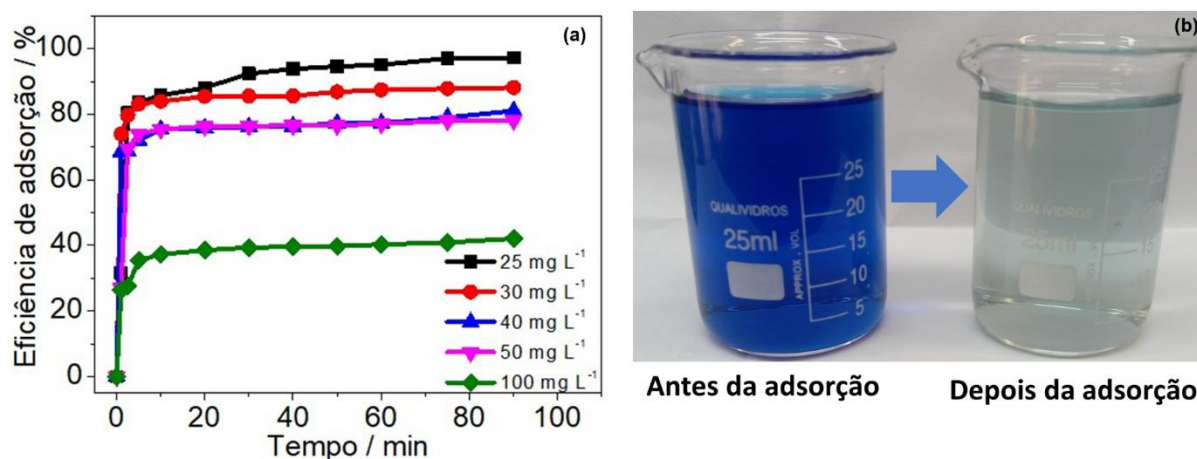


Figura 2.9. (a) Cinética de adsorção a diferentes concentrações de AM e (b) Fotografia de antes de depois de adsorção do corante AM em BA26. Condições: pH = 8, dose de biocarvão ativado $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e temperatura ambiente.

Foram ajustados os modelos cinéticos linearizados de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para determinação da taxa de adsorção e o entendimento do mecanismo de adsorção, aplicando-se as Eqs. (2.9)-(2.11) e os resultados estão apresentados na Tabela 2.5 e Figuras (A2-A4). Pode-se observar que valores de q_{ex} (quantidade adsorvida de AM em BA26) e K (constante de velocidade) tanto no modelo pseudo-primeira ordem como da pseudo-segunda ordem, aumentaram com o aumento da concentração das soluções de AM.

No entanto, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou valores maiores de q_{ex} que variaram entre $12,11\text{-}28,88 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, quando comparado ao modelo de pseudo-primeira ordem que apresentou valores de q_{ex} entre $1,68\text{-}2,04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. O mesmo fato foi verificado quanto ao valor da constante cinética que foi maior para o modelo de pseudo-segunda ordem com valores variando entre $0,162\text{-}0,138 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}$. Os valores de q_{ex} no modelo de pseudo-segunda ordem foram os que ficaram mais próximos aos valores de q_{cal} que estão no intervalo de $12,09\text{-}28,96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ em toda a

faixa de concentração estudada, sugerindo-se que os dados obtidos no processo de adsorção ajustam-se melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, (MIRANDA et al., 2014). A adequação ao modelo de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de AM em BA26 e a constante cinética k_2 na mesma ordem de grandeza foram encontrados em alguns estudos disponíveis na literatura (BAKARA et al., 2024; LIU et al., 2023; SUHAIMI et al., 2022).

O modelo de pseudo-segunda ordem pressupõe que a etapa de adsorção seja controlada por quimiossorção (LIU et al., 2023; SUHAIMI et al., 2022). A quimiossorção origina-se de forças de valência entre o adsorvato e o adsorvente por troca ou compartilhamento de elétrons. Portanto, quimiossorção é a etapa determinante da taxa de adsorção do AM, limitando a participação induzida da transferência de massa na solução (LIU et al., 2023).

A difusão intrapartícula no processo de adsorção de AM (nas quatro concentrações) em BA26 também foi analisada. O processo de difusão intrapartícula apresenta dois estágios sendo: (i) adsorção rápida e externa na superfície do adsorvente e (ii) estágio de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a diminuir por causa da baixa concentração de adsorvato na solução e pela pouca disponibilidade de sítios ativos (CHEN; WU; CHONG, 2003). O coeficiente de correlação (R^2) apresentou uma tendência decrescente na medida em que foi aumentada a concentração de $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ tanto na etapa rápida como na etapa lenta. A primeira etapa da difusão intrapartícula apresentou valores maiores de K_{id} justificando o fato de ser a mais rápida que a segunda que foi lenta. Pode-se observar a partir dos valores de C na Tabela 2.5, que o gráfico não cruzou o intercepto no ponto $Y = 0$ (ou seja, $Y \neq 0$), o que indica que apesar de ocorrer, a difusão intrapartícula não foi a etapa limitante da taxa de adsorção do AM em BA26 (SUHAIMI et al., 2022).

Tabela 2.5. Parâmetros cinéticos de adsorção de AM em BNA26. Condições: pH = 8, dose de 2 g·L⁻¹ e temperatura ambiente.

Modelo cinético e parâmetros				
Pseudo-primeira ordem				
	q_{cal}	q_{ex}	K₁	R²
25 mg·L ⁻¹	12,09	1,68	-0,0014	0,840
30 mg·L ⁻¹	13,04	1,37	-0,0013	0,638
50 mg·L ⁻¹	19,30	1,39	-0,0014	0,594
100 mg·L ⁻¹	28,96	2,04	-0,0015	0,734
Pseudo-segunda ordem				
	q_{cal}	q_{ex}	K₂	R²
25 mg·L ⁻¹	12,09	12,11	0,162	0,999
30 mg·L ⁻¹	13,04	12,92	0,356	0,999
50 mg·L ⁻¹	19,30	19,51	0,077	0,999
100 mg·L ⁻¹	28,96	28,88	0,138	0,999
Difusão intra-partícula				
Etapa rápida				
	---	K_{id}	C	R²
25 mg·L ⁻¹	---	0,971	-0,013	0,999
30 mg·L ⁻¹	---	1,113	-0,828	0,820
50 mg·L ⁻¹	---	1,556	-1,020	0,801
100 mg·L ⁻¹	---	2,739	-14,94	0,464
Etapa lenta				
	---	K_{id}	C	R²
25 mg·L ⁻¹	---	0,030	10,59	0,975
30 mg·L ⁻¹	---	0,159	11,15	0,782
50 mg·L ⁻¹	---	0,035	17,70	0,585
100 mg·L ⁻¹	---	0,022	26,11	0,951

Legenda: q_{cal}: quantidade teórica de adsorvato adsorvida; q_{ex}: quantidade experimental de adsorvato adsorvida; K₁, K₂ e K_{id}: representam as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula, respectivamente; R²: coeficiente de correlação linear e C: intercepto.

2.2.3.4 Isoterma de adsorção

O comportamento de um processo de adsorção pode ser avaliado a partir das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do corante em solução no equilíbrio a temperatura ambiente. Este estudo, fornece informações fundamentais para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes em adsorver um determinado adsorvato, sendo possível, desta forma, obter uma estimativa da quantidade máxima a ser adsorvida (OLIVEIRA; COELHO; MELO, 2018). Neste estudo, isotermas para quatro diferentes temperaturas (25°C; 35 °C; 45 °C e 55 °C) foram construídas e apresentadas na Figura 2.9 (a). Foi observada uma relação direta

entre a temperatura e a quantidade de AM adsorvido em BA26 e, portanto, quando a temperatura foi aumentada de 25 °C para 55 °C, a capacidade de adsorção de AM em BA26 também foi aumentada.

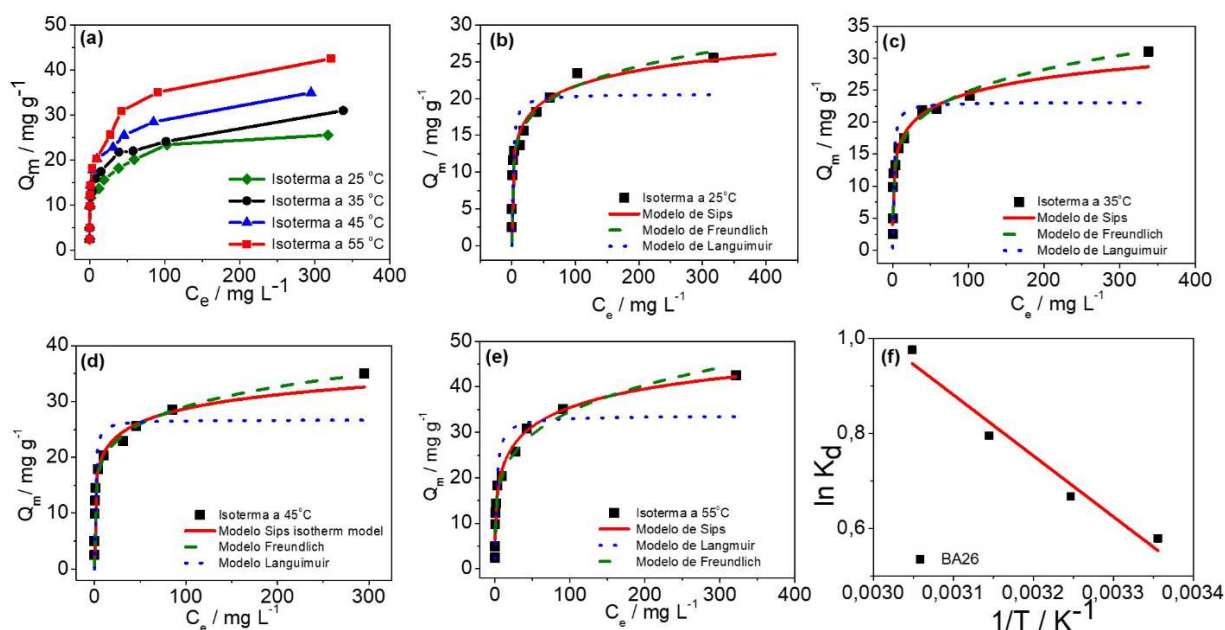


Figura 2.10. (a) Isotherma de adsorção de AM em biocarvão ativado; (b), (c), (d), (e) modelos Langmuir, Freundlich e Sips para 25°C, 35°C, 45°C e 55°C, respectivamente, e (f) gráfico de $\ln K_d$ vs. $1/T$ para obtenção de parâmetros termodinâmicos.

Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips foram aplicados para avaliar o mecanismo durante o processo de adsorção usando o biocarvão ativado de bambu em diferentes temperaturas e os gráficos mostrados nas Figuras 2.9 (b) - (e). O modelo de Langmuir assume a adsorção em monocamada numa superfície contendo um número finito de sítios ativos e envolve a quimiossorção. O modelo de Freundlich assume energias superficiais heterogêneas, e que os sítios de ligação não são equivalentes (GAO et al., 2024; ZHAO et al., 2008). O modelo de Sips, é um modelo que combina isotermas de Langmuir e de Freundlich, criado para contornar o problema de aumento contínuo na quantidade adsorvida, conforme ocorre o aumento da concentração, observado na isoterma de Freundlich. Em baixas concentrações de adsorvato, a equação se reduz ao modelo de Freundlich e, por outro lado, em altas concentrações prevê uma capacidade de adsorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir (FEBRIANTO et al., 2009; KALDERIS et al., 2023). Os valores de R_L na isoterma de Langmuir foram calculados usando a Eq. 2.15.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L \times C_0} \quad \text{Eq. 2.15}$$

No processo de adsorção, a isoterma de Langmuir é descrita como desfavorável quando $R_L < 0$, favorável se $0 < R_L < 1$, irreversível se $R_L = 0$ e linear se $R_L = 1$ (SUPEE; ZAINI, 2024). Assim, como valores neste estudo variaram entre 0,032 e 0,062, verifica-se que a isoterma foi favorável ao processo de adsorção. Entretanto, pode se observar que houve melhor correlação entre os dados experimentais e os modelos de Freundlich e Sips, com valores de R^2 variando entre 0,943-0,988 e 0,967-0,974, respectivamente.

Com isso, sugere-se que o mecanismo de adsorção seja originado por combinação de fatores sendo a fisissorção o processo mais significativo. Por outro lado, pode-se também a partir dos dados das constantes da Tabela 2.6, observar que a constante K_F que representa a capacidade de adsorção do adsorvente para o modelo de Freundlich tem o valor aumentado à medida em que a temperatura foi elevada de 25 °C para 55 °C, ou seja, a capacidade de adsorção foi maior quanto maior foi a temperatura. Esta observação pode ser comprovada com os resultados de $q_{\text{máx}}$ obtidos a partir do modelo de Sips que aumentou de 44,59 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para 86,75 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de AM adsorvidos em BA26.

Tabela 2.6. Constantes de adsorção segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a remoção de AM utilizando biocarvão ativado de bambu. Condições ativação do biocarvão (T = 80°C, C (H₂O₂) = 30%, t = 3 horas); pH=8, concentração de AM de 25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e dose de biocarvão ativado se 2,0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Constantes	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Langmuir				
Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	20,65	23,14	26,73	33,65
K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0,595	0,809	1,197	0,477
R_L	0,062	0,047	0,032	0,077
R^2	0,767	0,753	0,800	0,837
Freundlich				
K_F ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	9,761	10,59	12,31	12,29
n	0,173	0,185	0,212	4,459
R^2	0,966	0,977	0,943	0,952
Sips				
Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	44,59	48,74	55,37	66,34
K ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0,265	0,273	0,241	0,215
n	0,277	0,284	0,383	0,363
R^2	0,970	0,974	0,967	0,971

Legenda: Q_m : quantidade máxima de adsorvato adsorvida, K_L , K_F e K : correspondem a constante de adsorção de Langmuir relacionada a energia de adsorção, constante

de adsorção de Freundlich que indica a capacidade do adsorvente $((\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}) (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{1/n})$, R_L e R^2 .

A temperatura é um dos parâmetros importantes que geralmente, influência de forma positiva ou negativa no processo de adsorção. Neste trabalho, foram analisadas as isotermas de adsorção de AM em BA26 à diferentes temperaturas no intervalo de 25°C a 55°C, utilizando uma dose de adsorvente de 2,0 g·L⁻¹, solução de azul de metileno 25 mg·L⁻¹ e pH = 8. Como foi mostrado na Figura 2.9 (a), a capacidade de adsorção para BA26 aumentou à medida que a temperatura aumentou, indicando que o processo de adsorção foi endotérmico. O ΔG foi calculado seguindo a Eq. 2.16 (HE et al., 2022).

$$\Delta G = - R T \ln (K_d) \quad \text{Eq. 2.16}$$

Onde ΔG é a variação de energia livre de Gibbs, T é a temperatura (K), R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹) e K_d é a constante de equilíbrio calculada por Q_e/C_e . Os parâmetros ΔH (variação de Entalpia) e ΔS (variação de entropia) foram determinadas utilizando a Eq. 2.17 (HE et al., 2022), e o gráfico de $\ln K_d$ em função a $1/T$ encontram-se mostrado na Figura 2.9 (f).

$$\ln K_d = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Eq. 2.17}$$

A partir da Tabela 2.7, observa-se que todos os valores de ΔG foram negativos, mostrando que o processo de adsorção foi espontâneo. Geralmente, a energia de adsorção física é de 0 a -20 kJ·mol⁻¹, enquanto a de adsorção química é de -80 a -400 kJ·mol⁻¹ (LIU et al., 2023). Assim, os valores de ΔG encontrados neste trabalho que variaram de -1,42 a -2.38 kJ mol⁻¹, indicando que o mecanismo de adsorção pode ser considerado como predominado pela adsorção física. Por outro lado, o ΔH foi positivo, indicando que a adsorção foi dada por um mecanismo endotérmico. Também, valores de ΔH inferiores a 25 kJ mol⁻¹, comprovam ainda que o processo de adsorção de AM foi por adsorção física (LIU et al., 2023). Enquanto que um ΔS positivo indica um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução durante a adsorção (BAKARA et al., 2024).

Tabela 2.7. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de AM em biocarvão ativado de bambu.

T (°C)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (kJ·mol ⁻¹)	R ²
25	-1,42	8,65	32,17	0,949
35	-1,44			
45	-2,06			
55	-2,38			

Legenda: T (°C) – temperatura em graus celcius, ΔG° - variação de energia livre de Gibbs, ΔH° - variação da entalpia, ΔS° - variação de entropia e R² – coeficiente de determinação.

A Tabela 2.8, mostra resultados de alguns estudos utilizando biocarvão ativado de bambu para adsorção de corante azul de metileno. Comparativamente aos resultados encontrados neste trabalho, a quantidade máxima de AM adsorvida pelo BA26 é equiparada à obtida por Ge et al. (GE et al., 2023), que observaram 67,46 mg g⁻¹, em seu estudo utilizando KOH como agente de ativação e, estando os outros estudos com valores relativamente acima. A semelhança dos estudos apresentados na tabela, o processo foi endotérmico ($\Delta H > 0$) e espontâneo visto que apresenta $\Delta G < 0$. No entanto, o biocarvão ativado produzido neste trabalho, apresenta vantagem porque utiliza agente ativador (H₂O₂) não agressivo ao ambiente, pois decompõe-se em água e oxigênio. Tem a vantagem também pelo fato de a temperatura de ativação ser baixa (80°C) garantindo a economia do processo.

Tabela 2.8. Comparação dos resultados obtidos para adsorção de azul de metileno com biocarvão de bambu ativado com H₂O₂ com aqueles de alguns trabalhos encontrados na literatura

Adsorvente	Ativador	Q _m (mg·g ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
Biocarvão de bambu (<i>Phyllostachys edulis</i>)	NaOH	220,2	-3,75	0,33	1,17	(LIU et al., 2023)
Biocarvão de bambu	KOH	305,3	---	---	---	(JAWAD; ABDULHAM EED, 2020)
Hidrocarvão de bambu	H ₃ PO ₄	558,0	---	---	---	(SUPEE; ZAINI, 2024)
Biocarvão de bambu	KOH	83,3	-9,41	77,81	269,9	(BAKARA et al., 2024)
Biocarvão de bambu	KOH	67,46	-6,67	3,88	35,78	(GE et al., 2023)
Biocarvão de bambu (<i>Bambusa tuldooides</i>)	H ₂ O ₂	66,34	-2,38	8,65	32,17	Este trabalho

Legenda: Q_m - Quantidade máxima de AM adsorvida em BA26, ΔG°- variação de energia livre de Gibbs, ΔH°- variação da entalpia e ΔS° - variação de entropia.

2.2.3.5 Estudo de reúso e interferentes

Águas naturais apresentam-se como matrizes de amostra complexas. Constituintes orgânicos (DQO), nitrogênio amoniacal (NH₃-N) e diversos eletrólitos são predominantes em águas naturais, que podem dificultar a adsorção do corante azul de metileno. Neste estudo, NaCl, NaSO₄, NaNO₃ e NaH₂PO₄ foram utilizados para avaliar o efeito da presença de Cl⁻ (250 mg·L⁻¹), SO₄²⁻ (250 mg·L⁻¹), NO₃⁻ (10 mg·L⁻¹) e PO₄³⁻ (0,025 mg·L⁻¹), respectivamente, e glicose, NH₄Cl para DQO (59,19 mg·L⁻¹) e nitrogênio amoniacal (NH₃-N) (1 mg·L⁻¹). Assim, foi possível estudar a influência de substâncias coexistentes na remoção de AM de amostras de água.

A concentração das substâncias foi assumida mediante os limites máximos de substâncias permitidas em água doce, conferindo os respectivos padrões de qualidade segundo resolução do CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, 2005). Pode-se observar a partir da Figura 2.10 (a) que a coexistência das diferentes substâncias, não interferiu substancialmente na adsorção

do AM. A percentagem de adsorção mais baixa foi observada na presença de glicose, representado DQO, que foi de 93,08%, por tanto, cerca de 6% menor comparativamente ao obtido para a solução controle de AM sem adição de nenhuma outra substância.

A Figura 2.10 (b) mostra o gráfico da análise de reuso utilizando três tipos de tratamento para dessorção do AM do biocarvão ativado, no qual pode se observar que o sódio hidróxido apresentou melhor eficiência mantendo cerca de 80% de eficiência de remoção de AM até o quinto ciclo.

A menor eficiência foi registrada para o tratamento que utilizou ácido nítrico que ao final do quinto ciclo apresentou uma eficiência de apenas 9,41 %, que pode ser explicado pela presença de excesso de íons H^+ e mais ácido, que teriam protonado os sítios ativos do adsorvente concorrendo com o adsorvado AM (FOO; HAMEED, 2012). O tratamento do biocarvão com NaOH neste estudo, mostrou melhor capacidade de regeneração se comparado ao resultado obtido por Ge et al. (GE et al., 2023) que utilizaram solução HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para a regeneração do biocarvão registrando uma eficiência de 70,63% após quatro ciclos de reuso. Portanto, o biocarvão de bambu ativado sintetizado neste estudo apresenta uma alta capacidade de reutilização, contribuindo com mais uma vantagem em termos de sustentabilidade ambiental.

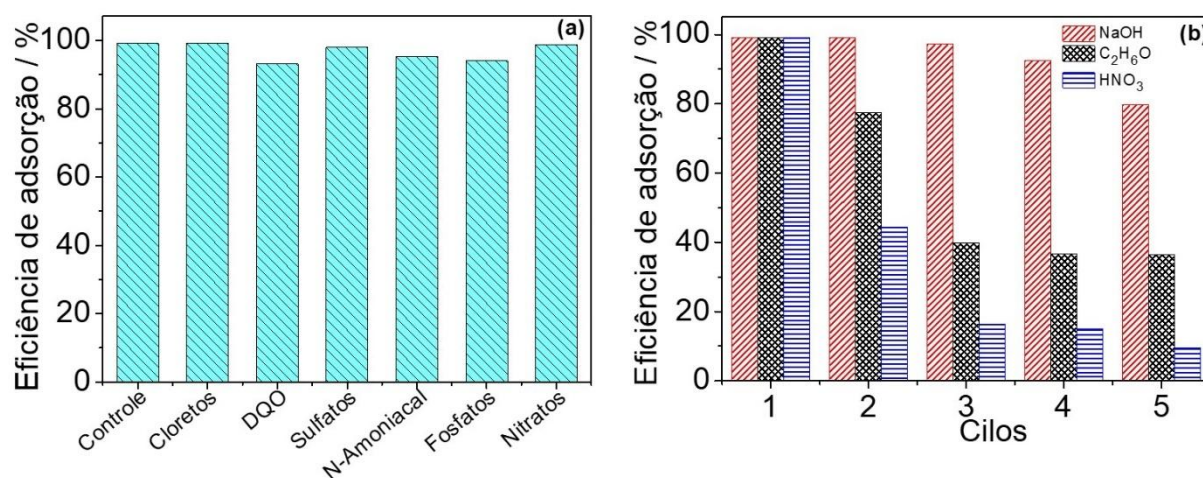


Figura 2.11. Estudo (a) da influência de deferentes interferentes na adsorção de AM em BA26 e (b) do reuso de BA26. Condições: Dose de BA26 de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Concentração de AM de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3 CONCLUSÃO PARCIAL

O biocarvão de bambu ativado foi preparado usando o peróxido de hidrogênio como agente ativador e planejamento de experimentos. O biocarvão carbonizado por 26 horas, foi escolhido para os estudos de adsorção sob condições de ativação ótimas de temperatura, tempo de ativação e concentração de H_2O_2 de 80 °C, 3 horas e 30%, respectivamente, e condições para adsorção de pH = 8, dose de biocarvão de 2 g·L⁻¹. A concentração de azul de metileno utilizada foi de 25 mg·L⁻¹. Os modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem de isotermas de Freundlich e Sips foram os que melhor se ajustaram aos dados, portanto, um mecanismo de adsorção heterogêneo e fisissorção foi proposta para a adsorção do AM no biocarvão de bambu ativado produzido neste trabalho. A quantidade máxima adsorvida segundo modelo de Sips foi de 66,34 mg g⁻¹ e o processo de adsorção apresentou $\Delta H > 0$, indicando que o mecanismo de adsorção seguiu uma reação endotérmica. O biocarvão apresentou uma alta capacidade de reuso podendo adsorver até cerca de 80% do corante AM durante o quinto ciclo de reutilização e também não apresentou perdas de eficiência de adsorção na presença de diferentes substâncias coexistentes na solução de análise. Portanto, o biocarvão de bambu preparado apresentou vantagens promissoras tanto na capacidade de remoção de corante AM quanto de regeneração, configurando-se como um material promissor do ponto de vista ecológico e econômico com redução de custos de operação.

CAPÍTULO III
PRODUÇÃO DE NANOCATALISADOR BIMETALICO A BASE DE Co e Pt
SUPOSTADOS EM BIOCÁRVÃO DE BAMBU (*BAMBUSA TULDOIDES*) E
APLICAÇÕES NA EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 Reagentes

Foram utilizados reagentes de padrão analítico. Borohidreto de sódio 98% (CAS 16940-66-2) e hidróxido de sódio 97% (CAS 1310-73-2) foram obtidos da Neon. Sulfato de níquel heptahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 98% (CAS 10101-98-1), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 98% (CAS 10026-22-9), tetracloropaladato (II) de potássio (K_2PdCl_4) 98% (CAS 10025-98-6) e ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6) 99% (CAS 16941-12-1) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura fornecidas pelo sistema de purificação Milli-Q ($\rho > 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

3.1.2 Marcha dos experimentos realizados,

Os experimentos para preparação da amostra, carbonização, ativação e processos de adsorção do corante azul de metileno foram conduzidos como mostrado na figura 3.1.

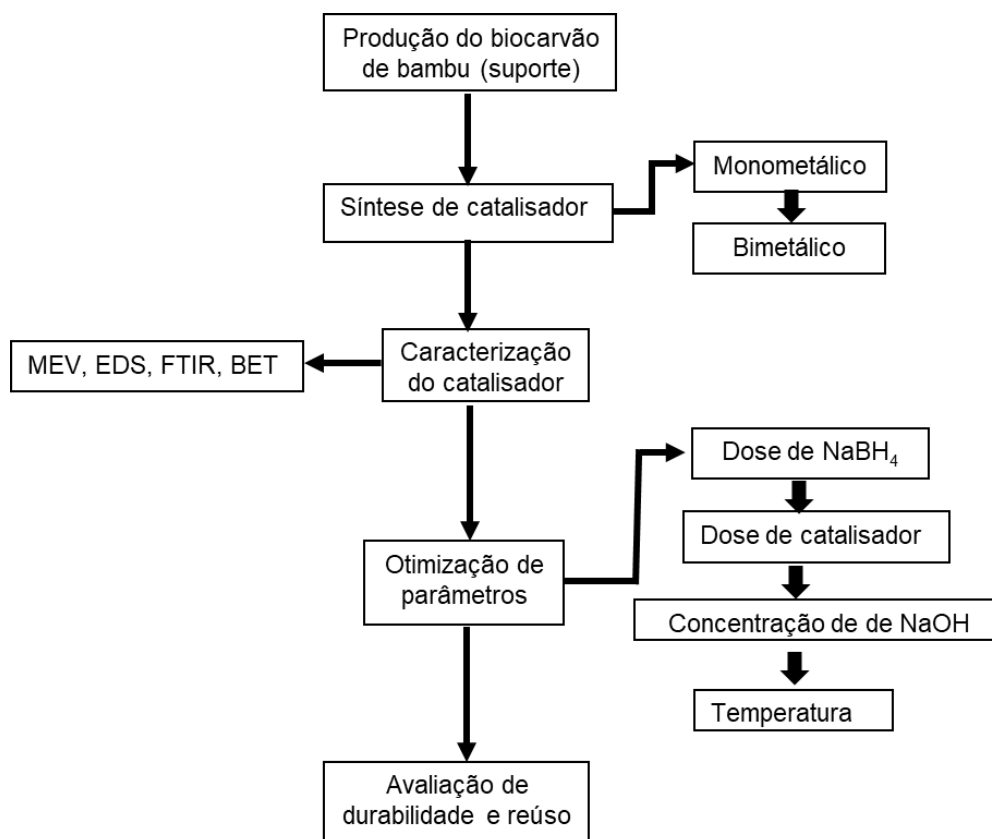


Figura 3. 1. Marcha dos experimentos referentes a produção de hidrogênio.

3.1.3 Produção de biocarvão de bambu

Os biocarvões utilizados neste estudo foram produzidos a partir da biomassa de bambu da espécie *Bambusa tuldoides*, coletada na zona Rural de Viçosa, Estado de Minas Gerais, Brasil. A biomassa foi seccionada no comprimento médio de 1 metro, seca a temperatura ambiente até umidade, base seca de 25%, e submetida ao processo de carbonização, conforme procedido por descrito por Fauller 2022, a carbonização foi feita em um sistema de forno-fornalha (RIBEIRO et al., 2020), a temperatura final de 400 °C, utilizando duas taxas de aquecimento, de 11 e 16 °C/hora, correspondente a 26 e 35 horas de pirólise. Os biocarvões foram depois quarteados para obter uma amostra homogênea, triturados manualmente em um almofariz de alumínio para redução do tamanho das partículas à granulometria de 60 mesh e, posteriormente, triturados até pó em um almofariz de ágata e armazenados em frascos de polietileno. Os biocarvões foram denominados de BNA26 (biocarvão não-ativado obtido por 26 h) e BNA35 (biocarvão não-ativado obtido por 35 h), respectivamente.

3.1.4. Síntese de nanopartículas metálicas suportadas em biocarvão de bambu

Para a síntese das nanopartículas suportadas em biocarvão, 50 mg de BC foram dispersos em 10 mL de água ultrapura. Em seguida, foi adicionada 0,1 mmol de sal do precursor metálico, isto é, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, K_2PdCl_4 e/ou H_2PtCl_6 , conforme a Tabela 3.1, previamente solubilizado em 1 mL de água ultrapura, seguido de agitação à temperatura ambiente por 10 minutos. Posteriormente, ao sistema, foram adicionados 40 mg de NaBH_4 dissolvidos em 1 mL de água, permanecendo mais 10 minutos sob agitação. As nanopartículas sintetizadas e suportadas em BC foram lavadas e centrifugadas à 4000 rpm por 10 minutos, sendo esse processo repetido três vezes. Foram preparadas quatro nanopartículas monometálicas de Co, Pd, Pt ou Ni e seis combinações de nanopartículas bimetálicas suportadas em biocarvão de bambu, estas últimas com três composições diferentes de nanopartículas, conforme descrito na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Composição das nanopartículas monometálicas e bimetálicas suportadas em biocarvão de bambu.

Nanopartículas	Código
100% (Co, Ni, Pd ou Pt)	(Co, Ni, Pd ou Pt) NPs-BC
Co-Pt (75:25)	CoPtNPs-BC (75:25)
Co-Pt (50:50)	CoPtNPs-BC (50:50)
Co-Pt (25:75)	CoPtNPs-BC (25:75)
Ni -Pt (75:25)	NiPtNPs-BC (75:25)
Ni -Pt (50:50)	NiPtNPs-BC (50:50)
Ni -Pt (25:75)	NiPtNPs-BC (25:75)
Pd -Pt (75:25)	PdPtNPs-BC (75:25)
Pd -Pt (50:50)	PdPtNPs-BC (50:50)
Pd -Pt (25:75)	PdPtNPs-BC (25:75)
Co-Ni (75:25)	CoNiNPs-BC (75:25)
Co-Ni (50:50)	CoNiNPs-BC (50:50)
Co-Ni (25:75)	CoNiNPs-BC (25:75)
Co-Pd (75:25)	CoPdNPs-BC (75:25)
Co-Pd (50:50)	CoPdNPs-BC (50:50)
Co-Pd (25:75)	CoPdNPs-BC (25:75)
Ni-Pd(75:25)	NiPdNPs-BC (75:25)
Ni-Pd (50:50)	NiPdNPs-BC (50:50)
Ni-Pd (25:75)	NiPdNPs-BC (25:75)

3.1.5 Caracterização do biocarvão de bambu e nanopartículas suportadas

Foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS), utilizando um equipamento de modelo JEOL-JSJ-6010LA. Antes da análise por MEV, as amostras foram metalizadas para evitar efeito de carga durante a avaliação da morfologia dos

materiais. Assim, as amostras foram primeiro depositadas em uma fita condutora de carbono fixada em um *stub* de latão, e em seguida metalizadas com ouro em um metalizador Quorum Q150R S. A seleção da voltagem de aceleração dos elétrons foi automatizada pelo equipamento.

Espectroscopia Raman foi aplicada para identificação dos tipos de ligações e o grau de desordem da estrutura cristalina do suporte de biocarvão de bambu e o nanocatalisador CoPtNPs-BC (75:25). Para tanto, foi utilizado o aparelho de Espectroscopia RAMAN inVia, e o comprimento de onda usado foi de 514 nm. A presença de grupos funcionais na superfície do suporte BC e do nanocatalisador CoPtNPs-BC (75:25), foi avaliada utilizando a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) empregando-se um equipamento Varian Modelo 640 no modo de Refletância Total Atenuada (ATR) na faixa de número de onda 4000-400 cm^{-1} .

A isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, a área superficial, volume e diâmetro de poros, foram avaliados usando o método BET pelo instrumento de modelo St 1 on NOVA 600 da Anton Paar.

3.1.6 Evolução de hidrogênio a partir do NaBH_4

As nanopartículas suportadas em biocarvão de bambu recém-preparadas foram dispersas em 10,00 mL de água ultrapura em um kitassato de 125 mL, o qual foi selado com um septo de borracha. O sistema foi mantido sob agitação em um agitador magnético com controle de temperatura. Uma mangueira de borracha conectou o sistema à saída lateral do Kitassato, direcionando o gás hidrogênio para o coletor. Em seguida, 1,00 mL de uma solução de borohidreto de sódio ($0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foi injetada no sistema utilizando uma seringa, e o tempo de reação foi monitorado.

Aferiu-se a pressão (P) gerada pelo gás hidrogênio produzido na coluna líquida, considerando os seguintes parâmetros: a densidade da água (ρ) de 1000 kg m^{-3} , a aceleração gravitacional (g) de $9,78 \text{ m s}^{-2}$, a pressão atmosférica local de 94258.65 Pa (0,93 atm), e o deslocamento observado (h) expresso em metros. O experimento foi realizado à temperatura ambiente (298,15 K), e a pressão absoluta foi ajustada conforme descrito pela Eq. 3.3.

$$P = P_0 + \rho gh \quad \text{Eq. 3.3}$$

3.1.7 Otimização dos parâmetros reacionais

Utilizando os dados experimentais mencionados acima sobre a evolução de hidrogênio a partir de NaBH_4 , foram realizados ensaios para avaliar a influência do (1) tipo de nanopartícula monometálica, (2) composição em Co, Pt, Pd e/ou Ni de nanopartículas bimetálicas, (3) concentração de NaOH, (4) dose de NaBH_4 , (5) temperatura e (6) reutilização e durabilidade do catalisador. As combinações e composições das nanopartículas testadas foram aquelas mostradas na Tabela 3.1. Em relação ao efeito da presença e concentração de NaOH, os seguintes níveis de concentração foram avaliados: 0,010; 0,050; 0,100 e 0,200 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. No caso da dose de NaBH_4 , os valores estudados foram: 0,20; 0,30; 0,40 e 0,50 mmol, respectivamente. Finalmente, a temperatura foi variada em 20; 30; 40 e 50 °C. A partir da variação da temperatura, determinou a energia de ativação da reação na presença do melhor nanocatalisador suportado em biocarvão de bambu.

3.1.8 Testes de reúso e durabilidade do catalisador

Sob condições reacionais ótimas, foram conduzidos ensaios de reúso e durabilidade do nanocatalisador suportado em biocarvão de bambu proposto com melhor desempenho. No caso do reúso do catalisador, ao final de cada reação, a mistura foi centrifugada (4000 rpm por 10 min), e após descartado o sobrenadante, o material catalisador foi lavado com água ultrapura e centrifugado novamente. O sólido recuperado foi disperso novamente em 10,00 mL de água ultrapura e reintroduzido no sistema para a próxima reação de evolução de hidrogênio. Este procedimento foi repetido por por oito ciclos.

A durabilidade foi avaliada para o nanocatalisador proposto, empregando-se as condições ótimas de dose de NaBH_4 , Dose de catalisador e temperatura. Neste caso, sob agitação contínua ao final de cada ciclo, uma nova solução de NaBH_4 foi introduzida no sistema sem lavar o catalisador. Este procedimento foi realizado também por por oito ciclos.

3.1.9 Avaliação da atividade catalítica - HGR

A atividade catalítica foi avaliada pela Taxa de Geração de Hidrogênio (HGR, do inglês “Hydrogen Generation Rate”) (AKTI, 2022; SRIVASTAVA et al., 2024), prevista de acordo com a Eq. 3.4.

$$\text{HGR} = \frac{\Delta v}{\Delta t \times m_{\text{cat}}} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Onde Δv é a variação do volume de H_2 (mL), Δt é a variação do tempo (min) e m_{cat} é a massa do catalisador (g).

A relação entre a taxa de evolução do hidrogênio (r_{H_2}) e as concentrações de NaBH_4 e de nanopartículas de Co-Pt foi analisada conforme indicado na Eq. 3.5.

$$r_{\text{H}_2} = -4 \frac{d[\text{NaBH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k [\text{NaBH}_4]^a [\text{CoPt-BC}]^b \quad \text{Eq. 3.5}$$

Onde **a** e **b** são as respectivas ordens de reação.

A energia de ativação foi calculada utilizando a equação de Arrhenius (Eq. 3.6).

$$\ln (K) = \ln (A) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Onde K é a constante cinética da reação, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação aparente, em kJ/mol, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em Kelvin.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 Caracterização dos materiais

A morfologia do suporte biocarvão de bambu e das nanopartículas bimetálicas de cobalto e platina suportadas em BC (CoPtNPs-BC (75:25)) com melhor desempenho nos ensaios de evolução de H_2 foi examinada por MEV e as imagens coletadas são mostradas nas Figuras 3.1 (a)-(d). Pode-se ver uma estrutura porosa nos dois materiais, no entanto, é possível observar aglomerados de partículas (conforme destacado na Figura 3.1 (d)) no caso do BC contendo nanopartículas metálicas suportadas.

Os espectros de EDS de ambos os materiais são mostrados nas Figuras 3.1 (e) e (f), a partir dos quais as respectivas porcentagens elementares foram obtidas e organizadas na Tabela 3.3. Assim, no caso do BC a porcentagem dos elementos

carbono e oxigênio foram de 77,94 e 17,50%, respectivamente, seguida de potássio com 4,55%. A porcentagem de outros elementos foi baixa, constituindo 0,01% e, por isso foram desconsiderados. Após a síntese do nanocatalisador CoPtNPs-BC (75:25), pode ser comprovada a deposição de nanopartículas de Co e Pt com a detecção destes elementos percentagens relativas de 20,60 e 13,07%, sugerindo a efetiva ancoragem de nanopartículas bimetálicas de Co e Pt sobre o biocarvão de bambu como suporte. O elemento potássio presente em BC pode provavelmente ter sido lixiviado durante o processo de síntese das nanopartículas.

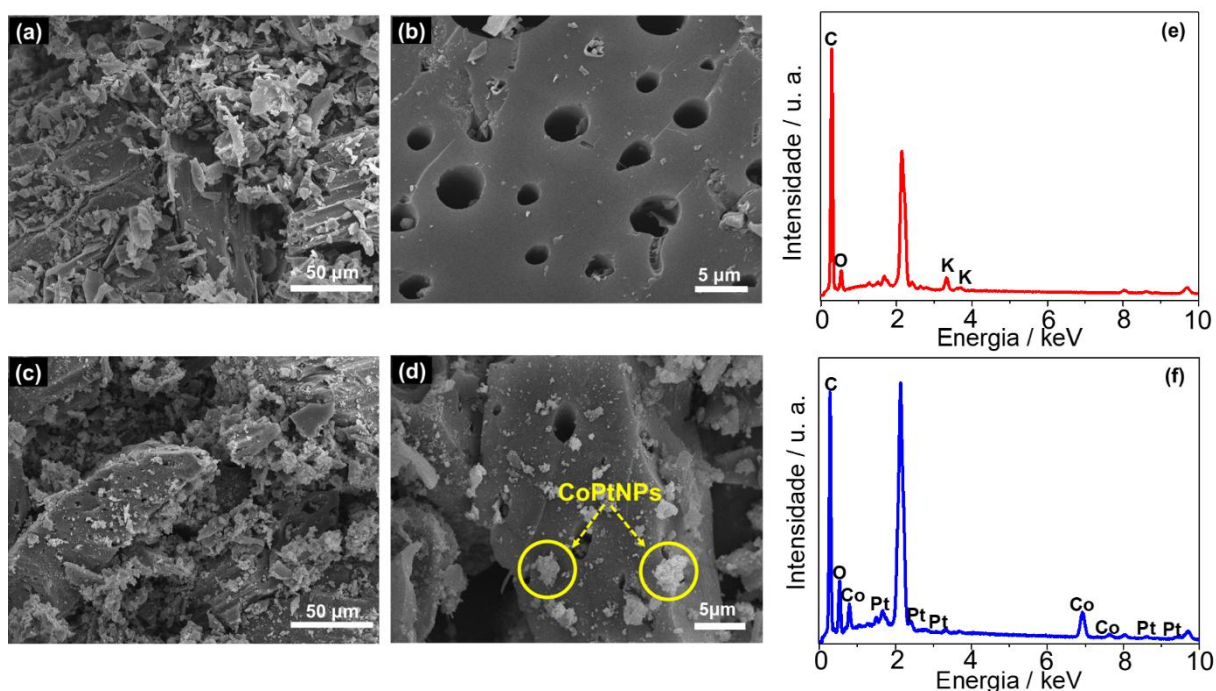


Figura 3.2. Imagens de MEV obtidas para (a, b) BC, (c, d) CoPtNPs-BC (75:25) e espectros de EDS obtidos para (e) BC e (f) CoPtNPs-BC (75:25).

Tabela 3.2. Resultados de EDS para BC e CoPtNPs-BC (75:25)

Elemento	BC		CoPtNPs-BC (75:25)	
	w (%)	A (%)	w (%)	A (%)
Carbono	77,94	85,85	54,49	79,69
Oxigênio	17,50	12,48	11,84	13,00
Cobalto	0	0	20,60	6,14
Platina	0	0	13,07	0,15
Potássio	4,55	1,67	0	0

Legenda: w (%) percentagem em massa e A (%) percentagem atómica dos elementos dectados.

Espectroscopia Raman foi utilizada para identificar o grau de desordem da estrutura dos materiais suporte de biocarvão de bambu e CoPtNPs (75:25) suportadas em BC. A aplicação da espectroscopia Raman para análise de materiais carbonáceos com alto grau de desordem, como o biocarvão, torna-se muito importante devido à sua alta sensibilidade, elevada resolução e facilidade na preparação da amostra, rapidez e por ser uma técnica não-destrutiva (HARNCHANA et al., 2019; PUSCEDDU, 2017; XU et al., 2020). Os espectros Raman na Figura 3.2 (a) são das amostras de biocarvão de bambu e de nanopartículas bimetálicas de Co e Pt suportadas em BC, nos quais pode-se observar a presença de dois picos característicos de materiais carbonáceos, como é o caso específico do biocarvão.

Os picos observados são designados por bandas D cujo centro é localizado em cerca de 1399 e 1362 cm^{-1} e banda G entre cerca de 1583 e 1598 cm^{-1} para os BC e CoPtNPs-BC (75:25), respectivamente. Em geral a banda G surge das vibrações no plano de átomos de carbono sp^2 características a materiais grafiticos, enquanto a banda D é relacionada aos defeitos nas estruturas grafiticas, originada de vibrações fora do plano devido à presença de distúrbios (defeitos estruturais, efeitos de borda e ligações de carbono sp^2) (HARNCHANA et al., 2019; PUSCEDDU, 2017). A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para CoPtNPs-BC (75:25) foi menor, ou seja, de 0,58 se comparado ao obtido para o BC que foi de 0,74. Este resultado foi de se esperar visto que, o processo de redução aplicado durante a deposição das nanopartículas sobre o suporte do biocarvão de bambu deve ter contribuído para a remoção de oxigênio da superfície do biocarvão e reparar defeitos por recuperação da rede hexagonal (ASIMAKIDOU et al., 2022). Pode-se igualmente verificar nos espectros que houve deslocamento do centro das bandas D e G no caso do material CoPtNPs-BC (75:25), que pode ser associado à presença das nanopartículas metálicas na superfície do suporte de biocarvão de bambu (LIN et al., 2022b).

A Figura 3.2 (b) mostra os espectros FT-IR registrados para BC e CoPtNPs-BC (75:25). Pode ser observado que os grupos funcionais presentes no suporte de BC foram preservados durante a síntese das nanopartículas bimetálicas de cobalto e platina. É possível notar a presença de uma banda ampla em 3338 cm^{-1} , típica de materiais lignocelulósicos que consiste em celulose, hemicelulose e lignina. Esta

banda entre 3000 e 3500 cm^{-1} é atribuída à vibração das ligações O-H de fenóis e N-H de aminas, respectivamente, (ANGTHARARUK; PHASUK; TAKOLPUCKDEE, 2022; QIN et al., 2020). Bandas em 2918 e 2848 cm^{-1} foram observadas no espectro de BC correspondendo ao alongamento simétrico da ligação C-H alifático (ANGTHARARUK; PHASUK; TAKOLPUCKDEE, 2022), as quais não são observadas no espectro de CoPtNPs-BC, possivelmente devido ao processo de oxi-redução que ocorreu durante a síntese das nanopartículas. Nos dois espectros pode-se observar também uma banda em 1600 cm^{-1} atribuída à ligação C=C do esqueleto aromático e à vibração C=O característica da hemicelulose e lignina (ANGTHARARUK; PHASUK; TAKOLPUCKDEE, 2022; ROY et al., 2022). Ambos os materiais exibem picos em 1360 cm^{-1} , embora com menor intensidade no BC, possivelmente atribuíveis ao estiramento vibracional da ligação C=O, C-O e C-H (QIN et al., 2024). A banda próximo a 760 cm^{-1} é gerada pela vibração no plano de C-H de hidrocarboneto aromático com diss substituição interferenila (LI et al., 2022b).

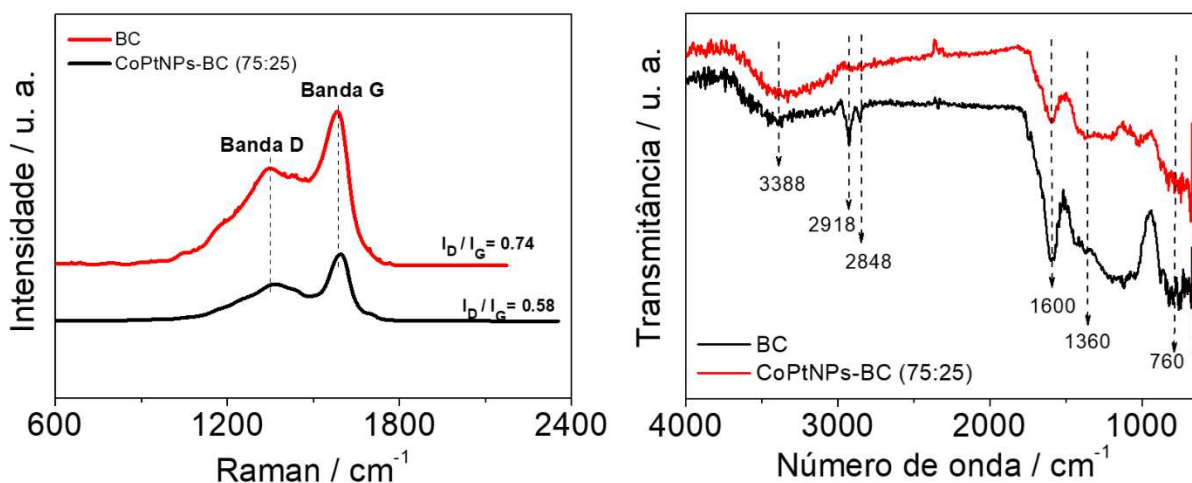


Figura 3.3. Espectros (a) Raman e (b) de FT-IR obtidos para suporte BC e CoPtNPs-BC (75:25).

Os dados relativos à área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros dos materiais, incluindo BC e CoPtNPs-BC (75:25) estão detalhados na Tabela 3.4. Observa-se que a área superficial específica e o volume de poros no suporte BC foram baixos, registrando valores de 0,050 m^2/g e 0,001 cm^3/g , respectivamente, em relação aos resultados obtidos para CoPtNPs-BC (75:25) que foram de 14,748 m^2/g e 0,027 cm^3/g . Por outro lado, houve redução do diâmetro médio de poros do BC que passou de 32,090 nm para 1,708 nm no caso do CoPtNPs-BC

(75:25), sugerindo-se que a presença de nanopartículas metálicas na superfície do suporte, alterou a estrutura porosa, contribuindo para formação de microporos (AN; SOMORJAI, 2015; YAN et al., 2013). Também se verificou o aumento do tamanho dos poros quando produziu o catalisador, podendo ser explicado pela ancoragem de partícula metálicas na superfície do biocarvão de bambu.

Tabela 3.3. Resultados de caracterização da área superficial específica BET de BC e CoPtNPs-BC (75:25)

Amostra	Tamanho de partícula (nm)	Área superficial específica (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)	Diâmetro médio de poros (nm)
BC	156,6	0,050	0,001	32,090
CoPtNPs-BC (75:25)	950 nm	14,748	0,027	1,708

As isotermas de adsorção e de dessorção do BC e CoPtNPs-BC (75:25) são apresentadas nas Figuras 3.3 (a) e (b), respectivamente. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvido ou dessorvido por um sólido, a temperatura constante, em função da pressão do gás. Pode-se observar que houve aumento do volume adsorvido com a deposição de nanopartículas metálicas na superfície do suporte de BC, o que pode ser relacionado ao aumento da área superficial e volume dos poros estrutura superficial do catalisador. A não aproximação das curvas de adsorção e dessorção a uma pressão relativamente baixa pode ser explicada devido a captação irreversível de moléculas nos poros, assim como por possíveis interações químicas irreversíveis entre adsorvato e adsorvente, também a presença de quantidades significativas de cinzas pode contribuir para a abstrusão dos microporos, levando diminuição da capacidade de adoração (VIGLAŠOVÁ et al., 2018; YE et al., 2019). Isotherma com este comportamento foi observado por Viglašová et al. (VIGLAŠOVÁ et al., 2018), ao estudar biocarvão de bambu da espécie *Phyllostachys viridiglaucescens*.

De acordo com Buzato et al. BUZATO; OLÍVIO; SOUZA (2021), com base na classificação da IUPAC, a isoterma de adsorção que mais se assemelha a aquelas obtidas para BC e CoPtNPs-BC (75:25) , é a isoterma do tipo IV (a), apesar delas não apresentarem o “plateau” final. Tal comportamento significa que a isoterma é típica de

materiais mesoporosos. A IUPAC classifica estrutura microporosa a que apresenta poros com diâmetro menor que 2 nm, mesoporosa 2-50 nm e macroporosa maior que 50 nm (TONG et al., 2022).

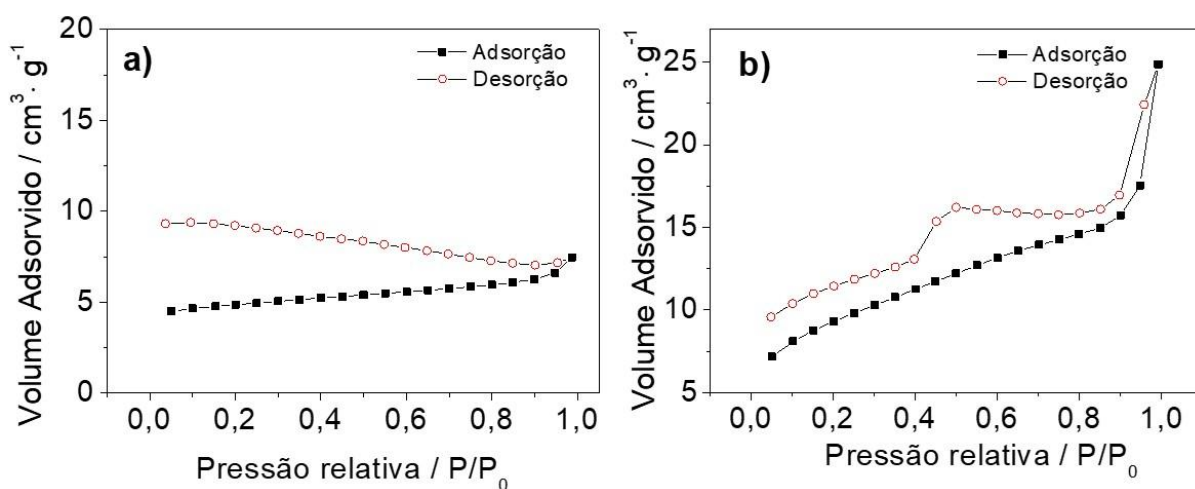


Figura 3.4. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas para **(a)** BC e **(b)** CoPtNPs-BC (75:25) a temperatura de 77,35 K.

3.2.2 Evolução de hidrogênio a partir de NaBH₄

3.2.2.1 Avaliação de nanopartículas monometálicas na quantidade de H₂

Foi avaliada a quantidade de hidrogênio produzida a partir de NaBH₄ utilizando diferentes nanopartículas monometálicas (CoNPs, NiNPs, PdNPs ou PtNPs) e o suporte (BC) que serviu de controle. As curvas de evolução de hidrogênio e respectivos valores de HGRs obtidos são esboçados nas Figuras 3.4 (a) e (b). Pode-se observar que o BC apresentou menor ou nenhuma eficiência, sendo as nanopartículas de platina suportadas em BC (PtNPs-BC) as que apresentaram o melhor desempenho, com um HGR e rendimento de 3815,0 mL · min⁻¹ · g⁻¹ e 84,67%, respectivamente. Como esperado devido a sua capacidade catalítica a platina apresentou melhor HGR, no entanto devido ao seu alto custo de aquisição, urge a necessidade de testar diferentes combinações bimetálicas com vista a restringir a utilização ou substituir parcialmente a platina. As nanopartículas de cobalto (CoNPs-BC), níquel (NiNPs-BC) e paládio (PdNPs-BC) apresentaram, 1921,25 mL · min⁻¹ · g⁻¹,

602,87 mL·min⁻¹·g⁻¹ e 308,64 mL·min⁻¹·g⁻¹ de HGRs e rendimentos de 80,29%, 79,43% e 76,57%, respectivamente.

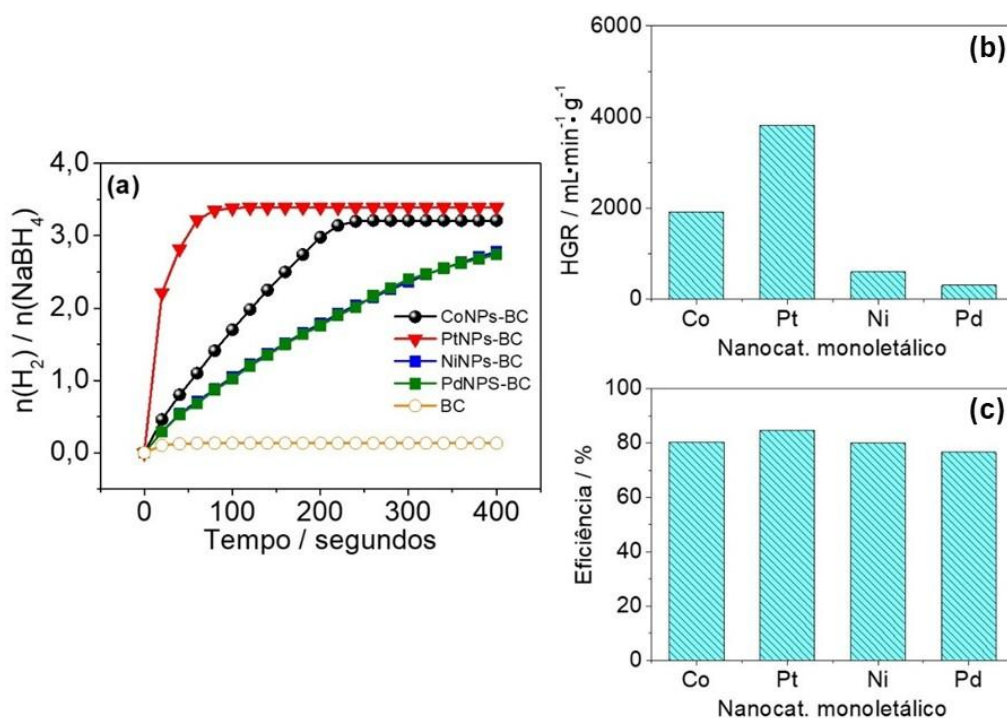


Figura 3.5. (a) Evolução de hidrogênio a partir de NaBH₄. Gráficos de (b) HGRs e (c) Eficiência para diferentes nanopartículas metálicas (Co, Ni, Pd ou Pd) suportadas em biocarvão de bambu.

Tendo se observado os HGRs e rendimentos satisfatórios empregando-se as diferentes nanopartículas monometálicas suportadas em BC, foram produzidas nanopartículas bimetálicas obtidas a partir da combinação dos diferentes metais para investigar possíveis efeitos sinérgicos na produção do hidrogênio. Neste sentido, a evolução de H₂ foi conduzida empregando-se nanopartículas bimetálicas preparadas com as seguintes proporções molares (%) de cada metal: 75:25; 50:50 e 25:75, respectivamente. Os desempenhos das nanopartículas metalizadas estão apresentados e discutidos na seção 3.2.2.2.

3.2.2.2 Desempenho de nanopartículas bimetálicas na produção de H₂

Seis combinações de nanopartículas bimetálicas suportadas em biocarvão de bambu foram estudadas com o objetivo de avaliar o efeito da interação das diferentes nanopartículas sobre a capacidade de produção de hidrogênio a partir de NaBH₄. Os gráficos de evolução de hidrogênio são apresentados nas Figuras 3.5 (a)-(f). Os HGRs

e rendimentos fornecidos pelas diferentes composições de nanopartículas bimetálicas suportadas em BC com melhor desempenho podem ser observados na Tabela 3.5.

As nanopartículas bimetálicas CoPtNPs-BC (75:25) apresentaram melhor HGR com o valor de $8438,71 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ e, portanto, foi a combinação que apresentou melhor cinética de produção de hidrogênio e, por outro lado, as nanopartículas bimetálicas PdPtNPs-BC (25:75) foram que demonstraram o melhor rendimento, alcançando o máximo de 89,49%. Apesar da composição bimetálica PdPtNPs-BC (25:75) apresentar melhor rendimento, o seu uso não contribui com o princípio de sustentabilidade econômica por contemplar maior quantidade de Pt, metal de alto custo de produção e aquisição, contrariando assim o objetivo de substituir Pt por outros metais mais acessíveis. Neste contexto, foi escolhida a composição bimetálica CoPtNPs-BC (75:25) para os estudos subsequentes.

Os catalisadores bimetálicos apresentam na maioria dos casos uma melhoria das suas propriedades catalíticas em relação a seus componentes individuais, decorrentes do contato direto entre os dois componentes, que podem ser chamados de efeitos sinérgicos. No entanto, devido às limitações no controle das microestruturas do catalisador e no ajuste preciso na combinação pelos métodos tradicionais, ainda é uma questão desafiadora compreender a origem dos efeitos sinérgicos (ZHANG et al., 2019). Em geral entende-se que o efeito sinérgico que promove o aumento da atividade catalítica dos catalisadores bimetálicos esteja ligado aos estados eletrônicos da superfície, que são afetados gradualmente por mudanças nos parâmetros geométricos dos catalisadores, em particular relacionados à deformação local e ao número de coordenação atômica efetiva na superfície (SINGH; XU, 2013). Estes fatores promovem uma melhor interação eletrônica e/ou criação de uma interface com maior número de sítios ativos em relação às suas nanopartículas originárias (SINGH; XU, 2013), resultando em características importantes, como aumento da área superficial, capacidade de transferência de elétrons amplificada e melhoria da biocompatibilidade (YAN et al., 2013).

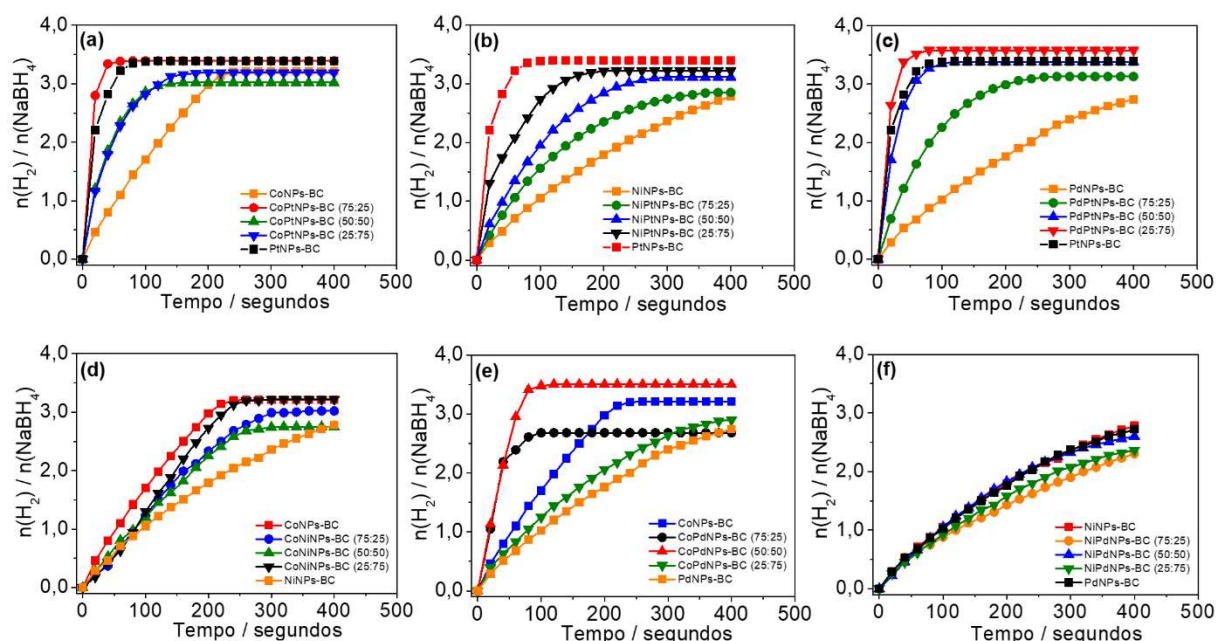


Figura 3.6. Evolução de hidrogênio a partir de NaBH_4 para diferentes composições de nanopartículas bimetálicas formadas por (a) Co-Pt, (b) Ni-Pt, (c) Pd-Pt, (d) Co-Ni, (e) Co-Pd ou (f) Ni-Pd nas proporções (100; 75:25; 50:50 e 25:75) suportadas em biocarvão de bambu.

Tabela 3.4. Rendimento e HGR de combinações e proporções de nanopartículas bimetálicas (Co, Ni, Pd e/ou Pt) suportadas em biocarvão de bambu que apresentaram melhores resultados

Catalisadores	HGR ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	Rendimento (%)
CoNPs-BC	1921,25	80,30
PtNPs-BC	3815,00	84,67
NiNPs-BC	576,51	79,43
CoPtNPs-BC (75:25)	8438,71	84,68
CoPdNPs-BC (50:50)	3111,80	87,53
PdPtNPs-BC (25:75)	6221,08	89,49

3.2.2.3 Influência de diferentes doses de NaBH_4 na evolução de hidrogênio

Foi estudada a influência de diferentes doses de borohidreto de sódio (NaBH_4) na evolução de hidrogênio utilizando-se como catalisador CoPtNPs-BC (75:25), em função do seu melhor desempenho entre os catalisadores testados, e os resultados são apresentados na Figura 3.6.

Pode-se igualmente observar que a cinética da reação aumentou conforme foi sendo elevada a dose de NaBH_4 e, conseqüentemente, também aumentaram o HGR e o rendimento. Esta tendência foi constatada em estudos feitos por Ceyhan, Edebali

e Fangaj (CEYHAN; EDEBALI; FANGAJ, 2020) e Makibadi, Shamspur e Mostafavi (MAKIABADI; SHAMSPUR; MOSTAFABI, 2020) que utilizaram nanopartículas de Co como catalisador, Li et al. (LIN et al., 2022a) que utilizaram nanopartícula bimetálica Pt-Ag, verificando uma relação direta ao aumentar a concentração do NaBH_4 .

No entanto, sendo a dose de 0,50 mmol com maior HGR e rendimento, de $838,52 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ e 84,66%, respectivamente, optou-se por esta para continuação com os estudos seguintes. A correlação linear entre o logaritmo natural da constante cinética versus concentração do NaBH_4 foi estudada e o gráfico apresentado na Figura A5, nos anexos. A inclinação da curva foi de 0,95, indicando uma cinética de primeira ordem. Esta constatação foi também observada por Darabi et al. (DARABI et al., 2023).

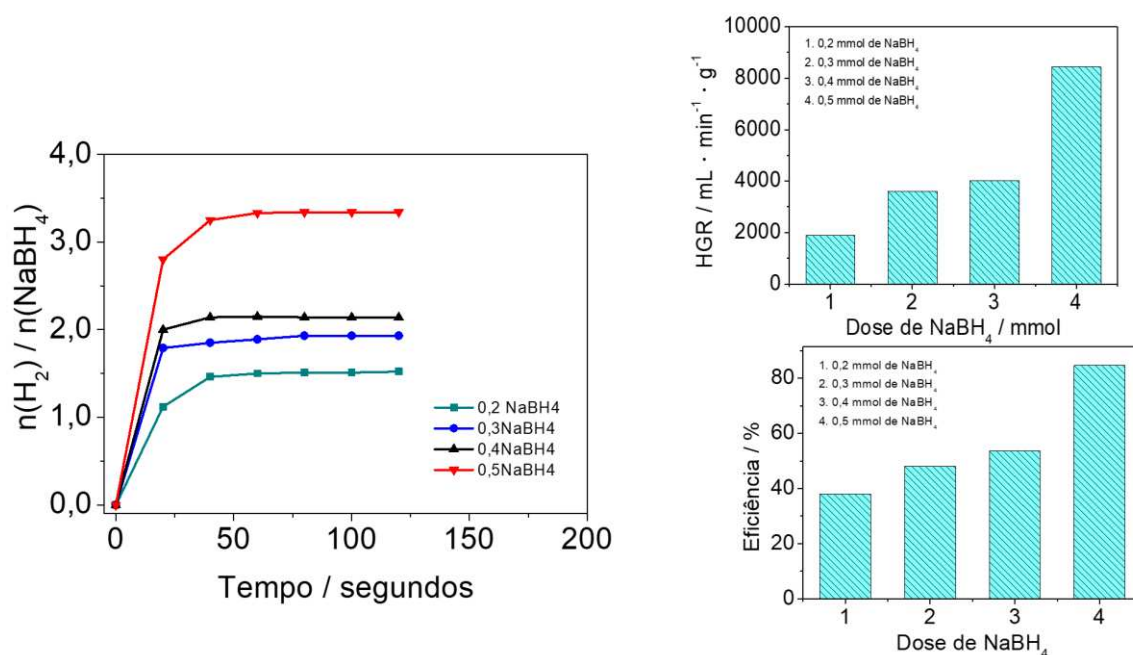


Figura 3.7. Evolução de hidrogênio a partir de NaBH_4 utilizando-se CoPtNPs-BC (75:25) na presença de diferentes doses de NaBH_4 em termos de: (a) Cinética, (b) HGR e (c) Eficiência. Condições reacionais: 0,06 mmol de catalisador (12,5% em relação ao NaBH_4); 1,00 mL de NaBH_4 ($x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $x = 0,2; 0,3; 0,4$ ou $0,5$); 50,0 mg de biocarbão e $T = 25^\circ\text{C}$.

3.2.2.4 Influência de doses de catalisador na evolução de hidrogênio

Os resultados da avaliação do efeito da dose do catalisador CoPtNPs-BC (75:25) na evolução de hidrogênio são mostrados nas Figura 3.7 (a)-(c). Observa-se que quando a dose do catalisador CoPtNPs-BC (75:25) foi aumentada de 0,005 mmol para 0,062 mmol, o HGR também aumentou de $1723,97 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para $8438,71 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, correspondentes a eficiências de 10,26% e 84,67%, respectivamente.

Foi construído o gráfico do logaritmo natural da constante cinética versus logaritmo natural da dose do catalisador (Figura A5). A inclinação da curva foi de 1,19, indicando uma cinética de primeira ordem em relação ao catalisador. Esta constatação foi também observada por Sperandio et al. (SPERANDIO et al., 2023) e Darabi et al. (DARABI et al., 2023).

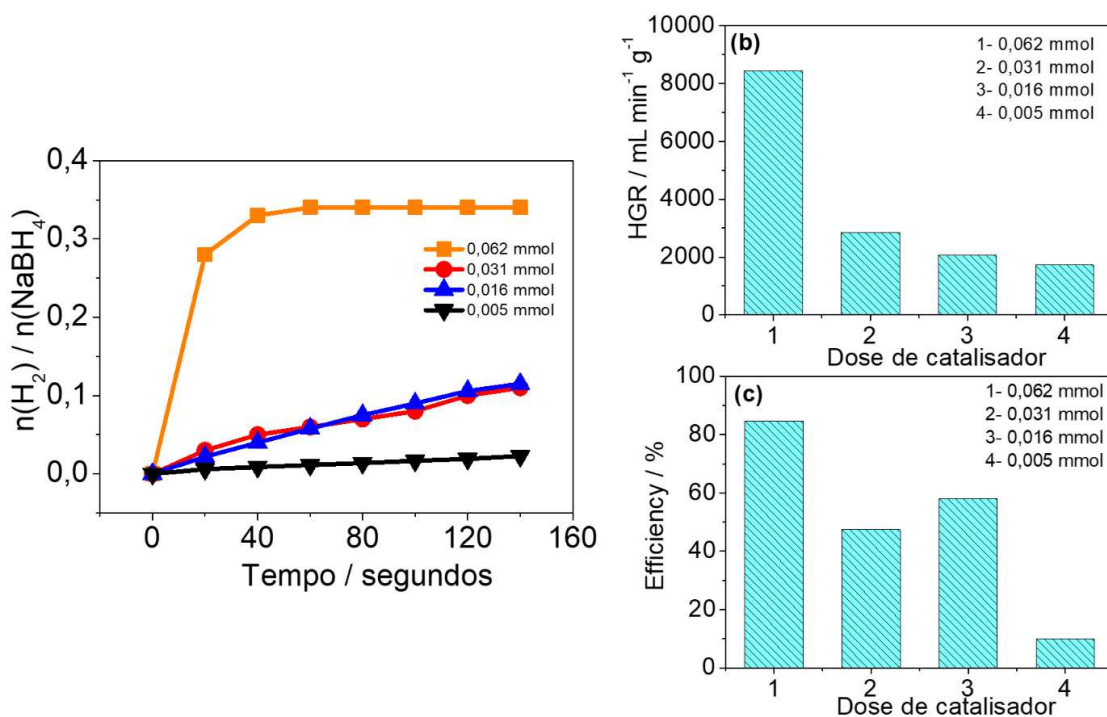


Figura 3.8. Evolução de hidrogênio a partir de NaBH₄ utilizando-se CoPtNPs-BC (75:25) na presença de diferentes doses de catalisador em termos de: **(a)** Cinética, **(b)** HGR e **(c)** Eficiência. Condições reacionais: x mmol de catalisador, 1,00 mL de NaBH₄ (0,500 mol·L⁻¹) e T = 25 °C.

Considerando os dados da inclinação da reta obtido através dos gráficos construídos a partir dos resultados da avaliação da influência na variação da concentração de NaBH₄ (ln K vs. [NaBH₄]) e da dose de catalisador (ln K vs. ln[CoPtNPs-BC (75:25)]), chegou-se a conclusão de que o mecanismo da reação de geração do hidrogênio neste caso foi de pseudo-primeira ordem. A equação que relaciona a taxa de evolução de hidrogênio por hidrólise de NaBH₄, foi determinada como sendo, Eq. 3.7:

$$r_{\text{H}_2} = k [\text{NaBH}_4]^{0,95} [\text{CoPtNPs-BC (75:25)}]^{1,19} \quad \text{Eq. 3.7}$$

3.2.2.5 Efeito da concentração de NaOH na na evolução de hidrogênio por hidrólise de NaBH₄.

A solução de NaOH é geralmente utilizada como estabilizadora no processo de hidrólise de NaBH₄ para evitar a auto-hidrólise que ocorre quando o NaBH₄ é dissolvido em água e manter a sua segurança de armazenamento (LI; KIM, 2012; MAKIABADI; SHAMSPUR; MOSTAFAVI, 2020). A presença do NaOH também pode influenciar o comportamento dinâmico da hidrólise durante a produção de hidrogênio (LI; KIM, 2012). A influência de diferentes concentrações de NaOH na geração de hidrogênio foi investigada na faixa de 0,01 a 0,20 mol·L⁻¹. Os resultados de cinética de evolução de hidrogênio, HGR e eficiência de geração de hidrogênio frente às diferentes concentrações de NaOH são mostrados nas Figuras 3.8 (a)-(c). Pode-se observar que quando a concentração de NaOH aumentou de 0,01 mol·L⁻¹ para 0,05 mol L⁻¹, a cinética e HGR também aumentaram. No entanto, um novo aumento de concentração de NaOH (de 0,05 para 0,10 mol·L⁻¹) levou a uma diminuição do HGR.

A adição de NaOH no processo de geração de hidrogênio pode influenciar positivamente na atividade catalítica do nanocatalisador porque, a adição de certa quantidade de íons OH⁻ promove a repulsão eletrostática entre os suportes do nanocatalisador carregados negativamente, melhorando a dispersão entre as partículas do catalisador e aumentando o HGR como consequência. Por outro lado, concentrações mais elevadas dos íons OH⁻ leva a um aumento da viscosidade e da alcalinidade da solução inibindo a reação de hidrólise e, conseqüentemente, a taxa de geração de hidrogênio diminui (MAKIABADI; SHAMSPUR; MOSTAFAVI, 2020).

Contudo, a hidrólise de NaBH₄ utilizando o nanocatalisador CoPtNPs-BC (75:25) sem adição de NaOH foi a escolhida como a ideal para prosseguir com o estudo por apresentar melhor taxa de geração de hidrogênio de 8438,71 mL·min⁻¹·g⁻¹ e eficiência de 84,45%, além de tornar o processo mais limpo pelo não uso de um reagente adicional.

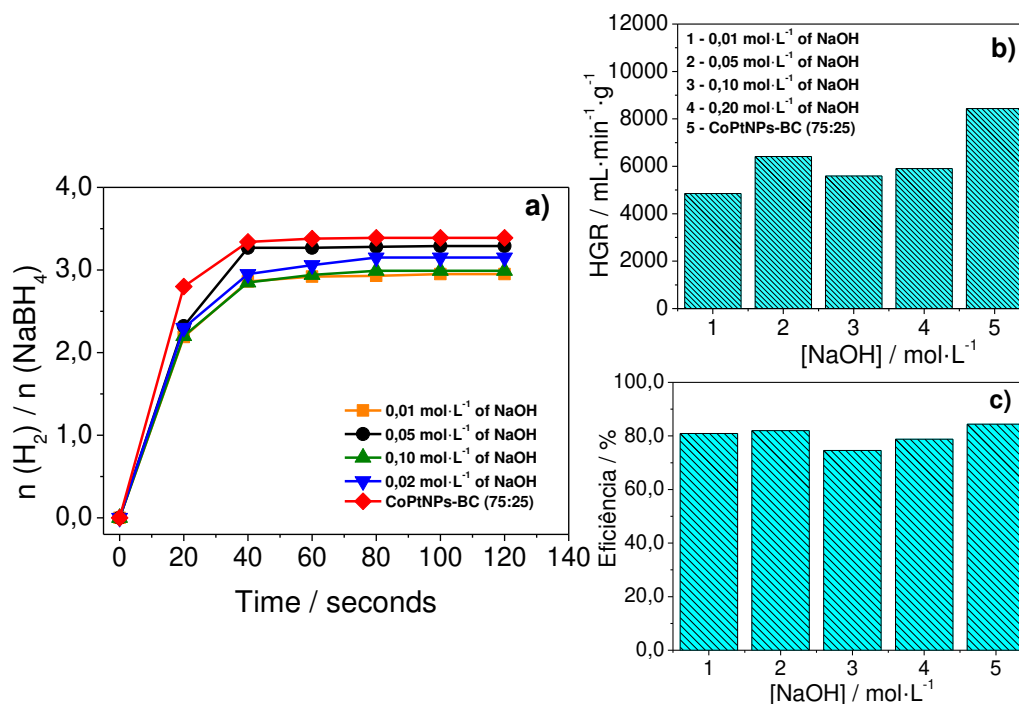


Figura 3.9. Evolução de hidrogênio a partir de NaBH₄ utilizando-se CoPtNPs-BC (75:25) na presença de diferentes concentrações de NaOH em termos de: (a) Cinética (b) HGR e (c) Eficiência. Condições reacionais: 0,06 mmol de catalisador (12,5 % em relação ao NaBH₄); 1,00 mL de NaBH₄ (0,50 mol·L⁻¹); 50,0 mg de biocarvão e T = 25° C.

3.2.2.6 Efeito da temperatura sobre a hidrólise do NaBH₄

A influência da temperatura sobre a hidrólise do NaBH₄ foi analisada, e os resultados estão apresentados nas Figuras 3.9 (a)-(c). É notável que a cinética de reação aumentou com a elevação da temperatura de 20 °C para 40 °C e mantendo-se praticamente estável quando foi aumentada de 40 °C para 50 °C. Em termos de taxa de geração de hidrogênio e rendimento, estes aumentaram expressivamente de 5837,14 mL·min⁻¹·g⁻¹ para 9356,91 mL·min⁻¹·g⁻¹ e de 77,89 % para 93,64 %, respectivamente, quando foi elevada a temperatura de 20 °C para 50 °C.

A energia de ativação foi determinada usando a Eq. 3.6 e a inclinação da curva experimental de ln K vs. 1/T (gráfico inserido na Figura 3.9 (a), dados referentes a temperatura de 50 °C foram desconsiderados por coincidirem com os obtidos para temperatura de 40 °C), assumindo o valor de 28,37 kJ·mol⁻¹, que é favorável ao processo de catálise comparável ao estudo feito por Bu et al. (BU et al., 2023) e ainda melhor se comparados por exemplo aos encontrados por outros autores (JIANG et al., 2021; UGALE et al., 2022; ZHANG et al., 2020), conforme apresentados na Tabela

3.6, destacando um bom desempenho catalítico das CoPtNPs-BC (75:25). Assim, foi escolhida a temperatura de 40 °C para prosseguir com os experimentos seguintes por apresentar melhor HGR e eficiência.

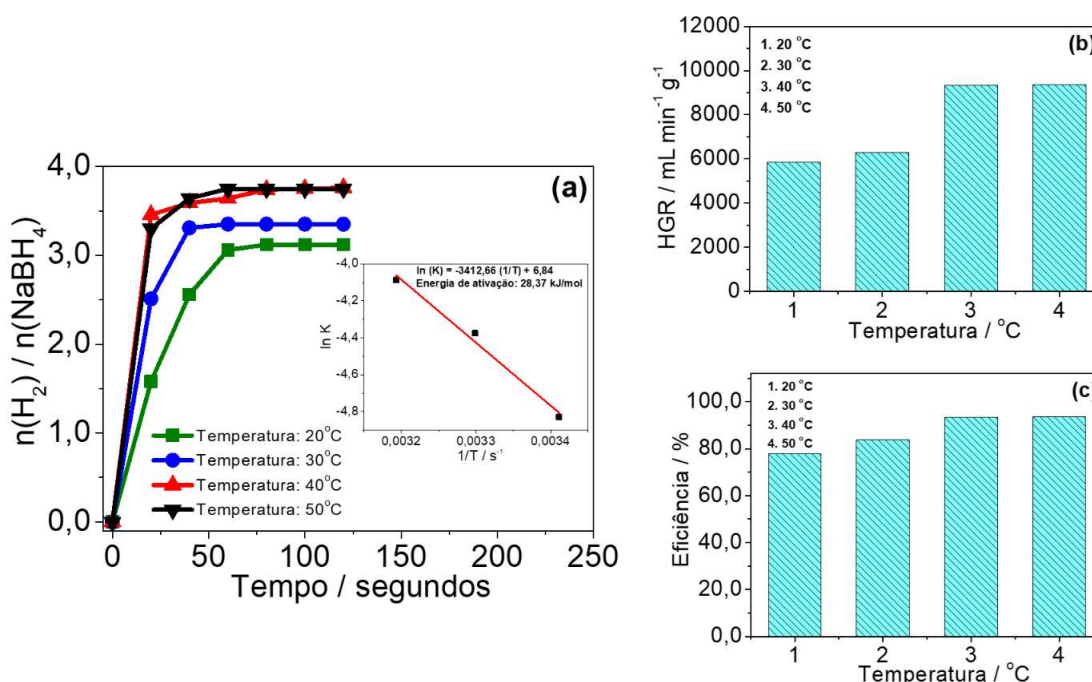


Figura 3.10. Evolução de hidrogênio a partir de NaBH₄ utilizando-se CoPtNPs-BC (75:25) sob diferentes temperaturas em termos de: **(a)** Cinética, **(b)** HGR e **(c)** Eficiência. No inserto da Figura **(a)** o gráfico de Arrhenius de CoPtNPs-BC (75:25). Condições reacionais: 0,06 mmol de catalisador (12,5 % em relação ao NaBH₄); 1,00 mL de NaBH₄ (0,50 mol·L⁻¹) e 50,0 mg de biocarvão.

3.2.2.7 Durabilidade e reuso do nanocatalisador na hidrólise do NaBH₄

Os testes de reuso e durabilidade foram conduzidos para avaliar a estabilidade do nanocatalisador CoPtNPs-BC (75:25) na hidrólise do NaBH₄, possibilitando a reutilização e sustentabilidade para o uso em larga escala. Os resultados de durabilidade (Figura 3.10) foram obtidos adicionando sucessivamente a solução de NaBH₄ ao nanocatalisador bimetálico CoPtNPs-BC (75:25) depois de cada processo de hidrólise sem, no entanto, se efetuar a lavagem do material. Foram conduzidos oito ciclos de evolução de hidrogênio (Figura 3.10 (a)) e apresentados os HGRs e rendimentos nas Figuras 3.10 (b) e (c).

Pode-se observar que o HGR foi estável nos primeiros dois ciclos de evolução de hidrogênio com 8132,64 e 8023,33 mL·min⁻¹ g⁻¹ e diminuindo gradualmente até ao oitavo ciclo, atingindo um HGR de 2347,51 mL·min⁻¹ g⁻¹; no entanto, apesar do

decréscimo do HGR, este último, é considerado positivo se comparado aos obtidos em outros estudos utilizando catalisadores metálicos a base de Co e Pt (Tabela 3.6). O rendimento na avaliação da durabilidade também se manteve estável nos seis ciclos iniciais com percentual variando entre 81,38 e 79,85% tendo reduzido a 70,45% no oitavo ciclo.

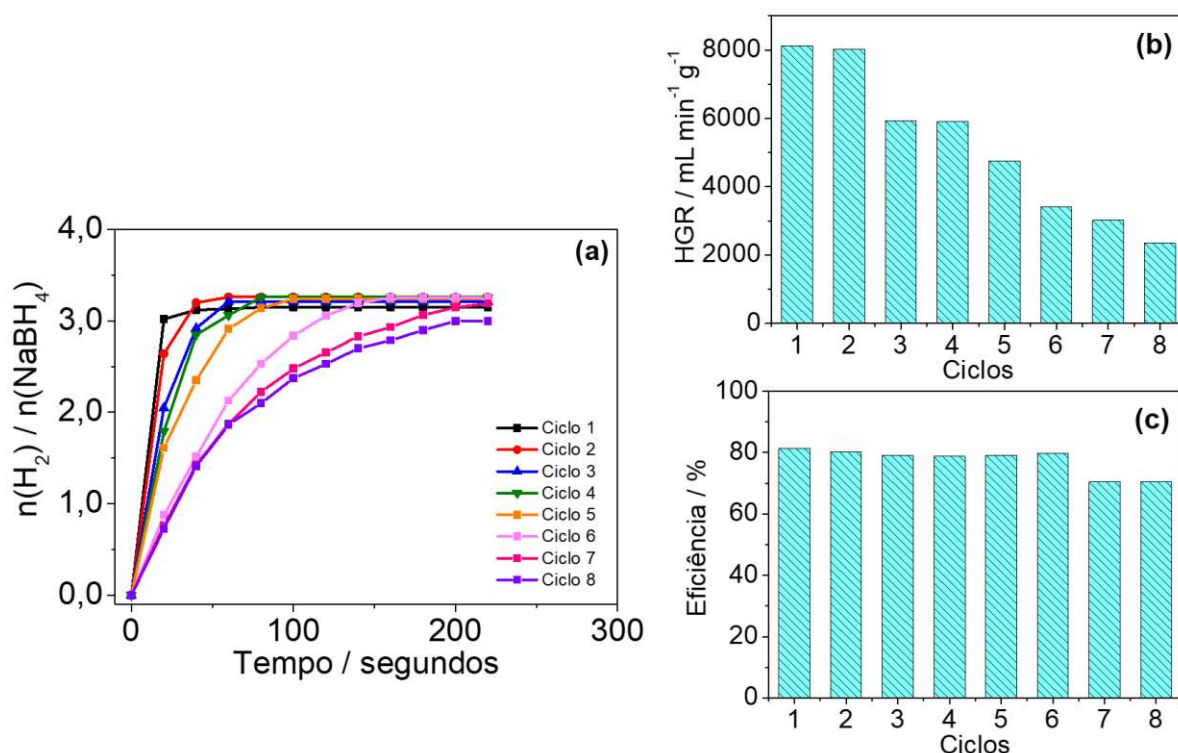


Figura 3.11. Durabilidade do catalisador CoPtNPs-BC (75:25) na produção de H₂ em termos de: **(a)** Cinética, **(b)** HGR e **(c)** Eficiência. Parâmetros reacionais: 0,06 mmol de catalisador (12,5 % em relação ao NaBH₄); 1,00 mL de NaBH₄ (0,50 mol L⁻¹); 50,0 mg de biocarvão e T = 40 °C.

Por outro lado, a possibilidade de reutilização do nanocatalisador CoPtNPs-BC (75:25) suportado em biocarvão de bambu, foi realizada filtrando as nanopartículas bimetálicas após o primeiro uso, lavadas três vezes com água destilada, seco a 60 °C *overnight* e reutilizado.

As Figuras 3.11 (b) e (c) apresentam o comportamento do HGR e eficiência de geração de hidrogênio ao longo de oito ciclos de reuso, onde se observou que houve diminuição em cerca de 63,75% de HGR do primeiro ao oitavo ciclo, variando de 8788,50 a 3185,60 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, entretanto, o rendimento na produção de hidrogênio se apresentou estável com o percentual de variando 87,94 a 78,97 % após oito ciclos de reuso.

Com a reutilização do nanocatalisador, o tempo de conclusão de hidrólise foi prolongada, ou seja, observou-se a diminuição do HGR. A diminuição da atividade catalítica do nanocatalisador ao longo dos ciclos de análise da durabilidade e reúso pode ser associada à deposição de espécies de borato na superfície do nanocatalisador (AKTI, 2022; ERAT; BOZKURT; ÖZER, 2022), isto causa a inativação da superfície catalisadora e reduz a acessibilidade aos sítios ativos (ERAT; BOZKURT; ÖZER, 2022; JIANG et al., 2021). Também, são relatados como fatores de perda de atividade catalítica do catalisador durante o processo de reúso, a perda de catalisador durante o processo de reciclagem (JIANG et al., 2021) e a possibilidade de lixiviação dos metais do suporte (LAM; HU, 2007).

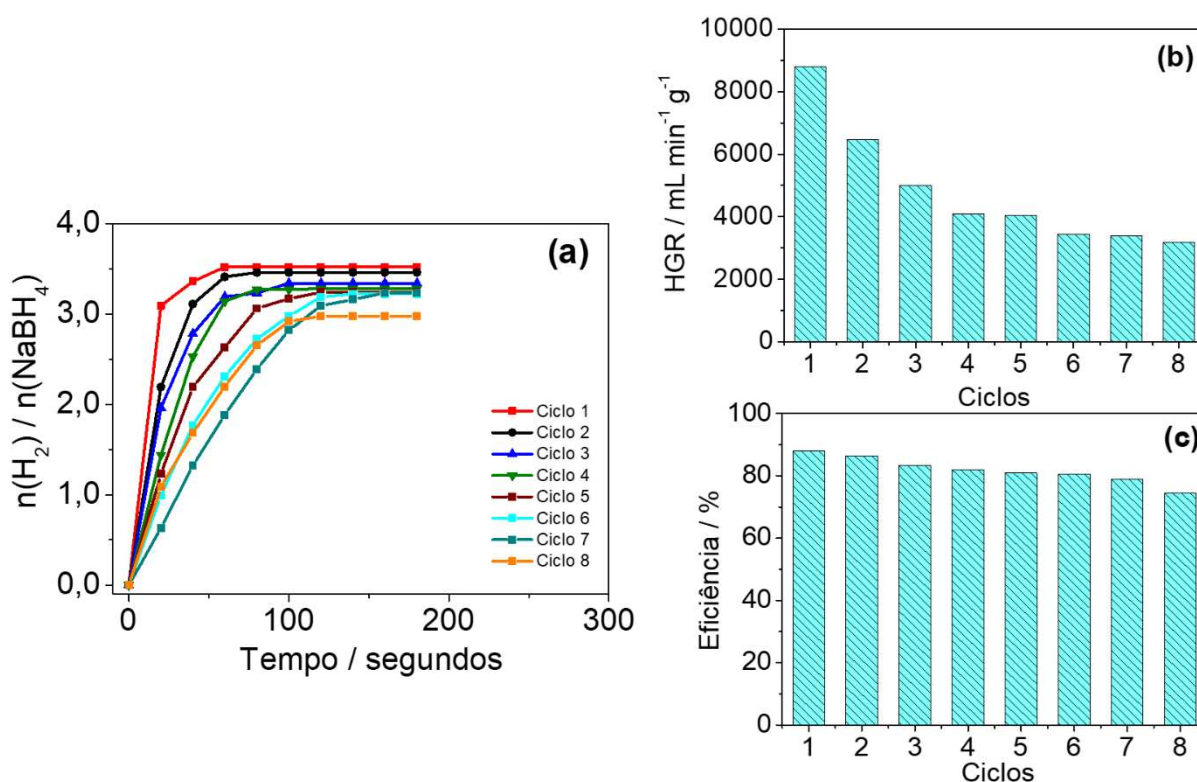


Figura 3.12. Reúso do catalisador CoPtNPs-BC (75:25) na produção de H₂ em termos de: **(a)** Cinética, **(b)** HGR e **(c)** Eficiência. Parâmetros reacionais: 0,06 mmol de catalisador (12,5 % em relação ao NaBH₄); 1,00 mL de NaBH₄ (0,50 mol·L⁻¹); 50,0 mg de biocarvão e T = 40 °C.

3.2.2.8 Comparação com a literatura

Comparativamente a trabalhos encontrados na literatura utilizando nanopartículas de Co e/ou Pt depositadas em diferentes tipos de material de suporte, o nanocatalisador CoPtNPs-BC (75:25) apresentou resultados quantitativos de

hidrogênio produzido similares aos encontrados por Bu et al. (BU et al., 2023) e Zhang et al. (ZHANG et al., 2021a), melhores se comparados a por exemplo aos resultados apresentados por Akiti (AKTI, 2022), Altuner et al. (ALTUNER et al., 2022), Darabi et al. (DARABI et al., 2023), Li et al. (LIU et al., 2020), Ugale et al. (UGALE et al., 2022) e Zhang et al. (ZHANG et al., 2020), que podem ser vistos na Tabela 3.6. Ou seja, o nanocatalisador CoPtNPs-BC (75:25) apresentou alta cinética e eficiência de produção de hidrogênio. A energia de ativação na reação de hidrólise de NaBH_4 neste estudo foi de 28,37 kJ/mol, comparável àquela que foi obtida usando-se nanopartículas de cobalto suportada em nanoesfera de carbono (ZHANG et al., 2020), segundo resultados apresentados na Tabela 3.6. Por outro lado, apesar da redução do HGR ao longo dos ciclos catalíticos, os valores encontrados estão também de acordo com os resultados de alguns trabalhos encontrados na literatura. Apesar disso, pode-se considerar o nanocatalisador CoPtNPs-BC (75:25) de boa eficiência se comparado aos resultados dos sintetizados em trabalhos anteriores Tabela 3.6, que mostraram eficiência de geração de hidrogênio próximos ao encontrado neste estudo (ZHANG et al., 2020).

Tabela 3.5. Evolução de H₂ a partir de NaBH₄ empregando-se diferentes catalisadores.

Catalisador	HGR (mL _{H₂} ·min ⁻¹ ·g ⁻¹)	Reuso (%)	Energia de Ativação (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
Co@NC-600	2574	33,3 (5 cycle)	47,6	(JIANG et al., 2021)
CNSs@Co	7447	81,2% (5 cycle)	40,79	(ZHANG et al., 2020)
Co@NMGC	3575	82,5% (20 cycle)	35,2	(LI et al., 2020a)
CCs/Co	11600	---	33,4	(MAKIABADI; SHAMSPUR; MOSTAFAVI, 2020)
C-Co₃O	5430	---	55,9	(UGALE et al., 2022)
PdPtCo NPs	1109*	90,0 % (cycle 5)	36,98	(ALTUNER et al., 2022)
CNSs@Pt_{0.1}Co_{0.9}	8943	100 % (5 cycle)	38,0	(ZHANG et al., 2021a)
Co-PDA@BC	25	73,0 % (cycle 2)	31,3	(AKTI, 2022)
Pt@Ag NPs	702*	85,0 (5 cycle)	32,4	(DARABI et al., 2023)
H-Co/N/C- Ru@C-T	9816	81,3 (25 cycles)	26,9	(BU et al., 2023)
CoPtNPs-BC (75:25)	9335	74,5 (8 cycle)	28,37	Este trabalho

C-Co₃O (synthesize carbon loades cobalt oxide); **CCs/Co** (colloidal carbon spheres supported cobalt nanoparticle); **CNSs@Co** (Cobalt nanoparticles supported on carbon nanospheres); **Co-PDA@BC** (pistachio Shell-derived biochar supported cobalt catalysts); **CoPtNPs-BC (75:25)** (Cobalt-platinum bimetallic nanoparticles supported on bamboo biochar); **CNSs@Pt_{0.1}Co_{0.9}** (Carbon nanospheres supported bimetallic platinum-cobalt); **Co@NC-600** (metallic cobalt and N-doped carbon in porous architectures); **Co@NMGC** (nitrogen-doped mesoporous graphitic carbon encapsulated cobalt nanoparticles); **H-Co/N/C-Ru@C-T** (cobalt based framework and surface-coated carbon filme); **PdPtCo NPs** (palladium-platinum-cobalt nanoparticles); **Pt@Ag NPs** (platinum-based silver nanoparticles); *h⁻¹.

3.3 CONCLUSÃO PARCIAL

O catalisador bimetálico CoPtNPs-BC (75:25) foi sintetizado com sucesso, utilizando 0,06 mmol de metal e 50 mg de suporte de biocarvão de bambu. As nanopartículas bimetálicas de Co-Pt suportadas em biocarvão de bambu foram caracterizadas por MEV, EDS, TEM, FTIR, RAMAN e BET. Em seguida, iniciou-se a produção de hidrogênio com diferentes parâmetros para testar a atividade catalítica de CoPtNPs-BC (75:25), como dose de catalisador, dose de NaBH₄, concentração de NaOH e temperatura. A condição ótima escolhida foi de 0,06 mmol de catalisador, 0,50 mmol de NaBH₄ e temperatura de 40 °C que apresentou melhor HGR, de 9335,04 mL·min⁻¹·g⁻¹ e eficiência de 93,42%. A geração de hidrogênio seguiu o mecanismo de reação de pseudo-primeira ordem em relação ao NaBH₄ e ao catalisador e a energia de ativação calculada foi de 28,37 kJ·mol⁻¹, indicando alta capacidade de catálise de CoPtNPs-BC (75:25). Após 8 ciclos de reuso, a eficiência do catalisador na evolução de hidrogênio foi de 74,38 % mostrando uma alta estabilidade. Com isto, pode se afirmar que o catalisador CoPtNPs-BC sintetizado, apresenta vantagem econômica por contemplar quantidade reduzida de Pt, metal de alto custo, pela capacidade de reuso e também por utilizar carvão a base de biomassa de bambu como suporte, que é um material natural, abundante e de baixo custo, contribuindo igualmente para a sustentabilidade ambiental.

CAPÍTULO IV
CONCLUSÃO GERAL, SUGESTÕES, ANEXOS E REFERÊNCIAS

4.1 CONCLUSÃO GERAL

O presente trabalho consistiu no uso de biomassa de bambu para produção de biocarvão visando a utilização para síntese de carvão ativado e como suporte na produção de catalisador bimetálico. No processo de adsorção do AM pelo biocarvão ativado de bambu, a temperatura de 400 °C por 26 horas e condições de ativação pH = 8, dose de biocarvão ativado de 2,0 g·L⁻¹, concentração inicial de AM de 25,0 mg L⁻¹ mostraram melhor desempenho de adsorção. O processo de ativação proporcionou aumento da área superficial e volume de poros contribuindo para aumento da capacidade de adsorção do material. A capacidade máxima de remoção foi de AM foi de 66,34 mg·g⁻¹ a 55 °C. Por sua vez, o biocarvão de bambu como suporte, mostrou igualmente boa interação com os nanomateriais metálicos (Co e Pt) depositados, que nas condições de preparo do nanocatalisador com proporção molar de 75% de Co e 25% de Pt, 12,5% em relação ao NaBH₄, sem uso de NaOH, à temperatura de 40 °C, o nanocatalisador apresentou um HGR de 9335,04 mL·min⁻¹·g⁻¹ correspondente a uma eficiência de 93,42%, e baixa energia de ativação de 28,37 kJ·mol⁻¹. Em ambas as aplicações os materiais produzidos mostraram alta capacidade reutilização até pelo menos ao quinto ciclo. Em uma avaliação geral, o biocarvão de bambu mostrou ser um material promissor para utilização tanto para produção de biocarvão ativado e como suporte para ancoragem de nanopartículas metálicas para fins catalíticos.

4.2 PERSPETIVAS

- Estudo de possibilidade de aplicação do biocarvão após perda da eficiência tanto de adsorção como da utilização como suporte de no processo catalítico.
- Buscar outras aplicações para o biocarvão de bambu, como seu uso como adsorvente para outros contaminantes emergentes, suporte de catalisadores para outras reações de interesse e como modificador de eletrodos para determinação eletroquímica de analitos diversos por voltametria adsortiva.

4.3 ANEXOS

Tabela A1. Matriz para o Desenho de Experimento (CCD).

Ordem 1	Nº Exp.	Código	T (°C)	MP (u.a.)	[H ₂ O ₂] (% w/w)	t (horas)	EA (%)
27	1	-1	55	A26	1,0	2	22,26
38	2	-1	55	A35	15,5	3	29,61
28	3	-1	55	A26	30,0	2	48,88
40	4	0	55	A35	15,5	2	50,43
37	5	-1	55	A35	15,5	1	26,53
29	6	-1	55	A26	15,5	1	18,88
34	7	-1	80	A35	15,5	2	53,34
36	8	-1	55	A35	30,0	2	37,79
33	9	-1	30	A35	15,5	2	21,81
32	10	0	55	A26	15,5	2	56,06
35	11	-1	55	A35	1,0	2	20,81
39	12	0	55	A35	15,5	2	46,62
26	13	-1	80	A26	15,5	2	41,36
25	14	-1	30	A26	15,5	2	24,25
30	15	-1	55	A26	15,5	3	54,70
31	16	0	55	A26	15,5	2	41,86
7	17	1	30	A26	30,0	3	27,92
23	18	0	55	A35	15,5	2	43,79
18	19	1	80	A35	1,0	3	23,58
4	20	1	80	A26	30,0	1	96,73
22	21	0	55	A35	15,5	2	47,89
6	22	1	80	A26	1,0	3	25,19
12	23	0	55	A26	15,5	2	56,48
11	24	0	55	A26	15,5	2	40,24
14	25	1	80	A35	1,0	1	51,22
19	26	1	30	A35	30,0	3	22,23
1	27	1	30	A26	1,0	1	24,74
16	28	1	80	A35	30,0	1	73,71
17	29	1	30	A35	1,0	3	45,13
24	30	0	55	A35	15,5	2	49,54
3	31	1	30	A26	30,0	1	25,78

20	32	1	80	A35	30,0	3	90,24
2	33	1	80	A26	1,0	1	20,17
9	34	0	55	A26	1,0	2	54,76
13	35	1	30	A35	1,0	1	20,78
5	36	1	30	A26	1,0	3	45,95
21	37	0	55	A35	15,5	2	54,70
15	38	1	30	A35	30,0	1	22,37
8	39	1	80	A26	30,0	3	98,39
10	40	0	55	A26	15,5	2	41,89

Onde: AO é a ordem aleatória de execução dos experimentos, Código é a codificação, Té a temperatura de ativação do biocarvão, MP é a matéria-prima, [H₂O₂] é a concentração do agente ativador, t é o tempo e EA é a eficiência de adsorção de AM.

Tabela A2. Análise de Variância com valores significativos (nível de significância de 5%).

Fonte	GL	Valor F	Valor-P
Modelo	4	30,77	0,000
Blocos	1	7,10	0,012
Linear	2	34,93	0,000
Temperatura	1	41,22	0,000
[H ₂ O ₂]	1	28,64	0,000
Interação com 2 Fatores	1	46,13	0,000
Temperatura*[H ₂ O ₂]	1	46,13	0,000
Erro	35		
Falta de ajuste	27	2,52	0,088
Erro puro	8	*	*
Total	39		

Onde: GL é grau de liberdade

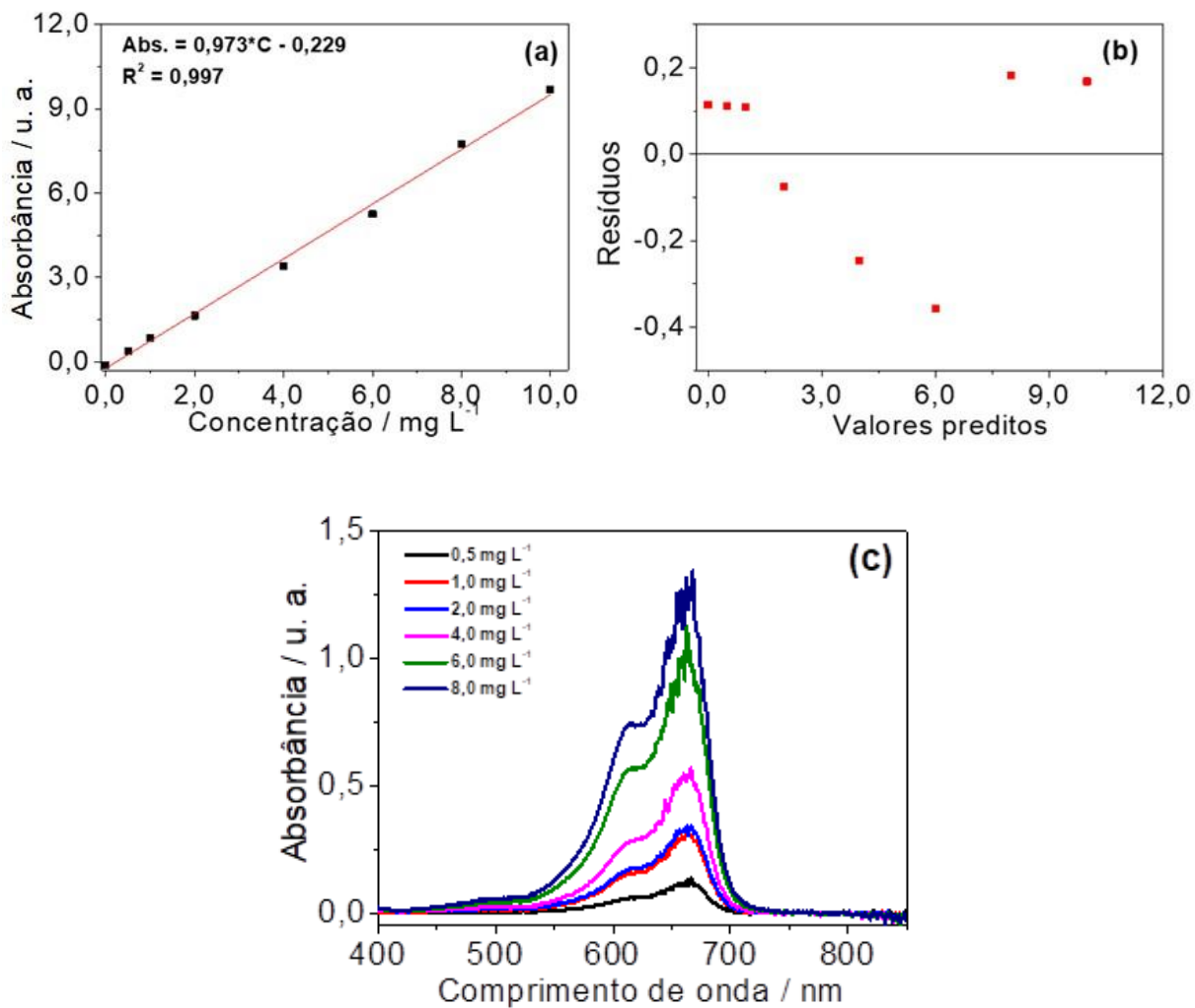


Figura A1. (a) Curva analítica construída para o AM, $\lambda = 665 \text{ nm}$ ($R^2 = 0,9994$); (b) Gráfico de resíduos; (c) Espectro UV-vis para soluções padrão de Azul de metileno

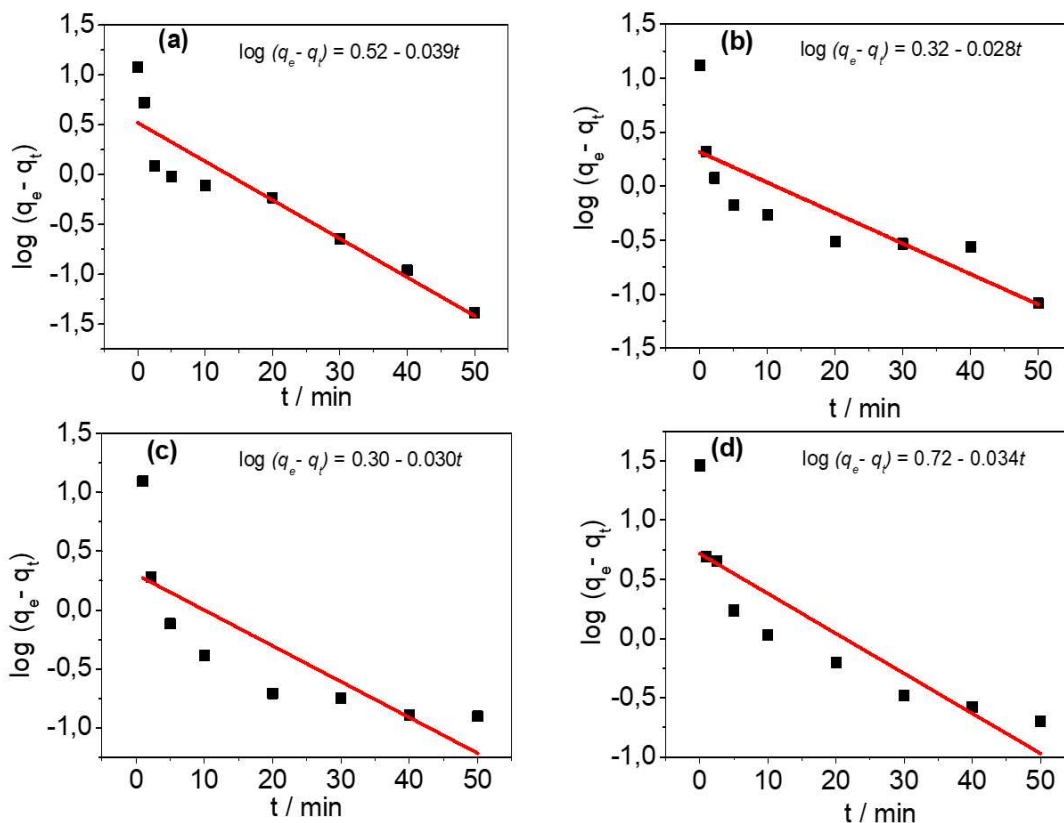


Figura A2. Modelo linear de pseudo-primeira ordem para diferentes concentrações de AM: (a) 25,0 mg L⁻¹ (b) 20,0 mg L⁻¹ (c) 50,0 mg L⁻¹ e (d) 100 mg L⁻¹.

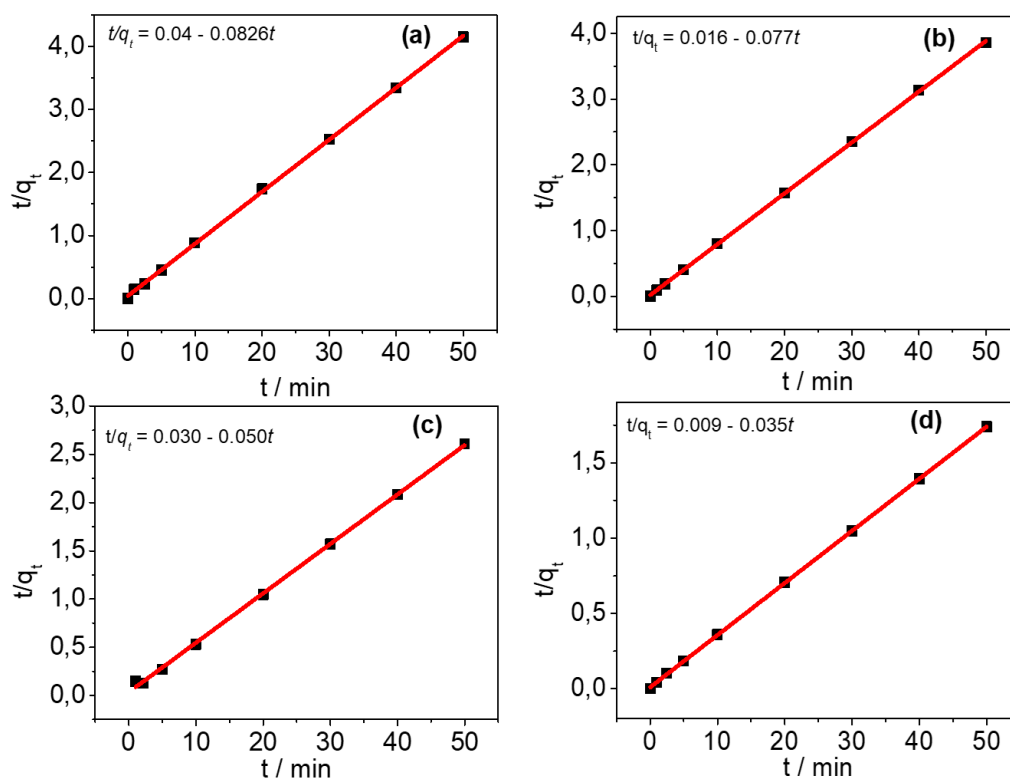


Figura A3. Modelo linear de pseudo-segunda ordem para diferentes concentrações de AM: (a) 25,0 mg L⁻¹ (b) 20,0 mg L⁻¹ (c) 50,0 mg L⁻¹ e (d) 100 mg L⁻¹.

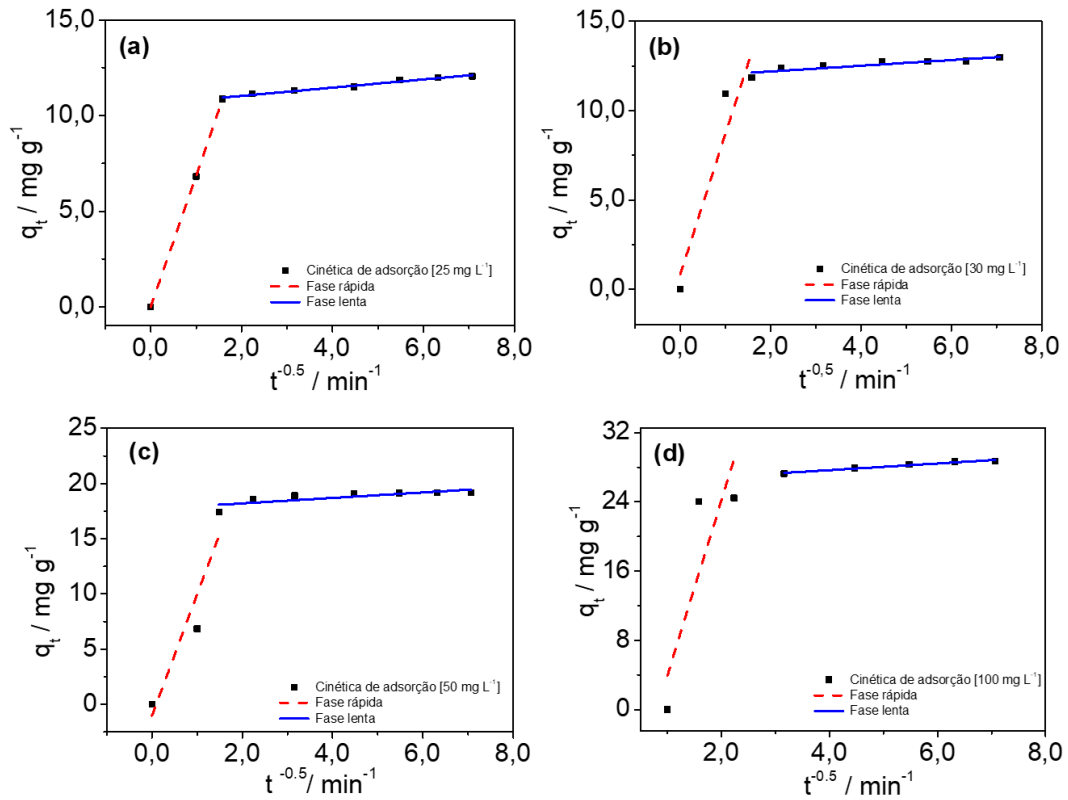


Figura A4. Modelo linear para difusão intrapartícula para diferentes concentrações de AM: **(a)** 25,0 mg L⁻¹ **(b)** 30,0 mg L⁻¹ **(c)** 50,0 mg L⁻¹ e **(d)** 100 mg L⁻¹.

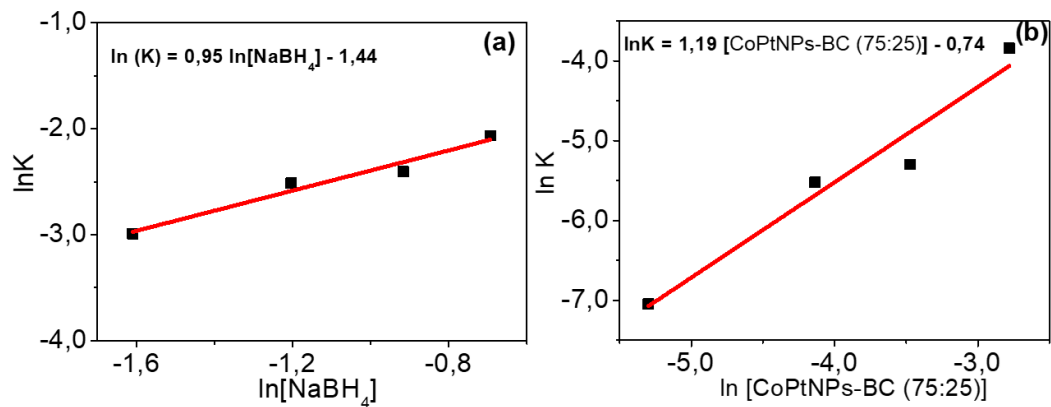


Figura A5. Gráficos de Arrhenius em termos de: **(a)** dose de NaBH₄ e **(b)** dose de catalisador (CoPtNPs-BC (75:25)).

4.3 REFERÊNCIAS

ABDELHAMID, H. N. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 1, p. 726–765, 1 jan. 2021.

ADENIYI, A. G. et al. Retort carbonization of bamboo (*Bambusa vulgaris*) waste for thermal energy recovery. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 25, n. 3, p. 937–947, 1 abr. 2023.

AKTI, F. Green synthesis of pistachio shell-derived biochar supported cobalt catalysts and their catalytic performance in sodium borohydride hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 83, p. 35195–35202, 1 out. 2022.

ALBORNOZ, M. R. **Bambusa tuldooides**. Disponível em: <<https://br.pinterest.com/pin/389842911467177485/>>. Acesso em: 15 maio. 2024.

ALMEIDA, C. A. P.; MACHADO, C.; DEBACHER, N. A. **Adsorption of methylene blue as a model for the use of Barro Branco as an alternative adsorbent for color removal**. Surface and Colloid Science. **Anais...**Berlin, Heidelberg: Springer, 2004.

ALTUNER, E. E. et al. Hydrogen production and photocatalytic activities from NaBH₄ using trimetallic biogenic PdPtCo nanoparticles: Development of machine learning model. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 184, p. 180–190, 1 ago. 2022.

AN, K.; SOMORJAI, G. A. Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 1, p. 233–248, 1 jan. 2015.

ANGTHARARUK, D.; PHASUK, S.; TAKOLPUCKDEE, P. Local Production and Characterization of Biochar from Bamboo Waste and the Removal of Natural Organic Matter from Nakhon Nayok River, Thailand. 2022.

ANISZEWSKA, M. et al. Physico-Mechanical and Energy Properties of Pine (*Pinus sylvestris*) and Beech (*Fagus sylvatica*) Wood from Railroad Ties. **Forests**, v. 15, n. 3, p. 485, mar. 2024.

ASCHER, S.; WATSON, I.; YOU, S. Machine learning methods for modelling the gasification and pyrolysis of biomass and waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 155, p. 111902, 1 mar. 2022.

ASIMAKIDOU, T. et al. Optimization of tin oxyhydroxide-decorated biochar for improved hexavalent chromium uptake from drinking water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 108051, 1 jun. 2022.

ASTM. **D1762 – 84 Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal**. Disponível em: <<https://www.astm.org/d1762-84r21.html>>. Acesso em: 12 dez. 2024.

AVELAR, F. F. et al. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4639–4645, 1 jun. 2010.

AZZINI, A.; CIARAMELLO, D. Bambu como matéria-prima para papel: IV - Estudos sobre o emprêgo de cinco espécies de *Bambusa*, na produção de celulose sulfato. **Bragantia**, v. 30, p. 305–319, maio 1971.

BAKARA, I. U. et al. Investigation of kinetics and thermodynamics of methylene blue dye adsorption using activated carbon derived from bamboo biomass. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 166, p. 112609, 1 ago. 2024.

BALBAY, A.; SELVITEPE, N.; SAKA, C. Fe doped-CoB catalysts with phosphoric acid-activated montmorillonite as support for efficient hydrogen production via NaBH₄ hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 1, p. 425–438, 1 jan. 2021.

BEDIA, J. et al. Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl₃. **C**, v. 6, n. 2, p. 21, jun. 2020.

BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 107891, 1 maio 2020.

BIEHLER, E.; QUACH, Q.; ABDEL-FATTAH, T. M. Application of Silver Nanoparticles Supported over Mesoporous Carbon Produced from Sustainable Sources as Catalysts for Hydrogen Production. **Energies**, v. 17, n. 13, p. 3327, jan. 2024.

BU, Y. et al. Magnetic recyclable catalysts with dual protection of hollow Co/N/C framework and surface carbon film for hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 938, p. 168495, 25 mar. 2023.

BUZATO, G.; OLÍVIO, P.; SOUZA, A. Efeito da modificação de um xerogel de sílica por dodecilsulfato de sódio para a adsorção do corante violeta cristal em meio aquoso. **Research Society and Development**, v. 10, p. e78101724470, 22 dez. 2021.

CÂNDIDO, N. R. et al. EXTRATOS PIROLENHOSOS DE CASCA DE COCO, ACÁCIA NEGRA E EUCALIPTO: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO *IN VITRO* COMO POTENCIAIS INIBIDORES DA UREASE. **Química Nova**, v. 46, p. 961–971, 27 nov. 2023.

CEYHAN, A. A.; EDEBALI, S.; FANGAJ, E. A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using Co-loaded resin catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, 4th International HYDROGEN TECHNOLOGIES Congress. v. 45, n. 60, p. 34761–34772, 9 dez. 2020.

CHAN, L. S. et al. Error Analysis of Adsorption Isotherm Models for Acid Dyes onto Bamboo Derived Activated Carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 535–542, 1 jun. 2012.

CHEN, J.; WU, S.; CHONG, K.-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, p. 1979–1986, 31 dez. 2003.

CHEN, Z. et al. Perspectives and challenges of hydrogen storage in solid-state hydrides. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 29, p. 1–12, 1 jan. 2021.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357, — 4ª Câmara - Meio Ambiente e Patrimônio Cultural**. Disponível em: <<https://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/legislacao/resolucoes/resolucao-conama-no-357-de-17-de-marco-de-2005/view>>. Acesso em: 11 set. 2024.

CORINGA, E.; GALIASSI, G.; CORINGA, J. **CAPACIDADE ADSORTIVA DO BIOCÁRVÃO DE RESÍDUO DA ACEROLA (*Malpighia emarginata* D.C) PARA EMPREGO EM TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTES**. Em: XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL. 7 nov. 2023. Disponível em: <<http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2023/IX-003.pdf>>. Acesso em: 5 jun. 2024

COSTA JUNIOR, S. et al. Classificação da qualidade da biomassa de árvores de acácia-negra para fins energéticos. **Ciência Florestal**, v. 33, p. e71436, 14 ago. 2023.

DAO, D. V. et al. Defect-rich N-doped CeO₂ supported by N-doped graphene as a metal-free plasmonic hydrogen evolution photocatalyst. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 16, p. 10217–10230, 28 abr. 2021.

DARABI, R. et al. Biogenic platinum-based bimetallic nanoparticles: Synthesis, characterization, antimicrobial activity and hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, Biohydrogen generation from lab to industry: Challenges and perspectives. v. 48, n. 55, p. 21270–21284, 30 jun. 2023.

DE FREITAS, F. P. et al. Adsorption of neutral red dye by chitosan and activated carbon composite films. **Heliyon**, v. 7, n. 7, p. e07629, jul. 2021.

ELMA KARAKAŞ, D.; KAYA, M.; HOROZ, S. Efficient hydrogen generation from the NaBH₄ methanolysis by waste material: banana peel. **Carbon Letters**, v. 32, n. 6, p. 1593–1601, 1 out. 2022.

ERAT, N.; BOZKURT, G.; ÖZER, A. Co/CuO–NiO–Al₂O₃ catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄. **International Journal of Hydrogen Energy**, Hydrogen Sourced from Renewables and Clean Energy: Feasibility of Large-scale Demonstration Projects. v. 47, n. 58, p. 24255–24267, 8 jul. 2022.

ERCAN, B. et al. Comparative studies of hydrochars and biochars produced from lignocellulosic biomass via hydrothermal carbonization, torrefaction and pyrolysis. **Journal of the Energy Institute**, v. 109, p. 101298, 1 ago. 2023.

ET, A. et al. REMOÇÃO DE CORANTE TEXTIL UTILIZANDO A CASCA DO ABACAXI COMO ADSORVENTE NATURAL. **HOLOS**, v. 3, p. 17, 23 set. 2018.

FANG, Y. et al. Closing the loop: Biochar-supported nickel catalyst for efficient hydrogen-rich syngas production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 80, p. 332–342, 28 ago. 2024.

FAYE, O.; SZPUNAR, J.; EDUOK, U. A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 29, p. 13771–13802, 5 abr. 2022.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2, p. 616–645, 15 mar. 2009.

FELISBERTO, M. H. F. et al. Young culm of *Dendrocalamus asper*, *Bambusa tuldooides* and *B. Vulgaris* as source of hemicellulosic dietary fibers for the food industry. **Food Research International**, v. 140, p. 109866, 1 fev. 2021.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue. **Fuel Processing Technology**, v. 99, p. 103–109, 1 jul. 2012.

GAO, J. et al. Dyeing sludge-derived biochar for efficient removal of antibiotic from water. **Science of The Total Environment**, v. 912, p. 169035, fev. 2024.

GE, Q. et al. Removal of methylene blue by porous biochar obtained by KOH activation from bamboo biochar. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 10, n. 1, p. 51, 16 ago. 2023.

GOETZ, N. M. et al. Estudo da eficiência do uso de bambu como bioadsorvente na remoção de azul de metileno. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, p. e20220065, 5 set. 2022.

GONÇALVES, G. R. F. et al. **ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM MEIO AQUOSO EMPREGANDO SILICA SBA-15 COMO ADSORVENTE**. Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. **Anais...** Em: XXXVII CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS. São Carlos, Brasil: Editora Edgard Blücher, out. 2015. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/20731>>. Acesso em: 24 out. 2024

GUELLATI, A. et al. Aluminum dispersed bamboo activated carbon production for effective removal of Ciprofloxacin hydrochloride antibiotics: Optimization and mechanism study. **Journal of Environmental Management**, v. 301, p. 113765, 1 jan. 2022.

HAPIZ, A. et al. Optimization and mechanistic approach for removal of crystal violet and methylene blue dyes via activated carbon from pyrolyzed-ZnCl₂ bamboo waste. **International Journal of Phytoremediation**, v. 26, n. 4, p. 579–593, 20 mar. 2024.

HARNCHANA, V. et al. Hierarchical Fe₃O₄-reduced graphene oxide nanocomposite grown on NaCl crystals for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells. **Scientific Reports**, v. 9, 6 fev. 2019.

HE, Z. et al. Pectin/graphene oxide aerogel with bamboo-like structure for enhanced dyes adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 652, p. 129837, 5 nov. 2022.

HEIDARINEJAD, Z. et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 2, p. 393–415, 1 mar. 2020.

HUANG, A. et al. Adsorption Characteristics of Chitosan-Modified Bamboo Biochar in Cd(II) Contaminated Water. **Journal of Chemistry**, v. 2022, n. 1, p. 6303252, 2022.

HUANG, D. et al. Influence of morphological and chemical features of biochar on hydrogen peroxide activation: implications on sulfamethazine degradation. **RSC Advances**, v. 6, n. 77, p. 73186–73196, 1 ago. 2016.

JAWAD, A. H.; ABDULHAMEED, A. S. Statistical modeling of methylene blue dye adsorption by high surface area mesoporous activated carbon from bamboo chip using KOH-assisted thermal activation. **Energy, Ecology and Environment**, v. 5, n. 6, p. 456–469, 1 dez. 2020.

JIANG, J. et al. Highly dispersed cobalt nanoparticles onto nitrogen-doped carbon nanosheets for efficient hydrogen generation via catalytic hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 64, p. 32403–32412, 16 set. 2021.

JODNOK, S. et al. Recycling disposable bamboo chopstick waste as a renewable energy resource: Case study in Khon Kaen University, Thailand. **Sustainable Environment Research**, v. 31, n. 1, p. 30, 7 out. 2021.

JUNIOR, L. M. C. et al. O desenvolvimento brasileiro das florestas de rápido crescimento com fins energéticos / The Brazilian development of the forest rapid growth for energy. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 28111–28125, 17 maio 2020.

KALDERIS, D. et al. Bamboo-derived adsorbents for environmental remediation: A review of recent progress. **Environmental Research**, v. 224, p. 115533, 1 maio 2023.

KARAMAN, O. Three-dimensional graphene network supported nickel-cobalt bimetallic alloy nanocatalyst for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride and developing of an artificial neural network modeling to forecast hydrogen production rate. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 181, p. 321–330, 1 maio 2022.

KEKES, T.; KOLLIPOULOS, G.; TZIA, C. Hexavalent chromium adsorption onto crosslinked chitosan and chitosan/ β -cyclodextrin beads: Novel materials for water decontamination. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105581, 1 ago. 2021.

KYTSYA, A. et al. Bimetallic Ni-Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of NaBH₄. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 908, p. 164484, 5 jul. 2022.

LAM, F. L. Y.; HU, X. *In situ* oxidation for stabilization of Fe/MCM-41 catalyst prepared by metal organic chemical vapor deposition. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 11, p. 1719–1723, 1 nov. 2007.

LEI, L. et al. Metallic Co and crystalline Co-Mo oxides supported on graphite felt for bifunctional electrocatalytic hydrogen evolution and urea oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 612, p. 413–423, 15 abr. 2022.

LI, J. et al. Encapsulated cobalt nanoparticles as a recoverable catalyst for the hydrolysis of sodium borohydride. **Energy Storage Materials**, v. 27, p. 187–197, 1 maio 2020a.

LI, N. et al. Insight into the Progress on Natural Dyes: Sources, Structural Features, Health Effects, Challenges, and Potential. **Molecules**, v. 27, n. 10, p. 3291, jan. 2022a.

LI, Q.; KIM, H. Hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis via Co-ZIF-9 catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 100, p. 43–48, 1 ago. 2012.

LI, Z. et al. A high-performance biochar produced from bamboo pyrolysis with *in-situ* nitrogen doping and activation for adsorption of phenol and methylene blue. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 11, p. 2872–2880, 1 nov. 2020b.

LI, Z. et al. **Eu-Mof Based Fluorescence Probe for Ratiometric and Visualization Detection of Copper Ions**. Rochester, NY, 4 dez. 2022b. Disponível em: <<https://papers.ssrn.com/abstract=4292993>>. Acesso em: 30 abr. 2024

LIN, J. et al. Phyto-mediated synthesis of nanoparticles and their applications on hydrogen generation on NaBH₄, biological activities and photodegradation on azo dyes: Development of machine learning model. **Food and Chemical Toxicology**, v. 163, p. 112972, 1 maio 2022a.

LIN, X.-M. et al. In Situ Probe of the Hydrogen Oxidation Reaction Intermediates on PtRu a Bimetallic Catalyst Surface by Core–Shell Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy. **Nano Letters**, v. 22, n. 13, p. 5544–5552, 13 jul. 2022b.

LIU, M. et al. Recent Advances in Noble Metal Catalysts for Hydrogen Production from Ammonia Borane. **Catalysts**, v. 10, n. 7, p. 788, jul. 2020.

LIU, Q. et al. Modified Bamboo Charcoal as a Bifunctional Material for Methylene Blue Removal. **Materials**, v. 16, n. 4, p. 1528, jan. 2023.

LUAN, Y. et al. High-performance, low-cost, chemical-free, and reusable bamboo drinking straw: An all-natural substitute for plastic straws. **Industrial Crops and Products**, v. 200, p. 116829, 15 set. 2023.

LYBEER, B. Age-related anatomical aspects of some temperate and tropical bamboo culms (Poaceae: Bambusoideae). 2006.

MAKIABADI, M.; SHAMSPUR, T.; MOSTAFAVI, A. Performance improvement of oxygen on the carbon substrate surface for dispersion of cobalt nanoparticles and its effect on hydrogen generation rate via NaBH₄ hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 3, p. 1706–1718, 13 jan. 2020.

MAMEDES, J. A.; RODRIGUES, M. P. J.; VANISSANG, C. A. Biomassa no Brasil. **Bolsista de Valor**, v. 1, p. 65–74, 2010.

MARAFON, A. C.; AMARAL, A. F. C.; LEMOS, E. E. P. DE. Characterization of bamboo species and other biomasses with potential for thermal energy generation > **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 49, p. e55282, 18 jul. 2019.

MARCHESAN, R. et al. QUALITY OF CHARCOAL FROM THREE SPECIES OF THE Eucalyptus AND THE Corymbia citriodora SPECIES PLANTED IN THE SOUTH OF TOCANTINS. **FLORESTA**, v. 50, n. 3, p. 1643, 10 jul. 2020.

MARINHO, N. P. CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS DO BAMBU (Dendrocalamus giganteus) E POTENCIAL DE APLICAÇÃO EM PAINÉIS DE. 2012.

MIRANDA, E. H. DE N. et al. Efeito de diferentes espécies de madeira e bambu na hidratação de matrizes à base de cimento Portland. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, p. e20220194, 4 nov. 2022.

MIRANDA, L. D. L. et al. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 88–97, 15 out. 2014.

MOREIRA, R. **Estudo da pirólise lenta da casca da castanha de caju**. Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais—São Paulo: Universidade de São Paulo, 21 ago. 2015.

MURALIKRISHNAN, R.; JODHI, C. Biodecolorization of reactive blue 19 using biochar derived from groundnut shell: batch adsorption isotherms, kinetics and regeneration studies. **Applied Nanoscience**, v. 13, n. 3, p. 2211–2221, 1 mar. 2023.

NOGUEIRA, M. C. DE J. A. et al. CHARACTERIZATION OF Corymbia citriodora WOOD FOR CONSTRUCTION. **HOLOS**, v. 1, p. 1–11, 15 jun. 2021.

NOTA TÉCNICA. Produção e Consumo de Hidrogênio em Refinarias no Brasil. 2022.

NYIKA, J.; DINKA, M. Activated bamboo charcoal in water treatment: A mini-review. **Materials Today: Proceedings**, International Conference on Applied Research and Engineering 2021. v. 56, p. 1904–1907, 1 jan. 2022.

ODEGA, C. A. et al. Potential application and regeneration of bamboo biochar for wastewater treatment: A review. **Advances in Bamboo Science**, v. 2, p. 100012, fev. 2023.

OLADOYE, P. O. et al. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**, v. 16, p. 100678, 1 dez. 2022.

OLIVEIRA, F. M. DE; COELHO, L. M.; MELO, E. I. DE. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, p. e12223, 6 dez. 2018.

PANWAR, N. L.; PAWAR, A. Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: a review. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 3, p. 925–947, 1 mar. 2022.

PARTHASARATHY, P. et al. Char Products From Bamboo Waste Pyrolysis and Acid Activation. **Frontiers in Materials**, v. 7, 29 jan. 2021.

PEDRANGELO, A. D. C. S.; RUFATO, D. B.; MOREIRAS, S. T. F. BAMBUSA TULDOIDES: ANÁLISE DE VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE FIBRAS DE BAMBU E ACETATO DE POLIVINILA. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 11, p. 47–66, 19 jan. 2022.

PUSCEDDU, E. Comparison between ancient and fresh biochar samples, a study on the recalcitrance of carbonaceous structures during soil incubation. **International Journal of New Technology and Research**, v. 3, p. 39–46, 1 mar. 2017.

QIN, L. et al. Influence of biomass components, temperature and pressure on the pyrolysis behavior and biochar properties of pine nut shells. **Bioresource Technology**, v. 313, p. 123682, 1 out. 2020.

QIN, Z. et al. Comparison of methods for activating sesame stalk lignin biochar for removing benzo[a]pyrene from sesame oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 266, p. 131208, 1 maio 2024.

QUEIROZ, M. V. L. et al. Uso de madeira de reflorestamento na indústria da construção civil: uma análise a partir da visão dos profissionais. **Sitientibus**, v. 1, n. 64, 2023.

RAVINDIRAN, G. et al. Soft computing-based models and decolorization of Reactive Yellow 81 using *Ulva Prolifera* biochar. **Chemosphere**, v. 287, p. 132368, 1 jan. 2022.

REN, Q. et al. Functionalization of renewable bamboo charcoal to improve indoor environment quality in a sustainable way. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, p. 119028, 10 fev. 2020.

RIBEIRO, G. B. DE D. et al. ECONOMIC VIABILITY OF FOUR CHARCOAL PRODUCTIVE SYSTEMS FROM MINAS GERAIS STATE. **Revista Árvore**, v. 44, p. e440101, 11 maio 2020.

ROY, H. et al. Synthesis, characterizations, and RSM analysis of *Citrus macroptera* peel derived biochar for textile dye treatment. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 41, p. 129–139, 1 jul. 2022.

SAHAY, P. et al. Removal of the emergent pollutants (hormones and antibiotics) from wastewater using different kinds of biosorbent—a review. **Emergent Materials**, v. 6, n. 2, p. 373–404, 1 abr. 2023.

SAKHIYA, A. K.; KAUSHAL, P.; VIJAY, V. K. Process optimization of rice straw-derived activated biochar and biosorption of heavy metals from drinking water in rural areas. **Applied Surface Science Advances**, v. 18, p. 100481, dez. 2023.

SANTI, A. M. M.; GONÇALVES, Z. DE L. Por trás da cortina de fumaça: trabalho e vida em carvoarias brasileiras. **Revista Tecnologia e Sociedade**, v. 15, n. 37, 1 jul. 2019.

SANTOS, J. L. et al. Functionalized biochars as supports for Pd/C catalysts for efficient hydrogen production from formic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 282, p. 119615, 1 mar. 2021.

- SARKER, P. et al. Thermally modified bamboo-eggshell adsorbent for phosphate recovery and its sustainable application as fertilizer. **Environmental Research**, v. 231, p. 115992, 15 ago. 2023.
- SCOTTI, R. et al. Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, v. 29, p. 208–212, abr. 2006.
- SEN, T. K. Application of Synthesized Biomass Bamboo Charcoal–Iron Oxide “BC/Fe” Nanocomposite Adsorbents in the Removal of Cationic Methylene Blue Dye Contaminants from Wastewater by Adsorption. **Sustainability**, v. 15, n. 11, p. 8841, jan. 2023.
- SHAH, K. N. A. K. A. et al. Feasibility Study on Biomass Bamboo Renewable Energy in Malaysia, Indonesia, Vietnam and Japan. **Chemical Engineering Transactions**, v. 89, p. 127–132, 15 dez. 2021.
- SILVA, H. D. M. et al. Produção e caracterização do biocarvão obtido de palha de cana-de-açúcar. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 28, n. 4, p. e20230218, 2023.
- SIMIONI, F. J. et al. CADEIA PRODUTIVA DE ENERGIA DE BIOMASSA FLORESTAL: O CASO DA LENHA DE EUCALIPTO NO POLO PRODUTIVO DE ITAPEVA - SP. **Ciência Florestal**, v. 28, p. 310–323, mar. 2018.
- SINGH, A. K.; XU, Q. Synergistic Catalysis over Bimetallic Alloy Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 5, n. 3, p. 652–676, 2013.
- SONG, F.-Z. et al. Metal–Organic Framework Templated Porous Carbon-Metal Oxide/Reduced Graphene Oxide as Superior Support of Bimetallic Nanoparticles for Efficient Hydrogen Generation from Formic Acid. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 1, p. 1701416, 2018.
- SPERANDIO, G. et al. Graphene Oxide from Graphite of Spent Batteries as Support of Nanocatalysts for Fuel Hydrogen Production. **Processes**, v. 11, n. 11, p. 3250, nov. 2023.
- SRIVASTAVA, N. et al. Utilization of waste tea leaves as metal-free catalyst for hydrogen generation via ethanolysis of Sodium Borohydride. **Biomass and Bioenergy**, v. 184, p. 107168, 1 maio 2024.
- SUHAIMI, N. et al. The Use of Gigantochloa Bamboo-Derived Biochar for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. **Adsorption Science & Technology**, v. 2022, p. 8245797, 1 jan. 2022.
- SUPEE, A. H.; ZAINI, M. A. A. Phosphoric acid-activated bamboo hydrochar for methylene blue adsorption: isotherm and kinetic studies. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 7, p. 8563–8577, 1 abr. 2024.
- THOTAGAMUGE, R. et al. Copper modified activated bamboo charcoal to enhance adsorption of heavy metals from industrial wastewater. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, p. 100562, 1 dez. 2021.
- TONG, Z. et al. Investigation of organic-shale nanopores in the Lower Cambrian Niutitang Formation using low temperature N₂ and CO₂ adsorption: Multifractality and classification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 337, p. 111935, 1 maio 2022.
- UGALE, A. D. et al. Cost-effective synthesis of carbon loaded Co₃O₄ for controlled hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 1, p. 16–29, 1 jan. 2022.

- VIGLAŠOVÁ, E. et al. Production, characterization and adsorption studies of bamboo-based biochar/montmorillonite composite for nitrate removal. **Waste Management**, v. 79, p. 385–394, set. 2018.
- XU, J. et al. Raman spectroscopy of biochar from the pyrolysis of three typical Chinese biomasses: A novel method for rapidly evaluating the biochar property. **Energy**, v. 202, p. 117644, 1 jul. 2020.
- XU, X. et al. Bamboo construction materials: Carbon storage and potential to reduce associated CO₂ emissions. **Science of The Total Environment**, v. 814, p. 152697, 25 mar. 2022.
- YAN, J. et al. Simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on graphene anchored with Pd–Pt nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 111, p. 392–397, 1 nov. 2013.
- YANG, F. et al. Bamboo-based magnetic activated carbon for efficient removal of sulfadiazine: Application and adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 323, p. 138245, 1 maio 2023.
- YE, J. et al. Abnormal adsorption and desorption of nitrogen at 77 K on coals: Study of causes and improved experimental method. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 70, p. 102940, 1 out. 2019.
- ZEGHIOUD, H.; MOUHAMADOU, S. Dye Removal Characteristics of Magnetic Biochar Derived from Sewage Sludge: Isotherm, Thermodynamics, Kinetics, and Mechanism. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 234, n. 4, p. 233, 27 mar. 2023.
- ZHANG, H. et al. Ultrafine cobalt nanoparticles supported on carbon nanospheres for hydrolysis of sodium borohydride. **Renewable Energy**, v. 162, p. 345–354, 1 dez. 2020.
- ZHANG, H. et al. Co-PDA@BC as an efficient catalyst for NaBH₄ hydrolysis. **Applied Surface Science**, v. 540, p. 148296, 28 fev. 2021a.
- ZHANG, J. et al. Origin of synergistic effects in bicomponent cobalt oxide-platinum catalysts for selective hydrogenation reaction. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 4166, 13 set. 2019.
- ZHANG, J.; ZHENG, J.; YANG, W. Green supercapacitor assisted photocatalytic fuel cell system for sustainable hydrogen production. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 126368, 1 jan. 2021.
- ZHANG, Y. et al. Mechanisms and adsorption capacities of hydrogen peroxide modified ball milled biochar for the removal of methylene blue from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 337, p. 125432, 1 out. 2021b.
- ZHAO, D. et al. Adsorption equilibrium and kinetics of dibenzothiophene from n-octane on bamboo charcoal. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 10, p. 3242–3247, mar. 2008.
- ZOU, D. et al. Effect of different amounts of bamboo charcoal on properties of biodegradable bamboo charcoal/polylactic acid composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 216, p. 456–464, 1 set. 2022.