



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

JUSTEM CAÓN CÓ

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE POLPA DE CAJU E SUA
MODIFICAÇÃO COM VANADATO DE BISMUTO PARA APLICAÇÃO EM
FOTOCATÁLISE**

LONDRINA
2024

JUSTEM CAÓN CÓ

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE POLPA DE CAJU E SUA
MODIFICAÇÃO COM VANADATO DE BISMUTO PARA APLICAÇÃO EM
FOTOCATÁLISE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Fotocatálise do corante AM.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia

Co-orientador: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira

LONDRINA
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

C111p Có, Justem Caón.
Produção de carvão ativado a partir de polpa de caju e sua modificação com vanadato de bismuto para aplicação em fotocatalise / Justem Caón Có. - Londrina, 2024.
96 f. ; il.

Orientador: Luiz Henrique Dall Antonia.
Coorientador: Odair Pastor Ferreira.
Dissertação (Mestrado em Psicologia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Psicologia, 2024.
Inclui bibliografia.

1. Carvão ativado - Tese. 2. Polpa de caju - biomassa - Tese. 3. Hidróxido de potássio - Tese. 4. Caracterização e Fotocatálise - Tese. I. Dall Antonia, Luiz Henrique. II. Ferreira, Odair Pastor. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Psicologia. IV. Título.

CDU 54

JUSTEM CAÓN CÓ

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE POLPA DE CAJU E SUA
MODIFICAÇÃO COM VANADATO DE BISMUTO PARA APLICAÇÃO EM
FOTOCATÁLISE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Fotocatálise do corante AM.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’ Antonia
(Orientador)

Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira (Co-orientador)

Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Deize Dias Lopes
(membro da banca examinadora)
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Roberto de Matos

(membro da banca examinadora)

Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 26 de março de 2024.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus Todo-Poderoso pelo dom da vida e por iluminar meu caminho em todos os momentos. Uma pergunta com a qual me deparei foi se eu viria para o Brasil para estudar ou por motivos de tratamento médico. Hoje, só tenho a agradecer a Deus, pois estou concluindo mais uma etapa do meu percurso acadêmico.

Agradeço ao meu orientador, Professor Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia, e ao meu co-orientador, Professor Dr. Odair Pastor Ferreira, amigos para todas as horas, que me acompanharam ao longo desses dois anos de mestrado. Obrigado pela orientação e pela vossa confiança em mim durante este período.

Aos professores do Instituto de Ciências Exatas, em especial do Departamento de Química, agradeço pela contribuição dada durante este período do mestrado.

A meu pai, Caón Có, que nos três irmãos deu dinheiro pela primeira vez para irmos nos matricular e, na época, nos disse: "Vão se matricular e estudar como seus colegas. Sei que não vou beneficiar dos seus estudos, mas outros familiares sim." Essa declaração do meu pai foi profética, pois, logo no meu primeiro ano do ensino médio, ele faleceu.

A minha mãe, Aodje Indi, que só fui perceber que passava fome quando eu tinha 14 anos de idade e comecei a ganhar consciência. Obrigado por tudo que tem feito por nós, mãe.

Ao meu tio e pai, Alexandre Indi, que sempre depositou confiança em mim. Lembro-me durante minha preparação para vir estudar no Brasil, estávamos juntos e recebemos várias ligações que me deixaram preocupado. Todo mundo aconselhava a focar no essencial e deixar a brincadeira de lado. Lembro-me de uma vez em que estávamos conversando sobre meus preparativos e você me disse algo que jamais esquecerei: "Nem todos se importam em ajudar alguém a estudar, pois o retorno demora." Obrigado por confiar em mim. Hoje, estou muito satisfeito porque sinto que cumpri minha missão.

Aos colegas do laboratório (LEMA), especialmente Daina, Luan, Pedro, Julia, Gustavo, Thalita, Willian e João, pelas partilhas e amizades ao longo desses dois anos.

Aos colegas e amigos Alexandre Guimarães e Maria, que ajudaram no processo de ativação do meu material.

A Paulo Rogério C. da Silva, pelas análises, discussões e colaboração.

À Igreja Presbiteriana Independente de Londrina (IIº IPI-Filadélfia), pelo apoio, palavras de consolo e companhia nos momentos bons e ruins nestes dois anos.

E a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para meus estudos.

À Coordenação de CAPES, pelas bolsas concedidas.

Acredite em si mesmo e em tudo o que você é.
Saiba que há algo dentro de você que é maior do
que qualquer obstáculo.

Christian D. Larson

RESUMO

CÓ, Justem Caón. **Produção de carvão ativado a partir de polpa de caju e sua modificação com vanadato de bismuto para aplicação em fotocatalise**. 2024. (Número total de folhas) 96 f. Dissertação de Mestrado em Química – Universidade Estadual de Londrina – *campus* UEL, UEL, 2024.

Atualmente, a crescente preocupação com o meio ambiente tem impulsionado o desenvolvimento de novas tecnologias voltadas para a redução dos impactos ambientais causados pelas atividades humanas, como as emissões de CO₂ na atmosfera, as crises energéticas e ambientais. Nesse contexto, a preparação de carvões ativados a partir de resíduos de biomassa emerge como uma rota economicamente viável, atraente e promissora, dadas as propriedades dos materiais produzidos. Os materiais de origem renovável, como cascas de coco, serragem e bagaço de cana-de-açúcar, entre outros, são aproveitados para esse fim, contribuindo para a redução do desperdício e para a sustentabilidade ambiental. O principal objetivo deste estudo é produzir carvão ativado a partir da polpa de caju, seguido pela modificação com vanadato de bismuto (BiVO₄), visando à obtenção de um material com propriedades fotocatalíticas e aprimoradas para a remoção do corante azul de metileno. Foram utilizadas diversas técnicas de caracterização de materiais, tais como análise termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial (TGA-DSC), para verificar a estabilidade térmica e o fluxo de calor. A morfologia dos materiais e a análise elementar foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A estrutura cristalina foi verificada por Difração de Raios-X (DRX), enquanto os grupos funcionais foram determinados pela Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A área específica da superfície e a distribuição do volume dos poros foram determinadas pelo método de fisiossorção de gás nitrogênio, e seguiu-se com aplicação para descoloração fotocatalítica do corante azul de metileno. Houve a sequencial perda de grupos funcionais durante o processo de produção desse adsorvente, logo na submissão a carbonização, desapareceram as bandas de estiramento C-OH da hidroxila dos álcoois e C-H de grupamento sp³. Na estrutura morfológica, foram observadas diferenças nos Carvões Ativados Quimicamente Produzido e Comercial (CAQP e CAC) quando comparados com às suas modificações com o BiVO₄, nos carvões ativados, foram verificados crescimento de placas nas superfícies desses materiais, enquanto no BiVO₄ puro, e em sua modificação com os carvões, foram observadas estruturas empilhadas em forma de placas e pequenas partículas na superfície do mesmo. No CAC, foram observados picos bem definidos devido às impurezas de óxidos de silício (SiO₂) contidas no material; no entanto, as demais amostras apresentaram estruturas de halos amorfos. Após a ativação do CAQP, o carvão obtido teve um aumento da área específica superficial (ASS) de 438 vezes em comparação com o carvão pirolisado (CP). Esse aumento sofreu um decréscimo para 225,7 vezes quando foi modificado com o BiVO₄, devido à impregnação do BiVO₄ na superfície do CAQP. Quanto à aplicação fotocatalítica, o Carvão Ativado Quimicamente Produzido e modificado com o BiVO₄ (CAQP-BiVO₄) apresentou um desempenho de descoloração do corante azul de metileno de 55%, enquanto o Carvão Ativado Comercial e modificado com o BiVO₄ (CAC-BiVO₄), obteve uma descoloração de 12%. Portanto, observa-se que a polpa de caju é um bom adsorvente para produzir carvão ativado, servindo como uma alternativa de baixo custo que atende às necessidades ambientais e agrega valor socioeconômico, além de contribuir para a redução dos custos de disposição final.

Palavras-chave: Carvão ativado; Biomassa; Polpa de caju; Hidróxido de potássio; Caracterização e Fotocatálise.

ABSTRACT

CÓ, Justem Caón. **Production of activated carbon from cashew pulp and its modification with bismuth vanadate for application in photocatalysis.** 2024. (Total number of sheets) 96 f. Master's Thesis in Chemistry – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

Currently, growing concern about the environment has driven the development of new technologies aimed at reducing environmental impacts caused by human activities, such as CO₂ emissions into the atmosphere, energy and environmental crises. In this context, the preparation of activated carbons from biomass waste emerges as an economically viable, attractive and promising route, given the properties of the materials produced. Materials of renewable origin, such as coconut shells, sawdust and sugar cane bagasse, among others, are used for this purpose, contributing to the reduction of waste and environmental sustainability. The main objective of this study is to produce activated carbon from cashew pulp, followed by modification with bismuth vanadate (BiVO₄), aiming to obtain a material with photocatalytic properties and improved for the removal of methylene blue dye. Various material characterization techniques were used, such as thermogravimetric analysis and Differential Scanning Calorimetry (TGA-DSC), to verify thermal stability and heat flow. The morphology of the materials and the elemental analysis were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The crystalline structure was verified by X-ray Diffraction (XRD), while the functional groups were determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The specific surface area and pore volume distribution were determined by the nitrogen gas physisorption method, and followed by application for photocatalytic decolorization of methylene blue dye. There was a sequential loss of functional groups during the production process of this adsorbent, as soon as it was submitted to carbonization, the C-OH stretching bands of the hydroxyl of alcohols and C-H of the sp³ group disappeared. In the morphological structure, differences were observed in Chemically Produced and Commercial Activated Carbons (CAQP and CAC) when compared to their modifications with BiVO₄, in activated carbons, plaque growth was observed on the surfaces of these materials, while in pure BiVO₄, and in its modification with coal, stacked structures in the form of plates and small particles were observed on its surface. In CAC, well-defined peaks were observed due to the silicon oxide impurities (SiO₂) contained in the material; however, the remaining samples presented amorphous halo structures. After CAQP activation, the obtained charcoal had an increase in specific surface area (SSA) of 438 times compared to pyrolyzed charcoal (CP). This increase decreased to 225.7 times when it was modified with BiVO₄, due to the impregnation of BiVO₄ on the CAQP surface. Regarding the photocatalytic application, the Chemically Produced Activated Carbon and modified with BiVO₄ (CAQP-BiVO₄) showed a methylene blue dye decolorization performance of 55%, while the Commercial Activated Carbon and modified with BiVO₄ (CAC-BiVO₄), achieved a discoloration of 12%. Therefore, it is observed that cashew pulp is a good adsorbent for producing activated carbon, serving as a low-cost alternative that meets environmental needs and adds socioeconomic value, in addition to contributing to the reduction of final disposal costs.

Key-words: Activated charcoal; Biomass; Cashew stalk; Potassium hydroxide; Characterization and Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema simplificado da estrutura de poros do carvão comum e ativado	29
Figura 2 – Ilustração da estrutura porosa de dimensões de carvão ativado.....	30
Figura 3 – Demonstração de como ocorre o processo de ativação química	32
Figura 4 – representa um modelo de preenchimento das monocamadas em um sólido poroso	33
Figura 5 – Esquema de como é o processo de produção de carvão usando ativação física.	34
Figura 6 – A ilustração dos grupos funcionais importantes que podem estar presentes na superfície de um CA.	40
Figura 7 – Imagem da estrutura tetragonal zircônia de BiVO_4	43
Figura 8 – A ilustração de diagrama de bandas das estruturas cristalinas scheelita monoclinica e zircônia tetragonal do BiVO_4 em função dos seus valores de <i>band gap</i>	44
Figura 9 – Representação esquemática (a) da estrutura cristalina de scheelita para BiVO_4 (b) tetragonal scheelita (ts) e (c) monoclinica scheelita (ms) do BiVO_4	45
Figura 10 – Esquema de diagramas de bandas de energia para a) condutores, b) semicondutores e c) isolantes.	46
Figura 11 – Representação esquemática do processo de Fotocatálise completa de um semicondutor irradiada através da luz visível.	48
Figura 12 – Etapas de produção, caracterização de carvões ativados a partir do pedúnculo de caju e aplicação fotocatalítica e adsorção do AM.....	51
Figura 13 – Foto ilustrativa da sequência de preparação da matéria-prima: a) pedúnculo de caju cortado em fatias; b) a fruta em processo de secagem; c) o moedor do material; d) pedúnculo de caju moído	53
Figura 14 – O material antes de ser carbonizado a); depois da carbonização do material b).	53
Figura 15 – Esquema de síntese do BiVO_4	56
Figura 16 – Esquema da modificação dos CAs com o BiVO_4	56
Figura 17 – Curvas termogravimétricas e calorimétricas para o caju moído.	64
Figura 18 – Curvas termogravimétricas e calorimétricas para: CP, CAC e CAQP.....	65
Figura 19 – Os espectros de FT-IR da amostra de caju moído in natura e do CP.....	66
Figura 20 – Espectros de infravermelho por transformada de Fourier do Carvão Ativado Comercial (CAC) (a) e o Carvão Ativado Quimicamente	

Produzido (CAQP) (b).	68
Figura 21 – Difrátogramas de raios-X do CM e de CP.	69
Figura 22 – Difrátogramas de raios-X para o CAC e o CAQP	71
Figura 23 – DRX do BiVO_4 puro e modificado com os carvões ativados, BiVO_4 (a); CAC- BiVO_4 (b) e CAQP- BiVO_4 (c).....	72
Figura 24 – Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizando o modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET): CP (a); CAC (b).	74
Figura 25 – Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizando o modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET): CAQP (a); CAC- BiVO_4 (b).	74
Figura 26 – Análise morfológica das imagens de MEV para: CM (a); CP (b).	76
Figura 27 – Imagens de MEV das amostras de CAQP (A) e CAC (B).....	77
Figura 28 – Imagens de MEV das amostras de BiVO_4 (a), CAC- BiVO_4 (b) e CAQP- BiVO_4 (c).....	79
Figura 29 – A degradação de corante azul de metileno através do estudo de Fotólise.....	80
Figura 30 – A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada através de foto- oxidação do corante azul de metileno, e os resultados da descoloração de corante ao longo do tempo.	81

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – – Evolução da produção mundial de castanha de caju e participação do Brasil	26
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais países produtores de frutas no mundo – 2017.....	23
Tabela 2 – Produção, área colhida e produtividade de castanha de caju, 2014.....	25
Tabela 3 – As principais funções de poros.	29
Tabela 4 – Os precursores utilizados na produção de carvões ativados e os principais autores	38
Tabela 5 – Valores de massa em diferentes tempos durante processo de secagem para amostra do pedúnculo de caju	52
Tabela 6 – Os dados do processo de carbonização do caju moído.	54
Tabela 7 – Reagentes empregados na síntese do Vanadato de Bismuto	56
Tabela 8 – O rendimento do carvão ativado em uma impregnação de 1:4 (CAJU/KOH) durante 1 hora a 700 °C.	61
Tabela 9 – Atribuições de bandas características de absorção foram obtidas por meio de caracterização no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para as amostras de CM, CP, CAQP e CAC	69
Tabela 10 – Valores área específica superficial (ASS), volume de poros específico e distribuição de tamanhos de poros por meio do procedimento de fisiossorção de N ₂ a 77 K (adsorção-dessorção), aplicando os métodos de BET e BJH.	75
Tabela 11 – Porcentagem de descoloração e a concentração do corante AM.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UEL	Universidade Estadual de Londrina
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
CA	Carvão Ativado
CAC	Carvão Ativado Comercial
CAQP	Carvão Ativado Quimicamente Produzido
CAC-BiVO₄	Carvão Ativado Comercial e Vanadato de Bismuto
CAQP-BiVO₄	Carvão Ativado Quimicamente Produzido e Vanadato de Bismuto
CP	Carvão Pirolisado
CM	Caju Moído
BiVO₄	Vanadato de Bismuto
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
TGA	Análise Termogravimétrica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
KOH	Hidróxido de Potássio
K₂CO₃	Carbonato de Potássio
ZnCl₂	Cloreto de Zinco
H₃PO₄	Ácido Fosfórico
POA's	Processos Oxidativos Avançados
TiO₂	Dióxido de Titânio
•OH	Hidroxila
ZrO₂	Oxido de Zircônio
<i>m</i>-BiVO₄	Vanadato de Bismuto Monoclínico
<i>ts</i>-BiVO₄	Vanadato de Bismuto Tetragonal
BC	Banda de Condução

BV	Banda de Valência
EDTA	Ácido Etilenodiamino tetra-acético
NH₄VO₃	Hidróxido de Vanádio
Bi(NO₃)₃.5H₂O	Nitrato de Bismuto Pentahidratado
AM	Azul de Metileno
NaOH	Hidróxido de Sódio
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
μl	Microlitros

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	OBJETIVOS.....	22
2.1.	Objetivo geral	22
2.2.	Objetivos específicos	22
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	23
3.1.	Panorama global de produção de frutas	23
3.2.	Breve contexto global de produção de caju e tendência.....	24
3.3.	CARVÃO ATIVADO	26
3.3.1	Características de carvão ativado	26
3.3.2	Porosidade	27
3.3.3	A adsorção do carvão ativado.....	30
3.3.4	Produção de carvão ativado	31
3.3.5	Método de ativação química.....	34
3.3.6	Precusores	37
3.3.7	Carbonização	38
3.4.	Características físico-químicas do carvão ativado.....	39
3.4.1	Características químicas superficiais.....	39
3.5.	Materiais Fotocatalisadores	40
3.5.1.	Vanadato de bismuto (BiVO_4).....	42
3.5.2.	Estrutura e Composição de BiVO_4	49
4.	METODOLOGIA.....	51
4.1.	Obtenção do material carbonáceo a partir do pedúnculo de caju	51
4.2.	A obtenção do Vanadato de Bismuto e sua modificação com os carvões ativados..	55
4.3.	Caracterização	57
	<i>Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial (TGA-DSC)</i>	57
	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	58
	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	58
	<i>Análise da área superficial específica</i>	58
	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	59
4.4.	Processo de Fotocatálise usando o corante azul de metileno	59
4.4.1.	Fotólise	59
4.4.2.	Ensaio fotocatalítico	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	Caracterização dos materiais aplicados	61
5.2.	Fotólise	80
5.3.	Avaliação da atividade Fotocatalítica.....	81
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	86
	REFERÊNCIAS	87

1. INTRODUÇÃO

O universo tem indicado sinais de potenciais ameaças que podem levar a situações caóticas devido ao crescimento da população e ao consequente aumento da produção industrial, à mecanização da agricultura e à crise energética deste planeta (MOREIRA *et al.*, 2006). A busca por fontes alternativas de energia limpa e renovável tornou-se de grande relevância, assim como por dispositivos de armazenamento e conversão de energia que sejam baratos, verdes e sustentáveis. Atualmente, uma considerável parte da pesquisa em ciência de materiais está voltada para o estudo de materiais novos, inteligentes e funcionais para essas aplicações (GHOSH, *et al.*, 2019).

(PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006; ALMEIDA, 2013), destacam que os materiais de carbono, juntamente com os óxidos metálicos e polímeros condutores, chamaram atenção para aplicações eletroquímicas. De acordo com (MARIANNA, GODOI, FARIA, 2020), destacam-se que, considerando sua versatilidade, abundância, economia e não toxicidade, assim como a alta condutividade, inércia química e estabilidade térmica.

Ainda nessa perspectiva de (GHOSH *et al.*, 2019), afirmaram, por outro lado, que vários materiais de carbono nanoestruturados, como grafeno, nanotubos de carbono, nanocébolos de carbono, nanofibras de carbono e seus materiais compósitos, têm sido usados como eletrodos em células eletroquímicas, juntamente com seus compósitos com óxidos metálicos.

Sendo assim, um dos materiais de eletrodo à base de carbono frequentemente usados é o carvão ativado (CA). Ele é um material com estrutura basicamente amorfa, com domínios nanografíticos, apresenta característica do tipo micro ou mesoporoso, com alta área superficial, boa reatividade superficial e densidade muito baixa. Ele é utilizado em várias áreas da ciência moderna e aplicações, como adsorção, purificação, catálise, detecção de gases e moléculas, armazenamento de energia, e também como suporte de catalisador etc. (BOUCHELTA, *et al.*, 2008). A principal vantagem do CA é que ele pode ser sintetizado a partir dos precursores orgânicos com alto teor de carbono, como resíduos de biomassa como sabugo de milho, casca de arroz, bagaço de cana, entre outros, mediante a ativação física e a ativação química (ALVES, *et al.*, 2022).

Devido a origem e o valor da matéria-prima, a fabricação de carvão ativado as vezes é de alto custo (WERLANG, *et al.*, 2013). Para reduzir esses gastos e promover a proteção e a preservação ambiental, diferentes materiais orgânicos podem ser aproveitados para a produção de carvão ativado, tais como: casca de café (SANTOS *et al.*, 2015), casca de castanha de caju (THANG *et al.*, 2021; GARG; DAS, 2019), casca de babaçu (SILVA, *et al.*, 2020), mesocarpo de coco-da-baía (MORAIS, 2014), resíduos de acerola (SILVA, *et al.*,

2015b), resíduo de casca da acácia negra (LINHARES, MARCÍLIO, MELO, 2016) e casca de coco verde (TEXEIRA, 2020) entre outros.

Considerando o Brasil como um dos principais países produtores de frutas no mundo, há uma enorme quantidade de resíduos agroindustriais que podem ser utilizados para a produção de novos materiais. O Nordeste é a região onde a plantação de caju é mais comum, com o aproveitamento mais concentrado na castanha. No entanto, apenas 6% do pedúnculo é aproveitado. Portanto, o aproveitamento deste produto serviria para agregar valores econômicos e diminuir o impacto ambiental (MACHADO, 2009).

O cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) é uma planta pertencente à família das anacardiáceas, é considerado uma das plantas tropicais e diferenciado por dois grupos principais: o cajueiro anão-precoce, o de menor porte com uma altura média de aproximadamente 4 metros, o diâmetro da copa chega cerca de 6 metros, e do tipo comum (antiga geração) que chega provavelmente até mais do que dobro da anão-precoce. O fruto dele é a castanha formada pela casca (epicarpo, mesocarpo, que contém a parte superficial é intermédio da castanha) e pela amêndoa da castanha. A castanha está ligada ao pedúnculo (falso fruto) do caju que ocupa a maioria do produto (MARTINS, 2018).

O pedúnculo do caju parte mais espessa da fruta, possui peso médio na faixa de 70g a 90g, com comprimento de 6 cm a 10 cm e contém um alto valor nutritivo. Esta é rica em vitamina C, açúcar, minerais e pigmentos naturais que conferem ao caju sua cor amarela ou vermelha característica. O teor de vitamina C no pedúnculo é cerca de cinco vezes maior do que na laranja. O pedúnculo representa aproximadamente 90% da fruta, enquanto a castanha corresponde a apenas 10%. O pedúnculo é considerado um falso fruto ou pseudofruto. Além de suas qualidades nutricionais, o pedúnculo do caju também possui características sensoriais apreciadas, é adocicado e suculento. No entanto, quando aplicado no desenvolvimento de produtos, as propriedades sensoriais podem ser diferentes da fruta in natura (MENEZES; ALVES, 1995; NETO, 2010).

No que se refere à castanha de caju, uma das frutas mais comercializadas e consumidas no mundo, sua amêndoa é de extrema importância devido ao seu sabor e aos benefícios que proporciona à saúde humana. A amêndoa da castanha de caju é amplamente consumida, principalmente nos países do Ocidente, na Índia e nos Estados Unidos da América.

O caju gera uma fonte de renda para a região Nordeste e para o país, principalmente na época da seca, assim como abastece várias indústrias nacionais, proporciona a incorporação de mão de obra e além de produzir matérias-primas destinadas para exportação que culmina com geração de receitas internas ao cofre do estado (LIMA, 2017). Ainda de

acordo com a autora supracitada, a produção de caju está concentrada no Nordeste brasileiro, que é responsável por cerca de 98% da produção nacional. Isso deve-se a ser uma zona tropical e de terra muito leve na camada superficial que favorece a plantação de caju e, com destaque o estado do Ceará é responsável por 40% da produção nacional, seguidos pelos estados do Rio grande do Norte, Piauí e o Maranhão. Estes estados possuem área cultivada do caju superior a 700 mil hectares. A autora ressaltou ainda que, o pedúnculo possibilita a produção de bebidas, doces, ração animal e é utilizado como refeição de mesa. E devido a sua estrutura física ser facilmente perecível, estima-se que acima de 90% desse produto é desperdiçado.

Portanto, devido à preocupação com o aumento da produção agrícola e industrial, a crise energética e o descarte inadequado da matéria-prima em locais inapropriados, a produção de carvão ativado se apresenta como uma das tecnologias mais adequadas para o controle ambiental, utilizando matérias-primas para minimizar a relação custo/benefício em um processo que empregue esse material de baixo custo.

Assim sendo, a produção de carvão ativado a partir da polpa de caju torna-se uma pesquisa inédita, econômica, social e ambientalmente válida, contribuindo para a academia. Neste contexto, o presente trabalho busca obter o carvão ativado por meio da carbonização e ativação química da polpa de caju, com a subsequente modificação com vanadato de bismuto (BiVO_4). Um dos agentes ativantes utilizados para ativação química é a base forte de hidróxido de potássio (KOH). Ele é um dos compostos químicos fortemente utilizados para sintetizar o CA a partir de biomassas lignocelulósicas, com a finalidade de aumentar a área superficial específica, porosidade e cristalinidade da amostra ativada final (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; YU; CHANG; WANG, 2016). O objetivo desta pesquisa é produzir, caracterizar os materiais obtidos e aplicar os compósitos na degradação fotocatalítica e adsorção do corante azul de metileno (AM).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

- Produzir carvão ativado a partir da polpa de caju, seguido pela modificação com vanadato de bismuto, visando a obtenção de um material com propriedades fotocatalíticas aprimoradas para a remoção de corante azul de metileno;

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar os carvões ativados com vanadato de bismuto;
- Caracterizar os materiais obtidos pelas técnicas de: TGA-DSC, FTIR, MEV e DRX e a isoterma de fisiossorção de N₂;
- Aplicar os compósitos na descoloração fotocatalítica de corante azul de metileno;
- Avaliar a porosidade interna dos carvões ativados; e
- Comparar o desempenho fotocatalítico dos materiais obtidos.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. PANORAMA GLOBAL DE PRODUÇÃO DE FRUTAS

Na perspectiva de (ANDRADE, 2020), através do Departamento de Economia Rural- DERAL a produção mundial de frutas tem mostrado um crescimento acelerado e contínuo ao longo dos anos. Nos anos 89/91, a produção mundial de frutas era de 420 milhões de toneladas, depois de cinco anos, a produção de frutas no mundo chegou a 500 milhões de toneladas e já para o ano de 2017, o mundo colheu-se cerca de 865,2 milhões de toneladas.

Na posição mais proeminente de produção de frutas, três países se destacam como os principais produtores: China, Índia e Brasil, que juntos respondem por cerca de 49,5% da produção mundial. A China lidera a produção global e é a segunda maior potência em exportação de frutas. Já as produções do Brasil e da Índia estão principalmente direcionadas para atender às demandas de seus mercados internos, resultando em uma menor participação no mercado mundial de exportação de frutas (ANDRADE, 2020).

Apesar de o Brasil ocupar o terceiro lugar como maior produtor de frutas no mundo, sua participação no mercado global de exportação de frutas é relativamente pequena. Em 2019, o Brasil contribuiu apenas com 2,4% do valor das exportações mundiais de frutas. Nesse aspecto, o país ficou atrás de nações como Estados Unidos, Espanha, China, Chile, Tailândia, México, Itália, Turquia e Equador (VIDAL, 2021).

Tabela 1- Principais países produtores de frutas no mundo – 2017.

Países	Área (ha)	(t) Produção	% Área	% Produção
China	16.130.216	264.737.189	24,7	30,6
Índia	7.107.835	92.302.869	10,9	10,7
Brasil	2.181.658	39.881.658	3,3	4,6
Estados Unidos	1.162.416	26.506.375	1,8	3,1
Turquia	1.381.048	23.139.377	2,1	2,7
México	1.428.489	21.856.830	2,2	2,5
Indonésia	780.442	19.518.523	1,2	2,3
Espanha	1.571.052	18.389.131	2,4	2,1
Irã	1.239.813	17.386.045	1,9	2,0
Filipinas	1.582.752	16.579.779	2,4	1,9

Demais 196				
países	30.612.617	324.912.967	47,0	37,5
Total	65.178.338	865.210.743	100,0	100,0

Fonte: Elaboração: (ANDRADE, 2020).

Com base nos dados da Tabela 1, é correto afirmar que os produtores de frutas classificados do quarto ao décimo lugar representam 16,6% do total. Isso significa que esses dez principais produtores de frutas no mundo são responsáveis por 62,5% de toda a produção global de frutas. Os demais 196 países compreendem os restantes 37,5% da produção. Essa distribuição ressalta a concentração da produção nas mãos dos principais produtores e destaca a significativa participação deles na fruticultura mundial.

3.2. BREVE CONTEXTO GLOBAL DE PRODUÇÃO DE CAJU E TENDÊNCIA

Conforme mencionado por (CRISÓSTOMO, 2009), a produção mundial de caju em 2004 foi estimada em 2,27 milhões de toneladas, ocupando uma área de plantação de 3,09 milhões de hectares. Os principais produtores globais são o Vietnã, Indonésia, Nigéria, Brasil e Tanzânia, que juntos representam 83,9% da produção total de caju.

O autor também destacou que em 2002, o Vietnã e a Tanzânia registraram os maiores rendimentos de produção, com 2.920 kg ha⁻¹ e 1.250 kg ha⁻¹, respectivamente, enquanto o Brasil e o Benin apresentaram os menores rendimentos, com 260 kg ha⁻¹ e 220 kg ha⁻¹. O baixo rendimento de produção no Brasil é atribuído, provavelmente, à substituição de cajueiros antigos por clones de cajueiro-não-Precoce. O autor ressaltou ainda que, de 1995 a 2004, a produção mundial de caju dobrou devido aos incentivos governamentais dos países produtores e ao aumento da demanda dos mercados consumidores.

De acordo com (BRAINER; VIDAL, 2020), afirmaram que o mercado internacional comercializa a castanha de caju de duas maneiras: a castanha de caju com casca, um sistema de comercialização efetuada com os países africanos, principalmente a Costa do Marfim, Gana e Tanzânia; e a amêndoa da castanha, dominados pelos mercados da Índia e Vietnã, os maiores importadores da castanha de caju com casca no mundo. Os compradores preferem comprar castanha na África, pois o valor da amêndoa é superior em relação ao da com a casca.

Em 2002, as exportações da castanha de caju tiveram como os principais consumidores os Estados Unidos, a Alemanha, Inglaterra e Holanda, esses são responsáveis

por 46%, 10,9%, 5,17% e 4,08%, respectivamente. Esses países desempenham um papel significativo na demanda global do consumo de amêndoa de caju. A alta participação dos Estados Unidos ajudou na regulamentação dos preços de amêndoa do mercado internacional (CRISÓSTOMO, 2009).

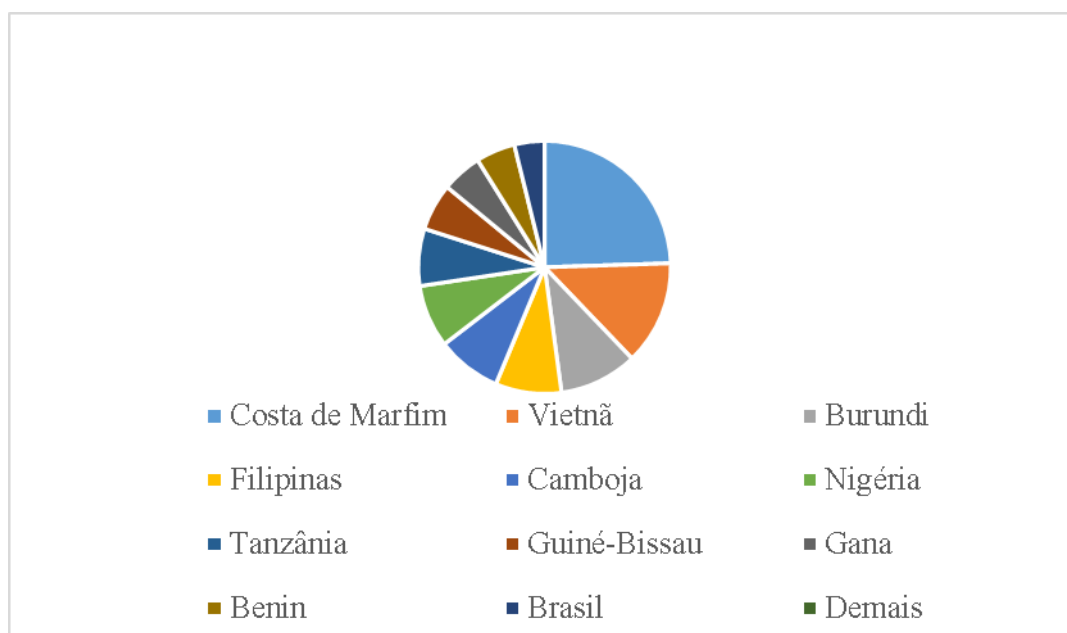
Tabela 2 - Produção, área colhida e produtividade de castanha de caju, 2014.

Países	Produção (t)	Área colhida (ha)	Rendimento (Kgha⁻¹)
Vietnam	825.696	285.300	2.920
Índia	460.000	730.000	630
Nigéria	213.000	324.000	660.000
Brasil	182.632	691.059	260
Indonésia	120.000	260.000	460
Tanzânia	100.000	80.000	1.250
Costa do Marfim	90.000	125.000	720
Guiné-Bissau	81.000	212.000	380
Moçambique	58.000	50.000	1.160
Benin	40.000	185.000	220
Mundo	2.265.473	3.089.078	730

Fonte: CRISÓSTOMO, 2009.

Recentemente, a partir de 2020, a Costa do Marfim assumiu a posição de maior produtora mundial de castanha de caju, com uma média de 848,7 mil toneladas, deixando a Índia em segundo lugar, com uma produção total de 772,8 mil toneladas (BRAINER, 2022). Essa mudança no ranking dos maiores produtores reflete as variações na produção ao longo dos anos.

Gráfico 1 – Evolução da produção mundial de castanha de caju e participação do Brasil.



Fonte: (BRAINER, 2022)

3.3. CARVÃO ATIVADO

3.3.1 Características de carvão ativado

Os carvões ativados são materiais que possuem a maior porcentagem do elemento carbono e com elevado nível de porosidade, apresentam uma forma microcristalina e não grafitica. Quando o carvão é ativado, apresenta uma porosidade interna que é diferenciada conforme o tamanho e, é classificada por macro, meso e microporosidade (CLAUDINO, 2003).

Carvões ativados são empregados industrialmente para o tratamento de águas, efluentes líquidos e gasosos. Vários materiais carbonáceos podem ser utilizados para a produção de carvão ativado. Há cada ano, cerca de 400.000 toneladas de carvão ativado são produzidas ao redor do mundo para aproximadamente um milhão de toneladas de precursores diversos (PEREIRA, 2010). A estrutura do carvão ativado está composta por 87 a 97% de carbono, também estão contidas no material o oxigênio, hidrogênio, enxofre e nitrogênio, dependendo do material precursor utilizado na fabricação (SILVA, 2015a).

Carvões ativados são materiais de extrema importância, pois são aplicados em vários processos, tais como tratamento de água, desodorização, descoloração, recuperação de

solventes, filtros de proteção, adsorção e purificação de gases, suporte de catalisadores, etc. Um dos exemplos de aplicação do carvão ativado, é o caso da adsorção, o carvão ativado permite a remoção de poluentes, tanto na fase aquosa, quanto na fase gasosa. Estudos de utilização em processos de adsorção para tratamento de efluentes o levam a cada vez mais eficaz e econômico (PEREIRA, 2010).

Esses elementos podem afetar suas propriedades e aplicações específicas. O processo de produção do carvão ativado e os materiais utilizados como precursores podem ser ajustados para obter carvões ativados com características específicas adequadas a diferentes aplicações (PEREIRA, 2010; FONSECA, 2013).

Ele também pode conter substâncias ou compostos inorgânicos em uma quantidade que varia de 1 a 20%. Entretanto, essas impurezas podem ser eliminadas por meio de uma lavagem do material após a ativação com ácidos minerais (SILVA, 2015a).

Neste sentido, é relevante ressaltar que, para que esse processo se torne expressivo no Brasil, é necessário utilizar diversos precursores carbonáceos já existentes no país e desenvolver a melhor tecnologia possível. Isso permitiria aumentar o valor agregado a esses precursores e, ao mesmo tempo, reduzir a sobrecarga ambiental.

Ainda na abordagem do autor supracitado, é salientado que o uso do carvão ativado como adsorvente de poluentes líquidos e gasosos é resultado de suas propriedades texturais e da natureza química de sua superfície, que são responsáveis por sua grande capacidade de adsorção. Os precursores utilizados nesse processo incluem cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssago, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona e grão de café, entre outros materiais carbonáceos com alto teor de carbono (CLAUDINO, 2003).

O autor reforçou sua argumentação ao apresentar o exemplo do carvão ativado produzido a partir da borra de café como precursor. Nesse estudo, foi constatada uma elevada composição de carbono e oxigênio no material. A análise elementar desse carvão ativado resultou na seguinte composição na faixa de: 53% de carbono, 1,6% de hidrogênio, 38,1% de oxigênio e 7,3% de nitrogênio, dependendo da aplicação.

3.3.2 Porosidade

Um dos aspectos mais importantes para avaliar o desempenho dos carvões ativados é a sua porosidade. As características de adsorção variam conforme a estrutura dos poros do material. Na maioria das aplicações de adsorventes, é necessário um grande volume de poros de pequeno diâmetro. Portanto, o controle da distribuição do tamanho dos poros e a maximização da área superficial são aspectos fundamentais em sua preparação. (CLAUDINO,

2003).

A capacidade de retenção dos CAs ocorre nos microporos. Estes representam cerca de 95% da área superficial do adsorvente, enquanto os 5% restantes correspondem aos mesoporos e macroporos. A função desses espaços com dimensões definidas é permitir o transporte de moléculas no interior do material e sua subsequente retenção (SOARES, 2002).

Na Tabela 3 é mostrado um resumo dos tipos de poros diâmetros e aplicações.

Independentemente da variação na quantidade, todos os carvões ativados possuem a estrutura de micro, meso e macroporos, devido ao precursor utilizado e ao método empregado para a produção do material.

Tabela 3 - As principais funções de poros.

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função principal
Microporos	$\theta_m < 2 \text{ nm}$	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Sempre constituem a maior parte do carvão ativado.
Mesoporos	$2 \text{ nm} < \theta < 50 \text{ nm}$	São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. É classificado como a maior eficiência de adsorção dos compostos orgânicos de tamanhos maiores.
Macroporos	$\theta_m > 50 \text{ nm}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Fonte: SOARES, 2002.

Na **Figura 1**, é mostrada a imagem da estrutura dos poros comum e carvão ativado.

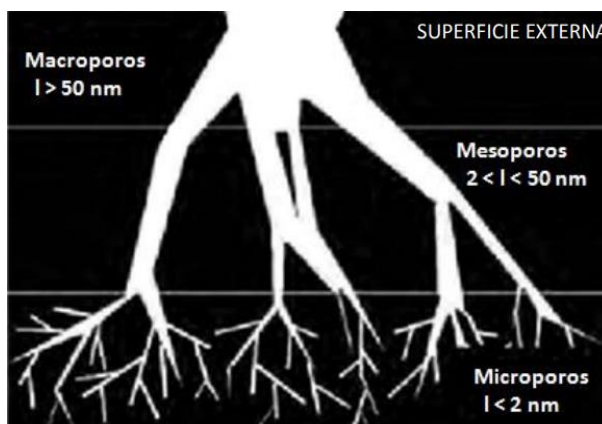
Figura 1- Esquema simplificado da estrutura de poros do carvão comum e ativado.



Fonte: MANGUEIRA, 2014.

E na **Figura 2** são mostradas as dimensões médias de três tipos de poros contidos no carvão ativado.

Figura 2 - Ilustração da estrutura porosa de dimensões de carvão ativado.



A porosidade em diferentes tamanhos ocorre quando o material pirolisado é ativado, aumentando assim sua eficiência e tornando-o adequado para aplicações em larga escala industrial. A ativação envolve a remoção de componentes voláteis e impurezas do material carbonáceo através do uso de agentes ativadores, como ácidos, bases ou vapores, o que cria uma estrutura porosa na superfície do carvão ativado. Todos os carvões ativados possuem estruturas de micro, meso e macroporos, porém a quantidade entre eles é variável, tendo em vista o precursor e o modo de produção utilizado (MANGUEIRA, 2014).

3.3.3 A adsorção do carvão ativado

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluído na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar determinadas substâncias em soluções líquidas ou gasosas em sua superfície, permitindo assim separá-las dos demais componentes dessas soluções. Em outras palavras, a adsorção é um fenômeno físico-químico no qual os componentes em fase líquida ou gasosa são transferidos para a superfície de um material sólido. Por outro lado, a adsorção com carvões ativados é uma importante técnica usada na remoção de muitos poluentes orgânicos da água (LOPES *et al.*, 2013).

No processo de adsorção, a quantidade adsorvida varia geralmente entre 5% e 30% do peso do adsorvente, dependendo da capacidade do material. Em alguns casos, o processo pode até alcançar uma remoção de até 50% dos poluentes presentes em fases gasosas ou líquidas, sendo especialmente utilizado na purificação ou recuperação de produtos químicos. A adsorção é amplamente empregada na indústria devido à sua elevada capacidade de remoção de certos componentes (SCHNEIDER, 2008).

Na perspectiva de (LUCENA, 2006), afirmou que, esse processo é definido também como um tipo baseado em fenômenos físico-químicos de transferência de massa, se a fase do poluente é líquida ou gasosa, será transferido para a superfície de uma fase sólida em um adsorvente. Ou seja, a adsorção do tipo sólido/líquido é uma das técnicas utilizadas na remoção de corantes solúveis e de alta estabilidade molecular.

Os adsorventes tem como característica principal a elevada área superficial por unidade de massa, porosidade elevada para permitir a passagem das moléculas a serem adsorvidas, além de propriedades químicas específicas, relacionadas com os tipos de matrizes carbonáceas ou processos de ativação (LUCENA, 2006).

Quando a molécula de um fluido (adsorvato) entra em contato com a molécula de um sólido (adsorvente), pode ocorrer uma força de atração entre eles, resultando na fixação do fluido na superfície do sólido. Existem dois tipos de adsorção: química e física. Na adsorção química, a interação entre o sólido e o adsorvato pode ser mais forte, assemelhando-se a uma reação química, e esse processo é chamado de quimissorção. Já na adsorção física, a interação entre o adsorvato e o adsorvente é mais fraca, caracterizando o processo como fisissorção. A adsorção física é útil nas operações unitárias e é empregada para determinar propriedades dos catalisadores, como volume, tamanho, distribuição de poros e área superficial (SCHNEIDER, 2008).

3.3.4 Produção de carvão ativado

Na observação de (MANGUEIRA, 2014), Os carvões ativados são, em sua maioria, preparados por meio do processo de pirólise da matéria-prima carbonácea a uma temperatura inferior a 1000 °C. Nesse caso, o processo de produção envolve a carbonização, seguida pela ativação. Durante a carbonização, a maioria da matéria não carbonizada é eliminada, tais como oxigênio, hidrogênio, enxofre e nitrogênio, que são liberados como produtos gasosos voláteis durante a decomposição pirolítica da matéria-prima original. Após a carbonização, o carvão produzido não possui alta capacidade de adsorção devido à sua estrutura de poros menos desenvolvida. Portanto, essa estrutura é reforçada através da ativação, que pode ser realizada de forma química ou física. O objetivo é submeter o material a reações secundárias para aumentar a área superficial do produto ativado.

Após a carbonização o carvão produzido não possui uma alta capacidade de adsorção, devido a sua estrutura de poros menos desenvolvidos. Sendo assim, essa estrutura é reforçada através da ativação, que pode ser química ou física. A ativação consiste em submeter o material a reações secundárias para aumentar a área superficial do produto ativado (LINHARES, MARCÍLIO, MELO, 2016).

No entendimento de (FONSECA, 2013) para produzir o carvão ativado, são necessários os três principais procedimentos, que são: a escolha do material precursor do carvão, o tipo de tratamento térmico aplicado ao precursor e a ativação elegida para a produção de carvão ativado.

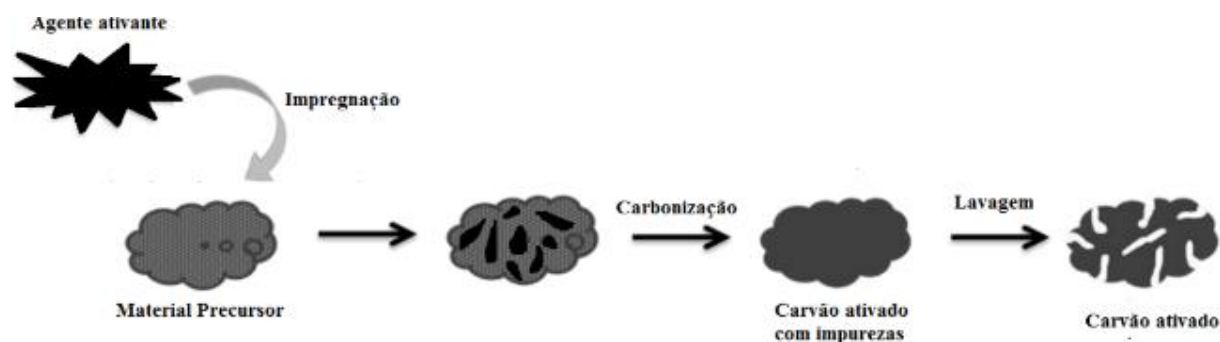
Para ter um carvão com eficiência capaz de agregar seus valores na adsorção de poluentes são necessários seguir certas normas, sendo entre elas, a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás arraste e a natureza da matéria-prima (CLAUDINO, 2003). O autor foi mais longe, onde destacou a importância de ativação para finalizar o aumento da capacidade do material, relatando que, o processo de ativação provoca o aumento do diâmetro dos poros menores e desobstrução e criação dos novos poros nos materiais.

Na ativação química ocorrem a carbonização e a ativação, onde o precursor é impregnado por agentes desidratantes tal como ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potássio (KOH), cloreto de zinco ($ZnCl_2$) ou cloreto férrico ($FeCl_3$), etc. Tais agentes desidratantes influenciam na decomposição pirolítica e inibem a formação de alcatrão, aumentando, assim, o rendimento de carbono a uma temperatura entre 400 a 600 °C. Em seguida, o reagente é removido do carvão através da lavagem com ácido clorídrico (HCl) para desobstruir os poros formados. A ativação química tem vantagem em relação à física, devido baixo custo energético, baixa temperatura de ativação e alta eficiência do processo (CLAUDINO, 2003; SILVA, 2015).

No processo de ativação química, o rendimento desse processo é relativamente maior em relação a da física, podendo exceder a 30% de massa resultante, além de gerar melhor desenvolvimento de estrutura de poros. Nessa técnica, o produto resultante será decorrente da quantidade de vapor e da temperatura empregada (MANGUEIRA, 2014).

É apresentado na **Figura 3** um esquema detalhado que diferencia os dois processos de preparação do carvão ativado, destacando suas etapas distintas, condições de reação, parâmetros de controle e características finais do produto obtido.

Figura 3 - Demonstração de como ocorre o processo de ativação química.

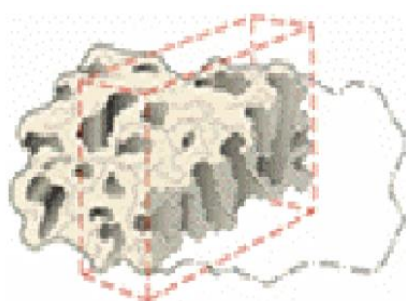


Fonte: PEREIRA, 2010.

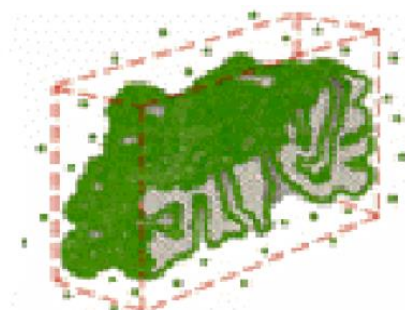
Na perspectiva de (CLAUDINO, 2003), a importância de um adsorvente desenvolvido para a aplicação prática é destacada com ênfase na necessidade de possuir uma grande área superficial específica. Isso se deve ao fato de que o processo de adsorção ocorre predominantemente na superfície do sólido. A autora, destacou-se por outro lado, que na maioria dos carvões ativados, a estrutura microporosa é a mais predominante no material, mas também se encontram as camadas meso e macroporos que são de grande importância para a acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior das partículas, em especial nas aplicações da fase líquida.

O preenchimento das multicamadas, conhecido como fisiossorção, foi destacado na **Figura 4** como um processo de extrema importância na adsorção. Isso ocorre na superfície do adsorvente, onde o carbono está ligado a grupos de heteroátomos em contato com cada molécula de adsorbato. Esse processo preenche a retenção de partículas orgânicas poluentes de forma instável e reversível.

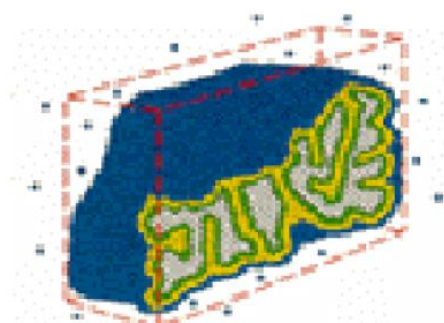
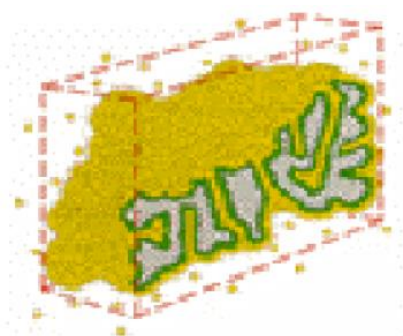
Na **Figura 4** - representa um modelo de preenchimento das multicamadas em um sólido poroso.



1- Seção de uma partícula de um sólido poroso.



2- Ocupação da primeira camada, 30% de saturação.



3-Estágio de formação de multicamadas e condensação por capilaridade, 70% de saturação.

4- Preenchimento do volume do poro, 100% de saturação.

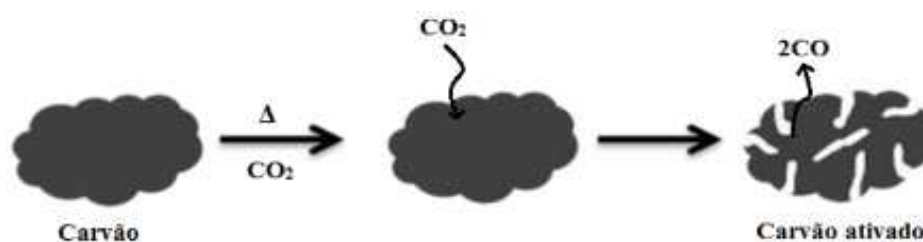
Fonte: CLAUDINO, 2003.

A autora mencionada anteriormente reforçou a melhor forma de explicar o processo de adsorção, relacionando-o ao conceito de tensão superficial do sólido. É importante salientar que, nesse processo, as moléculas no interior de um sólido são submetidas a forças de mesma intensidade em todas as direções, enquanto as moléculas superficiais são submetidas a forças de intensidades diferentes.

“Na ativação química ocorre a desidratação do material celulósico durante a pirólise, que resulta na carbonização e na aromatização do esqueleto carbônico, bem como na criação da estrutura porosa” (PEREIRA, 2010).

No processo da ativação física apresenta diferença com a química. Na **Figura 5** são detalhadas as etapas de ativação física. Entretanto, ela é definida como um processo que requer duas etapas. Inicialmente, é realizada a carbonização do material precursor e, em seguida, a ativação, sendo esta realizada na presença de gases oxidantes, como CO₂, vapor d'água, ar ou uma combinação desses, em temperaturas entre 600 e 1000 °C (DE SOUZA *et al.*, 2016).

Figura 5 - Esquema de como é o processo de produção de carvão usando ativação física.



A ativação física consiste na gaseificação do material carbonizado pela oxidação com dióxido de carbono, vapor d'água, ar ou qualquer outra mistura desses gases com elevada temperatura na faixa de 800 a 1.100°C (PEREIRA, 2010).

3.3.5 Método de ativação química

No processo de ativação química, pode ser realizado em simultâneo e/ou separada. Na forma conjunta, o precursor é misturado com agentes químicos de ativação durante a pirólise.

Os ativadores químicos são usados em diferentes proporções para desidratar, influenciando diretamente a pirólise da biomassa, evitando liberação de matéria orgânica volátil através da aromatização do esqueleto do carvão e maior fixação do carbono. Quando é feita de forma separada, pirolisa-se a amostra e segue-se a impregnação com o agente químico escolhido a fim de obter o CA (GUO; LUA, 1999).

Na perspectiva de (TEIXEIRA, 2020), muitos estudos relatam o preparo de CA a partir de diferentes resíduos de biomassa para aplicação em estudos de adsorção de corantes utilizando a ativação química. A seguir serão destacados alguns desses estudos, mostrando suas respectivas eficiências na busca contínua de materiais promissores para produção de CA em grande escala.

De acordo com (TEIXEIRA, 2020), o carvão ativado foi preparado a partir da casca de coco verde, utilizando ácido fosfórico (H_3PO_4) como agente ativante. Após a pirólise e ativação com diferentes tempos e temperaturas, a máxima temperatura de 700 °C por 24 horas resultou na maior área superficial específica do carvão ativado, obtendo 445,6 m^2g^{-1} .

De acordo com (PEREIRA, 2010), o carvão ativado foi preparado a partir de casca de café utilizando cloreto férrico como agente ativante, na proporção de 1:1. O processo foi conduzido a uma temperatura de 280 °C e tempo de ativação de 3 horas. Como resultado, obteve-se um carvão com uma área superficial específica muito elevada de 965 m^2g^{-1} .

O carvão preparado a partir de casca de pistache utilizando cloreto de zinco como agente ativante em atmosfera inerte de N_2 , em uma razão de impregnação entre o precursor e agente ativante de 1:2 (ZnCl_2 : casca) e o processo foi conduzido a 500 °C por 2 horas, foram obtidas a maior área superficial específica e de volume de poros. Como resultado, foi produzido um carvão ativado com alta área superficial específica e volume poros de 1647,16 m^2g^{-1} e 0,8384 cm^3g^{-1} , respectivamente (LUA; YANG, 2005).

De outra forma (SOARES, *et al.*, 2016) preparam o CA a partir de bagaço de cana-de-açúcar, por meio de agente de ativação química, ácido fosfórico (H_3PO_4). O precursor foi previamente pirolisado por 3 horas utilizando 400 °C. Obteve-se o CA com a área superficial específica de 510 m^2g^{-1} .

Para (MANGUEIRA, 2014), preparou o CA aproveitando a casca endocarpo de coco da baía (*cocos nucifera*) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin, utilizando como agente de ativação o sulfato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]. A amostra foi carbonizada e ativada durante 2 horas com a gente químico a 780 °C. Sendo que o carvão ativado obteve a área superficial específica de 610 m^2g^{-1} .

De outra forma, (RAMOS *et al.*, 2009), preparam o carvão ativado a partir dos grãos de café, o precursor foi impregnado com cloreto de zinco (ZnCl_2) na relação de 1:1. O

material foi submetido durante 3 horas e ativado a 500 °C. A área superficial específica determinada calculada pelo método BET foi de 516 m²g⁻¹.

Segundo (LINHARES, MARCÍLIO, MELO, 2016), foi realizado um estudo no qual o carvão ativado foi produzido a partir do resíduo da casca de acácia-negra, utilizando o H₃PO₄ como agente ativante. Para isso, 20 g do material precursor foram adicionados a 200 mL de solução de H₃PO₄ e deixados em processo de impregnação por 12 horas. Em seguida, o processo de ativação ocorreu durante 2 horas a uma temperatura de 500 °C. Os resultados deste estudo indicaram que o carvão ativado produzido com H₃PO₄ apresentou uma área superficial específica da ordem de 906 m²g⁻¹.

O carvão ativado produzido com hidróxido de potássio foi o que apresentou a maior área superficial específica em relação aos outros produzidos com outros precursores. O trabalho foi realizado por (OLIVEIRA, 2016), utilizou-se o pecíolo da folha da palmeira babaçu como matéria-prima alternativa para a produção de carvão ativado. O material foi produzido a partir de ativação química. A área superficial específica foi avaliada utilizando as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso, o material foi pirolisado e ativado a 500 e 600 °C durante 2 horas, com área superficial específica estabelecida entre os precursores e agentes ativantes, de 1:2 (pecíolo: hidróxido) a 1277 m²g⁻¹ e de 1:3 a 1712 m²g⁻¹, respectivamente.

O sabugo de milho também foi utilizado na produção de carvões ativados com maior rendimento quando em contato com uma solução de cloreto de zinco. Foram preparados carvões ativados em duas temperaturas, 450 °C e 550 °C, respectivamente, durante uma hora de ativação. A relação entre o precursor e a solução de ZnCl₂ foi de 1:0,5 m/m (sabugo: zinco) em 100 mL de água. O carvão produzido a 450 °C apresentou uma área superficial específica maior (1602 m²/g) em comparação com o produzido a 550 °C (1300 m²/g). Além disso, o autor observou que as áreas específicas obtidas pelo método BET dos carvões do sabugo de milho foram maiores que o carvão ativado comercial (LOPES, *et al.* 2013).

Por outro lado, foi feita também a preparação e caracterização do carvão ativado produzido a partir de resíduo de beneficiamento do café, o precursor foi impregnado com ZnCl₂ na proporção de 1:1 e ativado a 500 °C por 3 horas. A área superficial específica obtida deste material foi de 521,6 m²g⁻¹ (BRUM *et al.*, 2008). Assim como, feita a caracterização do carvão ativado preparado a partir de sabugo de milho impregnado com cloreto de zinco na razão de 1:1. A etapa de impregnação foi seguida da carbonização e ativado sob fluxo de N₂ a uma taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, o processo permaneceu por 3 horas a 500 °C. Foi possível verificar que ativação química produziu o carvão com a área superficial específica correspondente de 501 m²g⁻¹ (DE SALES, *et al.* 2015).

Enquanto (BOLIGON, 2015) ao produzir o carvão ativado a partir de borra de café ativado com KOH e K_2CO_3 , respectivamente na proporção de 1:3 (agente ativante/precursor). As ativações ficaram permanente durante 2 horas a 550 °C, foi encontrada a área superficial específica muito elevada de 2541,137 m²g⁻¹ e volume total de poros de 1,256 cm³g⁻¹ para o carvão ativado com KOH e 997,594 m²g⁻¹ e volume total de poros de 0,479 cm³g⁻¹ para o carvão ativado com K_2CO_3 .

Por meio do reaproveitamento dessas biomassas como precursores adequados para a produção de carvão ativado, foi possível reconhecer que os resíduos agrícolas e agroindustriais são fontes de extrema relevância que podem ser reutilizadas. Esses resíduos, considerados fontes lignocelulósicas com quantidade significativa de carbono fixo, são capazes de produzir carvões ativados.

A utilização da ativação química é uma alternativa capaz de proporcionar a produção de carvão com áreas superficiais elevadas, além de promover o desenvolvimento de estruturas porosas capazes de remover os componentes poluentes. Portanto, os resíduos agrícolas e agroindustriais, quando submetidos à ativação química, demonstram grande potencial para serem convertidos em carvões ativados com propriedades desejáveis para a remoção de poluentes. Essa abordagem não apenas contribui para a utilização sustentável desses resíduos, mas também para a valorização de recursos naturais.

3.3.6 Precursores

A produção de carvão ativado pode ser realizada a partir de qualquer substância orgânica que contenha um elevado teor de carbono em sua composição física. Como resultado, diversos estudos têm relatado a produção de carvão ativado a partir de várias biomassas residuais, como casca de arroz, casca de laranja, borra de café, sementes de melão, serragem de madeira, casca da castanha de caju, entre outras. Esses materiais lignocelulósicos, compostos por macromoléculas orgânicas, muitas vezes contêm pectinas, ligninas, hemicelulose e celulosas. Quando esses materiais são ativados quimicamente, podem gerar carvões ativados com alta porosidade devido a processos como hidrólise, desidratação, condensação e reações de ligação cruzada entre o agente ativante e os biopolímeros que compõem esses materiais (LINHARES, MARCÍLIO, MELO, 2016).

A produção de carvão ativado a partir de resíduos agrícolas acrescenta o valor econômico para o produto e, ao mesmo tempo, elimina os problemas ambientais, ele também é uma alternativa potencialmente barato em relação aos carvões comerciais atualmente produzidos (DEMIRBAS, 2009).

Na literatura, são relatados diversos resíduos como materiais precursores para

produção de carvão ativado, conforme apresentado na **Tabela 4**:

Tabela 4 - Os precursores utilizados na produção de carvões ativados e os principais autores:

Precursores	Autores
Casca de café	SANTOS, <i>et al.</i> , 2015;
Casca da castanha de caju	THANG <i>et al.</i> , 2021; GARG; DAS, 2019;
Casca de babaçu	(SILVA <i>et al.</i> , 2020);
Mesocarpo de coco-da-baía	MORAIS, 2014;
Resíduos de acerola, coco e caju	(SILVA, 2015b);
Endocarpo de coco da baía	MANGUEIRA, 2014;
Turfa	CLAUDINO, 2003;
Casca de coco verde	TEIXEIRA, 2020;
Endocarpo de coco (<i>cocos nucifera</i>)	(SANTANA, 2019);
Resíduo de casca da acácia negra	LINHARES, MARCÍLIO, MELO, 2016;
Sabugo de milho	LOPES, <i>et al.</i> 2013;
Bagaço de cana-de-açúcar	SOARES, <i>et al.</i> 2016;
Borra de café solúvel	BOLIGON, 2015.

Estes são alguns dos precursores que já foram testados para a produção de carvões ativados.

3.3.7 Carbonização

Entre os dois processos pirolíticos mais antigos estão a carbonização e a destilação seca ou destrutiva do material, ambos utilizados para a obtenção dos produtos energéticos sólidos ou líquidos. A diferenciação entre eles está nas taxas de aquecimento adotadas. Na carbonização, são aplicadas baixas taxas de aquecimento para maximizar a produção de carvão vegetal. Por outro lado, na destilação seca, são adotadas altas taxas de aquecimento para maximizar a produção de líquidos. Além disso, existem dois termos usados para as pirólises: "pirólise lenta" e "pirólise rápida". A diferença entre eles reside nas variáveis do processo, como taxa de aquecimento, temperatura, tempo de residência das fases sólida e

gasosa, e os produtos desejados (VIEIRA, 2017).

Neste sentido, para a produção de carvão a pirólise lenta ou a carbonização é adotado um procedimento que é realizado reduzindo taxas de aquecimento, temperatura sempre inferior a 500 °C e tempo de residência em minutos, horas e dias, dependendo do tipo de material e do processo a ser pretendido. A técnica tem por objetivo, maximizar o resíduo carbonáceo (PARADELA, 2012).

3.4. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO CARVÃO ATIVADO

3.4.1 Características químicas superficiais

A química da superfície é uma das características mais importantes do carvão ativado no processo de adsorção, uma vez que envolve a ligação ou interação eletrostática entre o adsorvato e o adsorvente. O desempenho do carvão ativado está diretamente relacionado com sua estrutura de poros, que proporciona uma enorme área superficial. Além disso, o carvão ativado é frequentemente associado a uma quantidade significativa de heteroátomos, como oxigênio e hidrogênio, que estão quimicamente ligados à sua estrutura, assim como componentes inorgânicos (CLAUDINO, 2003).

Ainda na observação do autor acima, foi demonstrado que os grupos de oxigênio são o fator mais importante que influencia as características da superfície de um carvão.

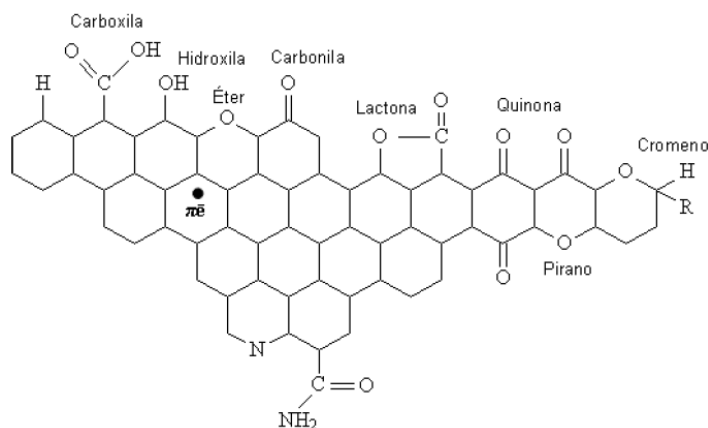
Assim sendo, quando moléculas de oxigênio são colocadas na superfície do carvão, elas podem ser adsorvidas fisicamente ou quimicamente. A superfície do carvão apresenta duas características principais: ácidas e básicas. As características ácidas estão associadas às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. Por outro lado, as características básicas na superfície do carvão incluem piranos, éteres, carbonilas e hidroxilas (CAUDINO, 2003).

A ativação na fase gasosa e a oxidação na fase líquida são processos que podem modificar a estrutura superficial do carvão ativado de maneiras diferentes. A ativação na fase gasosa aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e carbonílicos na superfície do carvão, enquanto a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007)

Os grupos heteroátomos são os que destacam maior influência nas características superficiais, uma vez que diversos heteroátomos são encontrados nos grupos superficiais do CA (PEREIRA, 2010). Ainda para o autor, a presença dos heteroátomos deve estar relacionado ao precursor utilizado, ao método de ativação, ou pela introdução artificial no

processo de fabricação. Neste caso, quando as moléculas de oxigênio são introduzidas na superfície do carvão, podem ser adsorvidas fisicamente ou quimicamente pela superfície. Por isso, como está mostrada na **Figura 6**, a quimissorção aumenta quando a temperatura aumenta, provocando assim a dissociação em átomos que reagem com átomos de carbono, ocasionando a formação dos grupos de oxigênio na superfície.

Figura 6 - A ilustração dos grupos funcionais importantes que podem estar presentes na superfície de um CA.



Fonte: (JIA; XIAO; THOMAS, 2002).

De acordo com o mesmo autor, os carvões em geral são hidrofóbicos, mas sua hidrofobicidade pode diminuir na presença de outros grupos polares em sua superfície, o que determina sua aplicação. Além disso, os grupos superficiais têm importantes efeitos, influenciando a acidez e a basicidade dos carvões ativados. Os sítios ácidos e básicos coexistem na superfície, tornando os carvões anfóteros por natureza.

3.5. MATERIAIS FOTOCATALISADORES

Um dos métodos promissores para a fotodegradação dos poluentes orgânicos são os Processos Oxidativos Avançados (POA's). Essas técnicas ocorrem através da formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), agentes fortemente reativos que podem reagir com os compostos contaminantes de várias maneiras, promovendo assim sua degradação em espécies menos agressivas ao meio ambiente (SANTOS, 2018; COSTA *et al.*, 2018).

A fotocatalise tem despertado um interesse significativo e é considerada uma das tecnologias mais promissoras que desempenha um papel crucial no armazenamento de energia e no combate à poluição ambiental. Essa tecnologia tem a capacidade de converter diretamente a energia solar em energia química ou elétrica para uma variedade de aplicações, incluindo a produção de hidrogênio por meio da separação fotocatalítica da água, purificação

do ar e da água e reações de foto-oxidação seletiva em compostos orgânicos (EL-ROZ *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2022).

Nos POA's, o radical hidroxila oxidativo (OH) é gerado através da irradiação da luz ultravioleta ou visível, o que provoca a excitação eletrônica entre as bandas de valência e de condução, promovendo a oxirredução e gerando os radicais hidroxilas e superóxidos altamente reativos para a degradação da matéria orgânica. Esses semicondutores, produzidos por diferentes tipos de métodos de ativação, desempenham um papel importante no tratamento de compostos tóxicos, reciclagem e alívio de riscos ambientais (MOURA, 2021; COSTA *et al.*, 2018).

Os autores supracitados reforçaram, por outro lado, a relevância desses processos, afirmando que os processos relacionados foram frequentemente relatados como estando entre as tecnologias de tratamento de água mais adequadas para remover contaminantes tóxicos do abastecimento de água potável e mitigar a formação de subprodutos de desinfecção.

Os POA's são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos. Homogêneo refere-se a uma substância ou mistura que tem uma composição uniforme em toda a sua extensão. Em outras palavras, em um sistema homogêneo, os componentes estão distribuídos de forma igual em toda a amostra e não é possível distinguir diferentes partes ou fases a olho nu. Exemplos comuns incluem soluções, como água salgada ou ar atmosférico, onde os solutos estão completamente dissolvidos na fase solvente (VARGAS *et al.*, 2007; DABDOUB; BRONZE; RAMPIN, 2009).

Heterogêneo se refere a uma substância ou mistura que não é uniforme em sua composição e possui diferentes regiões ou fases claramente distinguíveis. Em um sistema heterogêneo, os componentes não estão distribuídos de forma uniforme e podem ser separados fisicamente. Exemplos incluem misturas de água e óleo, onde as duas substâncias formam camadas distintas, ou uma salada de frutas, onde os diferentes ingredientes podem ser vistos separadamente (VARGAS *et al.*, 2007; DABDOUB; BRONZE; RAMPIN, 2009).

No caso dos sistemas homogêneos, os radicais livres são gerados com ou sem a irradiação da luz ultravioleta. Entre os sistemas homogêneos estão a decomposição dos compostos tóxicos em meio aquoso (reação de Fenton) (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009) e o tratamento de lixiviados de aterro pelo processo Fenton (DENG; ENGLEHARDT, 2006); peróxido de hidrogênio (DONG; TANG, 1993) e a utilização do ozônio como radical livre (LAZZARI, 2020). Em relação aos sistemas heterogêneos, estão os semicondutores com poderosos fotocatalisadores que promovem a geração de radicais livres (AHMED, *et al.*, 2018; ALMEIDA, 2022; ARAÚJO, 2015; AFONSO, 2015), entre outros.

Tendo em conta o aumento da contaminação da água e poluição da atmosfera terrestre,

fatores que têm levantado grandes preocupações para a sobrevivência, a Fotocatálise heterogênea tem ganhado espaço de interesse em pesquisa devido à sua capacidade de fotodegradação de compostos orgânicos (MOURÃO, *et al.*, 2009). O processo acima referido é utilizado através da dispersão de um sólido semiconductor em que se encontra o poluente. Este semiconductor é irradiado com luz (ultravioleta ou visível), gerando os radicais que podem degradar os materiais contaminantes. Neste caso, pode não só degradar os poluentes orgânicos, mas também os compostos inorgânicos podem ser degradados de forma efetiva (MOURÃO, *et al.*, 2009). Os autores destacaram, por outro lado, a importância dos fotocatalisadores na escala nanométrica, uma vez que esses materiais possuem uma área superficial elevada, o que lhes permite uma maior eficiência na degradação de matéria orgânica poluente.

Entre os fotocatalisadores, o dióxido de titânio (TiO_2) e o dióxido de zinco (ZnO_2) foram uns dos primeiros fotocatalisadores a serem descobertos. No caso do TiO_2 , é um semiconductor atóxico, de baixo custo de síntese e quimicamente estável. No entanto, apresenta baixa eficiência fotocatalítica devido à extensa faixa de band gap, que está em torno de 3,2 eV, levando à absorção de radiação na região ultravioleta e ao sítio reativo limitado à superfície do material, resultando em um aproveitamento de apenas 4% da radiação solar (CUI *et al.*, 2023).

Portanto, além do TiO_2 , pesquisas têm sido desenvolvidas para encontrar semicondutores capazes de captar o máximo do potencial energético do sol. Sendo assim, dentre os materiais investigados, o vanadato de bismuto (BiVO_4) tem se destacado devido às suas propriedades catalíticas (estreita faixa entre a banda de valência e de condução). Suas propriedades fotocatalíticas foram relatadas pela primeira vez em 1998 por Kudo e colaboradores (KUDO, *et al.*, 1998), quando observaram o desprendimento de gás oxigênio em uma solução aquosa contendo íons prata na presença de BiVO_4 e incidência de luz na região do visível.

3.5.1 Vanadato de bismuto (BiVO_4)

O vanadato de bismuto é um composto químico que consiste na combinação do elemento vanádio (V), oxigênio (O) e bismuto (Bi). Sua fórmula química é BiVO_4 . O vanadato de bismuto é um material semiconductor que é usado em aplicações relacionadas à energia solar, como Fotocatálise e fabricação de células solares (ALMEIDA, 2022).

Esse composto é de interesse devido às suas propriedades fotocatalíticas, o que significa que ele pode usar a luz solar para promover reações químicas. Em particular, o vanadato de bismuto tem sido estudado na degradação de contaminantes orgânicos na água e

na produção de hidrogênio por meio da divisão da água (ARAÚJO, 2015).

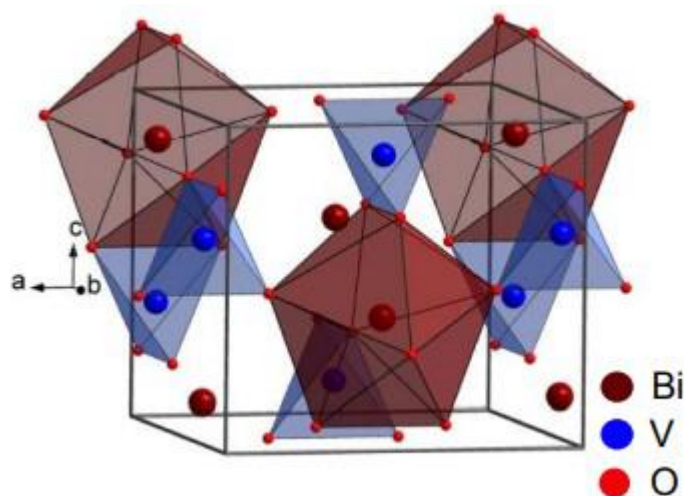
A estrutura cristalina do vanadato de bismuto é tetragonal e forma cristais de cor amarela. É um material relativamente estável e pode funcionar como um fotoânodo em células solares para gerar energia elétrica a partir da luz solar (RIBEIRO, 2016).

A estrutura tetragonal da zircônia, também conhecida como óxido de zircônio (ZrO_2), é uma forma cristalina em que os átomos de zircônio e oxigênio estão organizados. A zircônia ocorre naturalmente como um mineral chamado baddeleyita, mas também pode ser produzida sinteticamente. Nessa estrutura tetragonal, os átomos de zircônio ocupam os vértices de uma rede tetragonal, enquanto os átomos de oxigênio estão posicionados nos centros das faces dos tetraedros. Cada átomo de zircônio está cercado por oito átomos de oxigênio, formando uma estrutura estável e altamente ordenada (EDUARDO, 2020).

A zircônia tetragonal é um material importante devido às suas propriedades físicas e químicas. É conhecida por sua alta resistência à quebra e ao desgaste, bem como por sua baixa condutividade térmica. Além disso, a zircônia é um isolante elétrico e possui uma alta resistência à corrosão. Essas características tornam a zircônia tetragonal útil em várias aplicações, como cerâmicas de alta tecnologia, implantes dentários, catalisadores, sensores de oxigênio, revestimentos cerâmicos e como substituto do diamante em joias de alta qualidade, onde é conhecida como "diamante sintético" (ALMEIDA, 2022).

A autora supracitada, reforçou por outro lado a sua abordagem mostrando que, a estrutura tetragonal da zircônia possui um *band gap* em torno de 2,9 eV, na **Figura 7** apresenta a absorção de energia na região de ultravioleta e a sua transição eletrônica ocorre no orbital 2p dos átomos de oxigênio para o orbital 3d do vanádio.

Figura 7 - Imagem da estrutura tetragonal zircônia de BiVO_4 .



Fonte: (EDUARDO, 2020).

Além disso, o BiVO_4 também é estudado em aplicações relacionadas à catálise, como a decomposição de compostos orgânicos e a produção de produtos químicos a partir de reações redox. Sua estrutura monoclinica fornece as características necessárias para essas aplicações específicas (ARAÚJO, 2015).

O BiVO_4 é um semicondutor com propriedades interessantes para aplicações em dispositivos fotocatalíticos e células solares. Possui uma banda proibida (gap) de cerca de 2,4 eV, o que lhe permite absorver uma parte significativa da luz solar visível, isso o torna um candidato promissor para a geração de energia solar. Na Figura 8, está detalhada os dois tipos de BiVO_4 e as suas estruturas cristalinas em função dos seus band gap. Uma das principais aplicações do vanadato de bismuto scheelita é na fotocatalise. Quando exposto à luz solar, o BiVO_4 pode catalisar reações químicas, como a decomposição de contaminantes orgânicos na água ou a produção de hidrogênio a partir da divisão da água. Essas propriedades fotocatalíticas tornam o BiVO_4 um material atraente para a purificação da água e a geração de combustíveis solares (WALSH *et al.*, 2009; RIBEIRO, 2016).

Figura 8 – A ilustração de diagrama de bandas das estruturas cristalinas scheelita monoclinica e zircônia tetragonal do BiVO_4 em função dos seus valores de *band gap*.

Tetragonal (tipo zircônia)



Monoclinica (tipo scheelita)



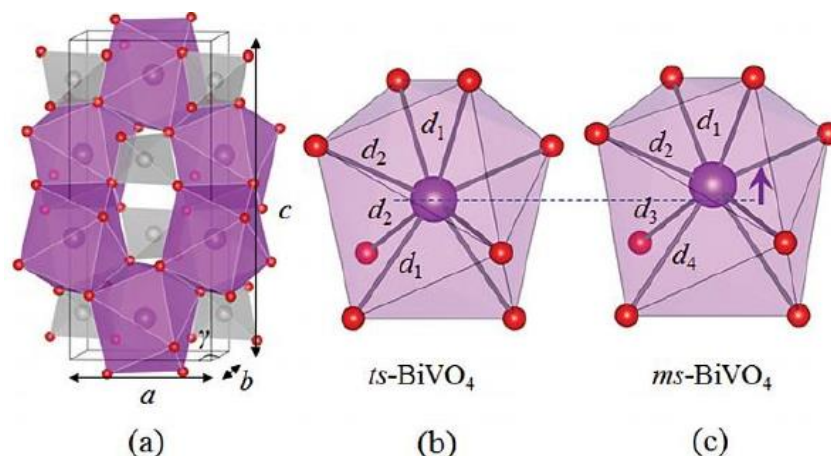
Fonte: (ARAÚJO, 2015).

Além disso, o vanadato de bismuto scheelita também tem sido estudado como um material para eletrodos em células solares do tipo perovskita e outras tecnologias de energia solar. Sua capacidade de absorver luz visível e sua estabilidade química o tornam um candidato potencial para melhorar a eficiência de conversão de energia em dispositivos solares (EDUARDO, 2020).

O BiVO_4 ocorre na natureza na forma mineral pucherita, apresentando uma estrutura ortorrômbica. Na Figura 9, pode ser obtida de forma sintética em outras três estruturas

cristalinas principais, duas tetragonais e uma monoclinica, no entanto, somente a fase monoclinica apresenta atividade fotocatalítica quando irradiado sob a luz visível, tendo em conta a baixa energia de “*band-gap*” de 2,4 eV. Portanto, essa fase pode ser encontrada a partir da temperatura acima de 255 °C (SERAFIM *et al.*, 2014; SEVERO, *et al.*, 2018).

Figura 9 - Representação esquemática (a) da estrutura cristalina de scheelita para BiVO_4 (b) tetragonal scheelita (ts) e (c) monoclinica scheelita (ms) do BiVO_4 .



Fonte: (EDUARDO, 2020).

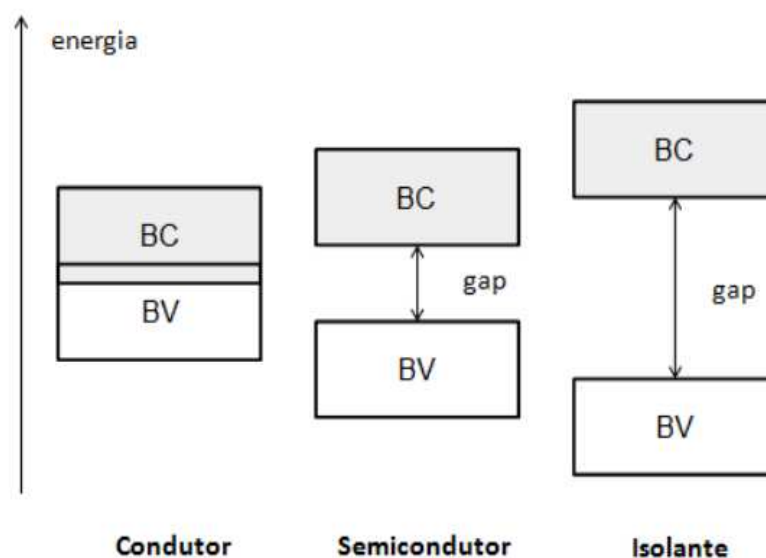
As principais diferenças existentes entre as fases monoclinica e tetragonal da scheelita ocorrem devido a uma pequena distorção provocada pelas diferenças nos comprimentos das ligações Bi-O contidas na fase monoclinica. Essas diferenças aumentam com o tempo de separação do par elétron-buraco, levando em conta as regiões polarizadas criadas pelo momento de dipolo do material. Os íons Bi^{3+} competem em eletronegatividade com o oxigênio, e o campo elétrico força os elétrons a se orientarem. Foi por esse motivo que a fase monoclinica apresenta maior atividade fotocatalítica, pois diminui a taxa de recombinação elétron-buraco e aumenta o tempo de vida dos portadores de carga (WALSH *et al.*, 2009; KWEON; HWANG, 2013).

A região de separação entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) em um material “*band gap*” do BiVO_4 é pequena, por isso é considerado um semicondutor e apresenta propriedades elétricas entre os materiais isolantes e condutores. Nos materiais isolantes, o *gap* é relativamente grande, geralmente na faixa de alguns elétron-volts (eV), o que significa que é necessária uma quantidade significativa de energia para excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução. Isso faz com que os materiais isolantes tenham uma condutividade elétrica muito baixa.

Na Figura 10, foram observados três tipos de bandas de energias e suas respectivas atuações. Nos materiais condutores, como metais, a banda de valência e a banda de condução

se sobrepõem, ou melhor, não há um *gap* de energia significativo entre elas. Esta região é suficientemente pequena, isso permite que os elétrons se movam facilmente entre as duas bandas, contribuindo para a alta condutividade elétrica dos metais (BACCARO; GUTZ, 2018; ALMEIDA, 2022; ISECKE, 2023;).

Figura 10 - Esquema de diagramas de bandas de energia para a) condutores, b) semicondutores e c) isolantes.



Fonte: (ALMEIDA, 2022).

O vanadato de bismuto monoclinico, também conhecido como BiVO_4 monoclinico, refere-se a uma estrutura cristalina específica do composto de vanadato de bismuto (BiVO_4). A estrutura monoclinica é um dos sete sistemas cristalinos, caracterizado por ter três eixos de comprimentos diferentes e ângulos não retos entre eles. No caso do vanadato de bismuto monoclinico, os átomos de bismuto, vanádio e oxigênio estão organizados em uma rede cristalina com essa simetria específica (DI ZHOU,*AB WEN-BO LI, A HAI-HONG XI, 2015; FILHO, 2022).

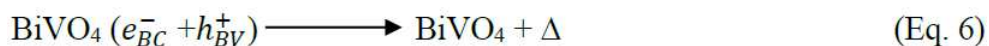
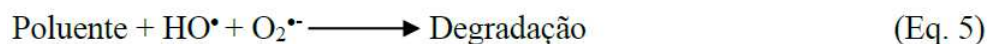
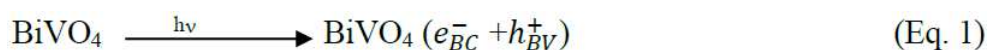
A estrutura monoclinica devido ao fato de seu band-gap em torno de 2,4 eV, influencia as propriedades físicas e químicas do material, como condutividade, absorção de luz, capacidade de transporte de carga entre outros. Por outro lado, é visto a sua importância no processo fotocatalítico como sendo um fotocatalisador potencialmente apropriado para a degradação de contaminantes orgânicos sob irradiação com luz visível, devido ao seu estreito intervalo de *band gap* de 2,4 eV (DI ZHOU,*AB WEN-BO LI, A HAI-HONG XI, 2015; FILHO, 2022).

A estrutura tetragonal do tipo zircônia apresenta o band gap em torno de 2,9 eV

possui absorção da energia na região de ultravioleta a sua transição eletrônica ocorre do orbital 2p dos átomos de oxigênio para o orbital 3d do vanádio. Na fase tetragonal da scheelita, a rede cristalina também possui três eixos, mas dois deles têm o mesmo comprimento e são perpendiculares entre si, enquanto o terceiro eixo é perpendicular aos outros dois, mas de um comprimento diferente. Essa disposição resulta em uma estrutura mais simétrica e semelhante à cúbica em comparação com a fase monoclinica (TOKUNAGA; KATO; KUDO, 2001; YISEUL PARK, 2013).

O autor supracitado, afirmou por outro lado que, o vanadato de bismuto monoclinico é conhecido por suas propriedades fotocatalíticas, o que significa que pode absorver a luz solar e iniciar reações químicas. Essa característica o torna promissor para aplicações em células solares, dispositivos de armazenamento de energia, catálise e outras tecnologias relacionadas à conversão de energia solar.

A competição entre o processo de retirada de elétrons na superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron-buraco, determina a eficiência fotocatalítica, a qual resulta na liberação de calor, com mais detalhes na equação (6).

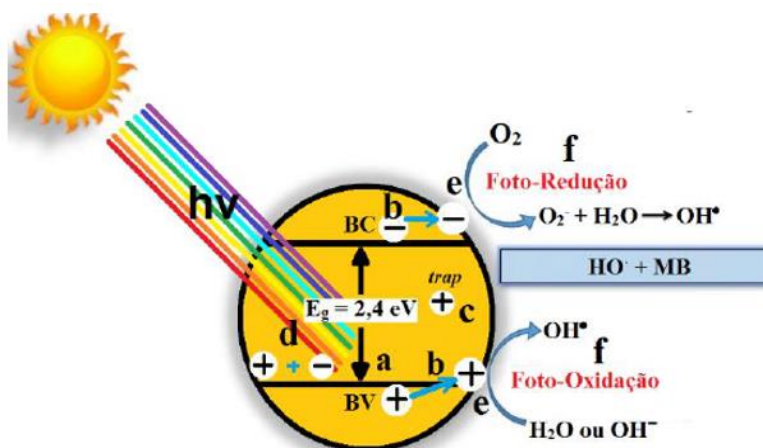


Fonte: (FILHO, 2022).

O processo fotocatalítico completo pode ser dividido em seis (6) partes, sendo elas: excitação eletrônica, aprisionamento de carga, recombinação, transferência de carga, transferência de carga interfacial e reação química.

A seguir, apresenta-se uma representação esquemática detalhada do processo completo mencionado, incluindo as reações químicas de oxidação e redução, conforme ilustrado na **Figura 11**.

Figura 11 - Representação esquemática do processo de Fotocatálise completa de um semiconductor irradiada através da luz visível.



Fonte: (AHMED *et al.*, 2018).

Dentro do sistema de processo fotocatalítico completo, as letras representam ilustrações as etapas de funcionamento dos processos fotocatalíticos envolvendo semicondutores. A seguir, destacamos as definições correspondentes:

Em (a), ocorre a excitação eletrônica promovida pela absorção de um fóton de energia $h\nu$. Dessa forma, na letra (b), ocorre o processo de oxidação, onde na banda de valência o elétron $(-)$ é promovido para a banda de condução, criando um buraco e gerando o radical $\text{OH}^{\bullet}$. Na banda de condução, ocorre o processo de redução, gerando o radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet}$). Ambos os radicais são altamente reativos. (c) refere-se ao aprisionamento de cargas, processo que compete com a transferência de carga. Na letra (d), ocorre a recombinação do par elétron-buraco, que pode ocorrer tanto na superfície como no volume das nanopartículas. Em (e), os elétrons ou buracos que não sofreram aprisionamento ou recombinação migram para a superfície do semicondutor, podendo ser doadores ou receptores de elétrons, respectivamente (STRAUSS, 2012; FILHO, 2022).

Não apenas a eficiência na produção de pares elétron/buraco é importante, mas também outras características desempenham um papel crucial na atividade fotocatalítica de um material semicondutor. Dentre essas características, destacam-se a estrutura e o tamanho do cristal, a área superficial e a morfologia do semicondutor (FILHO, 2022).

Sendo neste contexto, ao combinar o vanadato de bismuto com o carvão ativado da polpa de caju, que é um material adsorvente com alta capacidade de adsorção e de fotodegradação de corantes, é possível obter um sistema eficiente para a adsorção e degradação do azul de metileno. Isso pode ter implicações importantes no desenvolvimento de processos de tratamento de efluentes industriais contendo corantes, contribuindo para a redução da poluição e o uso de fontes renováveis na produção de carvão ativado.

3.5.2 Estrutura e Composição de BiVO₄

As sínteses realizadas por (GORLA, 2023) pelo sistema hidrotérmico utilizaram Bi(NO₃)₃.5H₂O e NH₄VO₃ como precursores de Bi e V, dissolvidos em soluções de HNO₃ e NaOH, respectivamente, a uma temperatura de 140 °C durante 6 horas, com diferentes valores de pH. Observou-se a influência desses valores na determinação das fases do BiVO₄ resultante, como mostram os difratogramas de raios X. Diferentes valores de pH foram testados, no entanto, em pH 8,5, observou-se a síntese de uma única fase monoclinica.

Portanto, verificou-se que os valores de pH das soluções precursoras influenciaram diretamente na formação das fases cristalinas do BiVO₄. Segundo o autor, em pH 8,5, o íon OH⁻ influenciou a alteração de toda a estrutura do BiVO₄ da fase tetragonal para monoclinica, resultando em uma amostra constituída unicamente por BiVO₄ nesta fase específica.

De acordo com as perspectivas de (WANG; HUANG; WANG, 2019), reconheceu-se a influência que o valor do pH do sistema desempenha no papel fundamental na determinação da morfologia do produto final. Eles reforçaram, por outro lado, que o band gap dos produtos diminui gradualmente com o aumento dos valores de pH. No entanto, com o aumento do mesmo, as moléculas podem efetivamente inibir o crescimento de cristais de BiVO₄.

Sendo assim, (GORLA, 2023) foi mais além ao concluir, através dos resultados obtidos por meio de DRX, que a formação das fases de BiVO₄ a partir de NH₄VO₃ e Bi(NO₃)₃.5H₂O é fortemente influenciada pelo valor de pH da solução precursora. A determinação das fases do BiVO₄ monoclinico ou tetragonal depende de como pode ser sintetizado seletivamente ajustando valores de pH e submetendo-os ao sistema hidrotérmico.

Na síntese desse material também é utilizado ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) este composto químico, é uma substância com a capacidade de fixar íons metálicos, formando um complexo (quelato), solúvel e não tóxico (WANG, MIN *et al.*, 2017).

Ahmed e colaboradores (AHMED *et al.*, 2017), descreveram a contribuição do EDTA quando foram aplicadas esferas ocas de *m*-BiVO₄ revestidas com fibras de carbono para a fotodegradação do corante azul de metileno. Os resultados obtidos no padrão de difração de raios-X (DRX) neste trabalho mostraram que, ao aumentar a quantidade de EDTA com uma quantidade fixa de areia e fibras de carbono, as intensidades dos picos de *m*-BiVO₄ tornaram-se mais fortes e a largura dos picos de difração de *m*-BiVO₄ tornou-se ligeiramente mais estreita, indicando a formação de cristalitos maiores de *m*-BiVO₄. ressaltaram também como esse aumento pode influenciar na eficiência da fotodegradação do corante orgânico, e consequentemente pode proporcionar o aumento da área superficial do material sintetizado.

Os autores também reforçaram, mostrando que o EDTA tem um papel fundamental na

síntese do BiVO_4 , atuando como agente quelante do íon bismuto e promovendo a afinidade de ligação entre a fibra de carbono e o BiVO_4 .

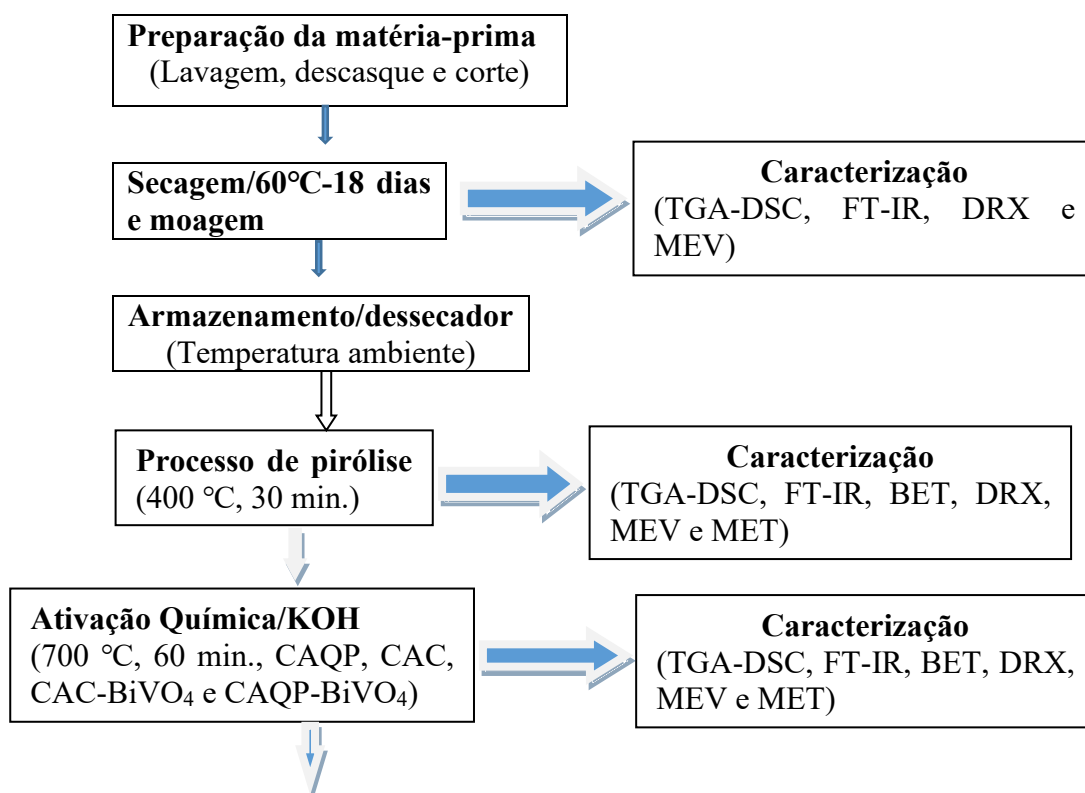
4. METODOLOGIA

4.1. OBTENÇÃO DO MATERIAL CARBONÁCEO A PARTIR DO PEDÚNCULO DE CAJU

A biomassa utilizada para a produção de carvão ativado passou por um pré-tratamento, que envolveu lavagem, secagem e moagem. O material escolhido foi o pedúnculo do caju. Antes da secagem, as castanhas foram removidas das frutas, que foram descongeladas e lavadas. Em seguida, as frutas foram cortadas em fatias de 1,0 e 1,5 cm de espessura para facilitar a eficiência da secagem em uma estufa. O material foi submetido a secagem em estufa a uma temperatura de 60 °C. O material foi pesado em uma balança analítica sendo este procedimento repetido sucessivamente até que o peso atingisse um valor constante, indicando o término da perda de água e a condição adequada para o armazenamento. Antes do processo de carbonização, a biomassa foi moída em um moinho de facas.

Na **Figura 12** é apresentado um fluxograma das etapas deste trabalho desde o início dos procedimentos com a coleta da biomassa, o processo de secagem, seguindo por tratamentos de pirólise, ativação química, os ensaios de caracterização física e química e a avaliação da capacidade de fotodegradação e adsorção do corante AM.

Figura 12 – os procedimentos de cada etapa foram executados de acordo com o fluxograma da **Figura 12**. Nessa seção, foram executadas as etapas de produção, caracterização de carvões ativados e aplicação fotocatalítica para a descoloração do corante AM.



Ensaio de Fotodegradação e adsorção (Azul de metileno a temperatura ambiente.)
--

A **Tabela 5** contém os valores de massa obtidos durante o processo de secagem do material, que levou 18 dias para atingir a condição ideal de ser armazenado para o próximo processo. O material foi submetido a um período longo de secagem devido a elevada quantidade de água contida na fruta e, isso foi justificada pela perda de massa de 87,78% em comparação com a massa inicial.

Tabela 5 – Valores de massa em diferentes tempos durante processo de secagem para amostra do pedúnculo de caju.

Tempo/ (d)	Temperatura/ (°C)	Massa/ (g)
0,0	60	1086,8
02	60	151,0
04	60	141,9
06	60	141,0
08	60	139,9
10	60	138,6
12	60	137,5
14	60	137,2
16	60	132,8
18	60	132,8

Fonte: autor.

Após o processo de secagem, o material foi moído utilizando um moinho modelo MA 048/E, 220 VOLTS e de marca Marconi. O sistema experimental foi montado conforme mostrado na **Figura 12**.

Pesou-se o material moído em cadinho de porcelana com tampa, cerca de 3,086g da matéria-prima, que foi colocado na mufla (marca EDGCON 1P) para carbonizar a uma temperatura de 400 °C por 30 minutos, sem controle de atmosfera inerte. Após a carbonização, a mufla foi desligada, e o material foi deixado para resfriar por algumas horas. Em seguida, o material foi pesado novamente, apresentando uma perda de peso para 1,1252g, resultando em um rendimento de 36,5%. A foto do material antes da queima e após está representado na **Figura 13**.

Figura 13 - Foto ilustrativa da sequência de preparação da matéria-prima: a) pedúnculo de caju cortado em fatias; b) a fruta em processo de secagem; c) o moedor do material; d) pedúnculo de caju moído.

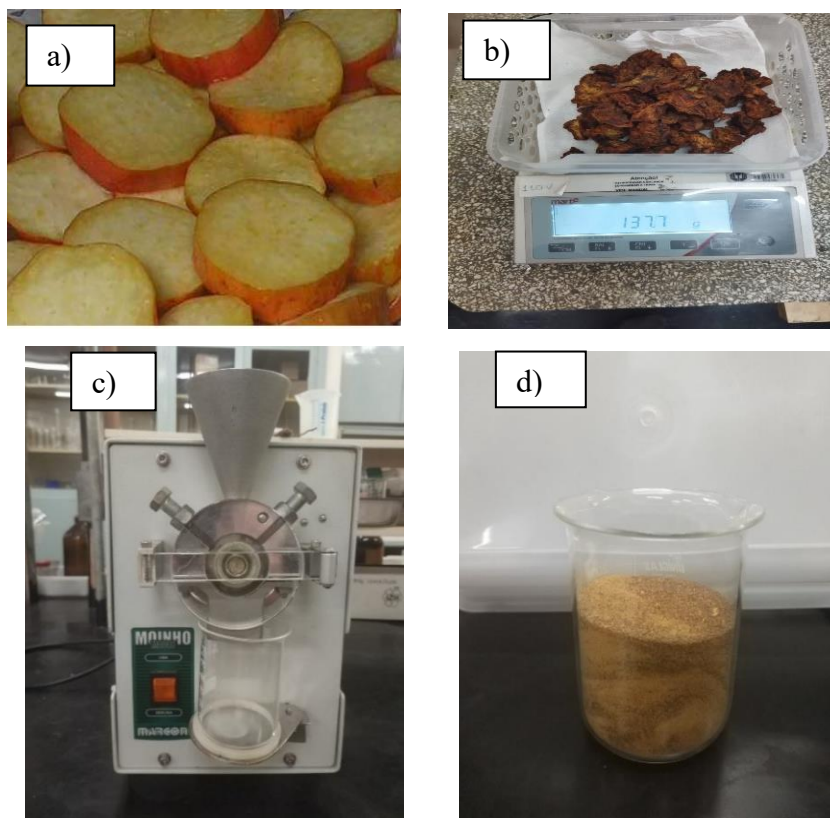
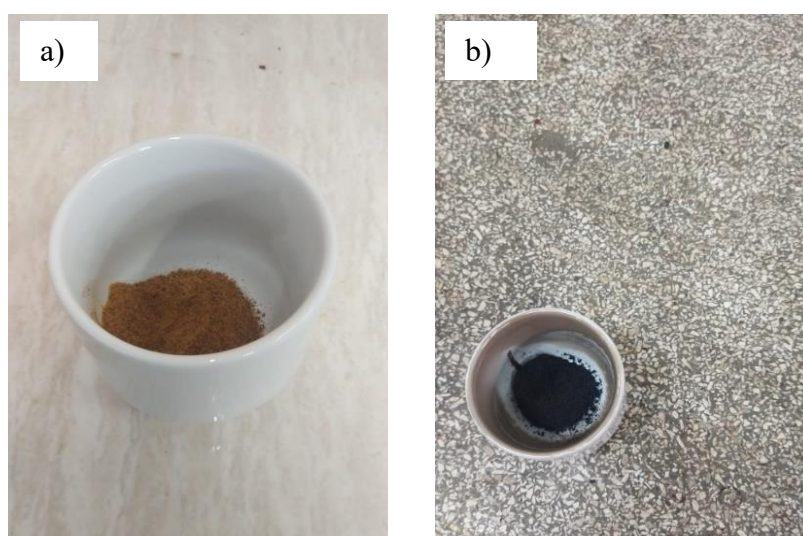


Figura 14 - O material antes de ser carbonizado a); depois da carbonização do material b).



Para produzir uma certa quantidade do material carbonizado a 400 °C e posteriormente submetê-lo ao processo de ativação química, o caju moído foi carbonizado e os sucessivos rendimentos foram obtidos, **Tabela 6**.

Tabela 6 - Os dados do processo de carbonização do caju moído.

Temperatura/°C	Caju moído/g	Pirolisado/g	Rendimento/%
400	3,09	1,13	36,5
400	3,06	1,06	34,7
400	3,08	1,12	36,3
400	3,08	1,04	33,8
400	3,07	1,09	35,5
400	3,14	1,16	37,0
400	3,00	1,07	35,8
400	3,12	1,13	36,2
400	3,05	1,12	36,6
400	3,16	1,26	39,8
400	3,06	1,17	38,3
400	3,07	1,18	38,5

A etapa seguinte à carbonização visa alterar as características do carvão por meio do uso de substâncias químicas, sendo escolhida a base forte (KOH) como agente ativante. Para produzir o carvão ativado, o precursor da fruta de caju foi ativado quimicamente utilizando KOH. Nesse processo, 4,0 g de KOH foi dissolvido em 10 mL de água ultrapura, e então 1,00 g do pedúnculo de caju moído e carbonizado foi adicionada (para manter a relação mássica de CAJU/KOH de 1:4).

A amostra foi constantemente e manualmente agitada por 30 min. e, em seguida, a mistura foi transferida a um copo de Teflon (capacidade de 35 mL), foi então colocada a uma temperatura de 105 °C para evaporar a solução até a secura, em uma estufa (de secagem e esterilização) por 12 h, promovendo assim, a incorporação de todo o KOH no interior das partículas do material carbonizado. O material resultante foi cuidadosamente triturado em um almofariz com auxílio de um pistilo.

Posteriormente, o material em questão foi transferido para uma barca de combustão de alumina para ser ativado. A ativação química foi realizada em um forno tubular tipo mufla adaptado com um tubo de alumina (marca EDG Equipamentos e Controles Ltda., modelo F1800-SINTER-10P) sob um fluxo moderado do gás argônio a 700 °C por 1 hora, com uma

taxa de aquecimento de 10 °C/min. O fluxo de gás foi monitorado com auxílio de um borbulhador. Após o resfriamento em uma atmosfera de argônio, a amostra foi inicialmente lavada com uma solução de 0,5 mol/L de HCl e, em seguida, com água ultrapura até que o pH próximo de 7. O sólido resultante foi posteriormente seco a 70 °C por 24 horas.

O produto final foi denominado de CAQP (Carvão Ativado Quimicamente Produzido). Após a secagem, a amostra finalmente, foi pesada para determinar o rendimento. A metodologia empregada baseou-se no trabalho desenvolvido por (VIEIRA, *et al.*, 2020), com algumas modificações. As análises foram conduzidas no laboratório de multiusuários do Programa de Pós-Graduação em Química e no laboratório de fitoquímica e biomoléculas da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

O rendimento após a ativação foi determinado baseando no método utilizado por (VARGAS, 2010). O cálculo foi efetuado utilizando a relação percentual de rendimento da seguinte maneira: $(M_f/M_i) \times 100$.

$$\text{Rendimento (\%)} = (M_f/M_i) \times 100$$

Sendo, M_f = Massa do carvão ativado resultante da etapa final de produção (g), e M_i = Massa inicial do precursor e do agente ativante utilizada (g).

4.2. A OBTENÇÃO DO VANADATO DE BISMUTO E SUA MODIFICAÇÃO COM OS CARVÕES ATIVADOS

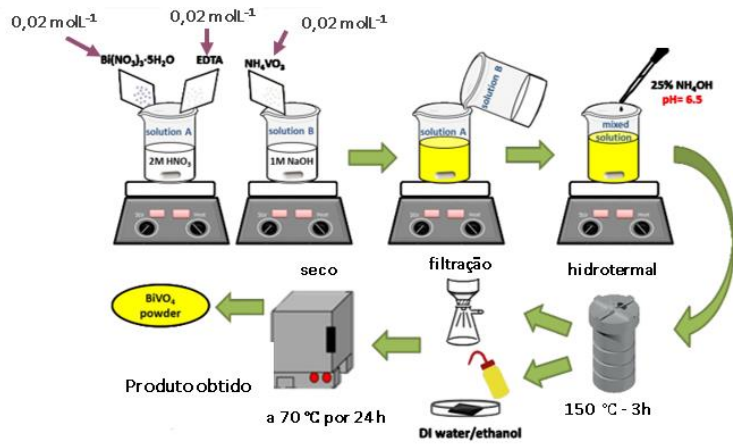
No presente trabalho, o BiVO_4 foi sintetizado pelo método hidrotérmico e seguida com a modificação dos carvões ativados com o mesmo. Para modificar o carvão ativado com BiVO_4 , a síntese de BiVO_4 foi realizada a partir de seguinte procedimento: um agitador magnético dissolveu 1mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de solução de HNO_3 2molL^{-1} . Em seguida, 1mmol de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) foi adicionado à solução acima e mantida a agitação por 30 minutos (solução A).

Simultaneamente, 1mmol de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) foi dissolvido em 50 mL de solução de NaOH 1molL^{-1} e se manteve sob agitação por 30 minutos (solução B). Em seguida, as duas soluções, solução A e solução B, foram misturadas lentamente e agitadas continuamente por 30 minutos para adquirir uma mistura homogênea. O valor final de pH da solução mista foi regulado para 6,5 pela adição de uma quantidade adequada de solução de NH_4OH 3molL^{-1} , adicionada gota a gota. A solução mista foi vertida em reator hidrotérmico para promover o processo hidrotérmico.

O carvão foi imerso e disperso nesta solução. A autoclave de aço inoxidável foi cuidadosamente selada e aquecida em uma estufa de esterilização a 150 °C por 3 horas. Após o resfriamento à temperatura ambiente, o carvão modificado foi transferido para um funil com

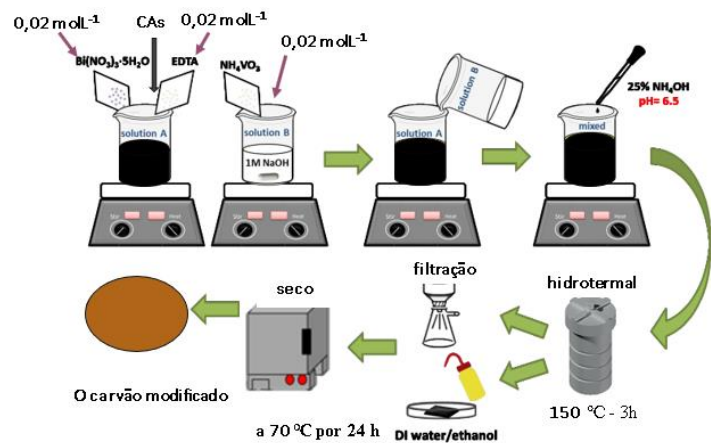
papel de filtro sobre um Erlenmeyer, sendo lavado várias vezes com etanol (99,5%) e água deionizada para remover quaisquer resíduos não reagidos. Em seguida, o carvão foi seco a 70 °C por 24 horas. A metodologia utilizada se baseia no trabalho desenvolvido por (KABTAMU *et al.*, 2022), no entanto, sofreu algumas modificações.

Figura 15. Esquema de síntese do BiVO₄.



Fonte: KABTAMU, *et al.* Applied Energy Materials, 2023. vol. 6. pág. 3301.

Figura 16. Esquema da modificação dos CAs com o BiVO₄.



Fonte: KABTAMU, *et al.* Applied Energy Materials, 2023. vol. 6. pág. 3301.

Os reagentes utilizados para sintetizar as amostras de vanadato de bismuto puro e sua modificação com carvões ativados estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 - Reagentes empregados na síntese do Vanadato de Bismuto.

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza	Estado físico
Nitrato de bismuto III				

pentahidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98%	Sólido
Ácido nítrico	HNO_3	Synth	65%	Líquido
Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Synth	99-110%	Sólido
Metavanadato de amônio	NH_4VO_3	Sigma-Aldrich	99%	Sólido
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth	98%	Sólido
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Vetec	24-26%	Líquido

Fonte: O próprio autor, 2023.

4.3. CARACTERIZAÇÃO

As técnicas utilizadas para as caracterizações dos carvões foram as seguintes: Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial (TGA) para verificar a estabilidade térmica do material e variação da energia com a temperatura; determinações dos grupos funcionais das amostras através da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR); verificação da estrutura cristalina por meio da Difração de Raios-X (DRX); determinação da área da superfície específica e da distribuição do volume dos poros pelo método de fisiossorção (adsorção/dessorção) de gás nitrogênio e exame da estrutura morfológica e análise elementar dos materiais a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial (TGA-DSC)

As curvas de DSC foram obtidas na faixa de temperatura entre 25 e 500 °C, empregando uma célula calorimétrica modelo DSC-60 da marca Shimadzu. As análises foram conduzidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com uma taxa de fluxo de 50 mL/min e uma razão de aquecimento de 10 °C/min, utilizando cápsulas de alumínio, cada uma contendo aproximadamente 2,00 mg de amostra.

As curvas de TG foram obtidas na faixa de temperatura de 25 a 900 °C, utilizando uma termobalança modelo TGA-50 da marca Shimadzu. As análises foram realizadas sob atmosfera de fluxo de nitrogênio com uma taxa de 20 mL/min e uma razão de aquecimento de

20 °C/min, usando cadinhos de platina, nos quais a massa de amostra era de aproximadamente 3,00 mg. As medidas foram efetuadas no laboratório de Espectroscopia multiusuária da UEL.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram empregadas para determinar os grupos funcionais presentes nas amostras. Para a obtenção dos espectros, as amostras foram realizadas com uma resolução 2 cm⁻¹, Scans 64 e na faixa de 400-4000 cm⁻¹ no espectrofotômetro Bruker-Vertex 70 equipado com acessório ATR e com cristal Gê 45°. O equipamento utilizado encontra-se no laboratório de Química Prebiótica da UEL.

Difração de raios-X (DRX)

A análise de Difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para investigar a cristalinidade e as mudanças estruturais do CM, CP, CAQP e CAC, foram também realizadas as medidas para determinar as fases presentes no BiVO₄ obtido e sua modificação com os carvões ativados, respectivamente. A técnica de DRX foi realizada em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação CuK α , na técnica conhecida como θ -2 θ . A tensão e a corrente usadas foram tubo de cobre e com tensão de corrente de 40 KV e 30 mA respectivamente.

O intervalo de varredura 2 θ utilizado foi de 5 a 80 ° com passo angular de 0,04 °. O tempo de contagem por ponto foi de 6,0 s. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras e homogeneizar a medida na superfície das amostras, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 1 segundo. O equipamento utilizado foi no Laboratório de Difração de Raios-X do LARX (Laboratório Multiusuário da Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação) da UEL.

Análise da área superficial específica

A análise textural das características dos carvões ativados (CAs) e modificados com o BiVO₄ incluiu a determinação da área superficial específica (SSA) pelo método de isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a distribuição do volume e tamanho dos poros pelo modelo de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) utilizando o método de adsorção/dessorção de gás nitrogênio a 77 K. Essa análise foi realizada no equipamento Quantachrome Novawin versão 10.01.

Inicialmente, pesou-se a porta amostra na balança analítica, em seguida, foram adicionados 0,077g de CAC; 0,316g de CP; 0,110g de CAQP e CAQP-BiVO₄, respectivamente. As amostras foram pré-tratadas a 220 °C sob vácuo por 4 horas para evaporar a água contida.

Porém, devido à quantidade de água contida em certos materiais, tais como, o CP, CAQP e CAQP-BiVO₄ passaram por um longo tempo de pré-tratamento a vácuo de 11 horas

a 220 °C. O equipamento utilizado para essas análises encontra-se no laboratório de multiusuários de Pós-graduação em Química da UEL.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi determinada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias MEV foram obtidas usando ampliação 8000x para fazer análise morfológica das amostras. As referidas amostras passaram por sonicação durante 10 minutos. (Marca Unique, Modelo MaxClean 800a). Após essa etapa, foram afixadas sobre tubo contendo fita de carbono de dupla face. Sobre a fita, foi colocado vidro com mais ou menos 1 cm quadrado e sobre o vidro foi colocada a amostra. Seguida do processo de metalização, no qual as amostras foram revestidas e metalizadas com uma fina camada de ouro de aproximadamente 20 nm de espessura. (Equipamento utilizado, modelo Sputter Coater SCD 050, marca Bal-Tec, de fabricação brasileira).

Por fim, também foi realizada uma análise morfológica utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca FEI-Philips, Modelo Quanta 200, com uma tensão de 25 kV para a geração de elétrons. Estas medidas foram realizadas no laboratório de microscopia eletrônica e microanálise (MEM) e laboratório de análise por raios-X (LARX) da UEL.

4.4. PROCESSO DE FOTOCATÁLISE USANDO O CORANTE AZUL DE METILENO

4.4.1 Fotólise

As soluções foram preparadas com uma concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$. Em seguida, uma solução de 25 mL do corante foi transferida para um béquer e submetida a uma agitação constante por uma hora, utilizando um béquer de 50 mL. O sistema foi montado com uma fonte de alimentação de energia, exposto à radiação proveniente de uma lâmpada de xenônio HID de 35W. Durante 3 horas, a luz foi irradiada no sistema enquanto ocorria a agitação constante.

Foram retiradas alíquotas de 100 μL nos seguintes tempos: 0, 15, 30, 90 e 150 minutos. Ao final, a solução foi mantida sob exposição à luz por mais 2 horas e 30 minutos para a coleta da última alíquota. Para cada alíquota irradiada, foi adicionada água deionizada para completar o volume. Em seguida, as absorbâncias das alíquotas foram medidas no espectrofotômetro a um comprimento de onda de 665 nm.

4.4.2 Ensaios fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados para avaliar atividade fotocatalítica do BiVO_4 puro e modificado com os CAs frente a fotodegradação do corante azul de metileno. As soluções foram preparadas utilizando 25 mL do corante azul de metileno ($1 \times 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$) e 5 mg do carvão ativado. Em seguida, as soluções foram submetidas a uma agitação constante por uma hora, utilizando dois béqueres de 50 mL. O sistema foi montado utilizando uma fonte de alimentação de energia, exposto à radiação proveniente a uma lâmpada HID de xenônio de 35W.

Depois foram preparadas as soluções diluídas com quantidades diferentes e acompanhadas com suas absorbâncias.

No sistema, a luz foi irradiada durante 105 minutos, simultaneamente à agitação constante, enquanto alíquotas das soluções foram retiradas em diferentes momentos, sendo diluídas em quantidades distintas: alíquotas em cada 2 minutos, alíquotas em cada 5 minutos e alíquotas em cada 10 minutos, respectivamente. E ao final, a solução foi constantemente conectada a luz por 3 horas para coletar a última alíquota. Assim, para cada solução da alíquota irradiada foi completada com a água deionizada. Em seguida, as alíquotas tiveram as suas absorbâncias medidas no Espectrômetro no comprimento de onda de 665 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Nesta seção, serão apresentadas e discutidas as caracterizações das amostras do caju moído, carvão pirolisado, carvão ativado comercial, carvão ativado quimicamente produzido e modificados com o BiVO_4 . Ao final será feito um estudo comparativo em relação as eficiências dos materiais em questão.

O resultado obtido para o rendimento do CAQP está registrado na Tabela 8. O baixo rendimento desse adsorvente provavelmente está relacionado à natureza do agente ativante. É importante destacar que, no processo de ativação com agentes ativantes básicos, ocorre uma significativa volatilização na formação de composto carbonáceo. Isso ocorre devido às baixas temperaturas de decomposição térmica do precursor, que aparentemente ocorrem antes das reações químicas envolvendo o agente de ativação se tornarem termodinamicamente viáveis em temperaturas mais elevadas. Isso, por sua vez, resulta em rendimentos menores do produto resultante (MONTEIRO *et al.*, 2019; BRANDÃO, *et al.*, 2020). No entanto, esse fenômeno também pode estar relacionado à razão de impregnação entre o agente ativador e o precursor (BRITO *et al.*, 2018).

Além disso, as condições de produção provavelmente podem ter sido um dos motivos para o baixo rendimento do material resultante, Tabela 4. Fatores como alta temperatura, tempo de carbonização e o processo de lavagem podem ter contribuído para a excessiva perda do produto final.

Tabela 8 - O rendimento do carvão ativado foi avaliado utilizando uma relação de impregnação de 1:4 (CAJU/KOH) durante 1 hora a 700 °C.

Amostra	Rendimento (%)
CAQP	9,45

Fonte: Próprio autor.

É importante destacar que o rendimento obtido ao ativar o carvão com hidróxido de potássio, está alinhado com os valores encontrados na literatura ao ser comparado com outros processos de ativações. Por exemplo, obteve-se um rendimento de 7% para o carvão ativado produzido a 600 °C, com um tempo de permanência de 2 horas. Esse carvão foi produzido utilizando hidróxido de amônia (NH_4OH) e pó de serragem de madeira Guajará como precursores, com uma razão de impregnação de 1:1 e uma taxa de aquecimento de 5 °C/min (EL-HENDAWY, *et al.*, 2001).

Enquanto o carvão ativado produzido a partir de espigas de milho, utilizando ácido fosfórico (H_3PO_4) como agente ativante a 500 °C por 2 horas na ausência de qualquer fluxo de gás, resultou em um rendimento um pouco mais elevado de 18,3% e com a ativação física a 850 °C, resultou a um rendimento de 8,7%. Os autores assumem que a temperatura e a razão de impregnação são os principais fatores que afetam a perda de rendimento do produto final (MONTEIRO, *et al.*, 2019).

Por exemplo, o material pecíolo de babaçu foi impregnado com a solução de KOH obedecendo às seguintes proporções: 1:0,5, 1:1, 1:2 e 1:3 (matéria-prima/agente ativante), relação m/m. A mistura foi deixada sob agitação constante por 2 horas a temperatura ambiente (25 °C). A proporção de 1:3 influenciou significativamente o aumento da área superficial específica de 710 para 1712 m^2g^{-1} e consequentemente o baixo rendimento de 53,9% para 12,2% em relação à razão de impregnação da etapa inicial utilizando a mesma temperatura e taxa de aquecimento. Portanto, a otimização desses parâmetros é crucial para a produção eficiente de carvão ativado (OLIVEIRA, 2016).

Para a produção de carvões ativados a partir do endocarpo da amêndoa-da-praia, foi utilizada a ativação química com carbonato de sódio (Na_2CO_3) como agente ativante. Diferentes razões de impregnação foram testadas, variando de 1:1 a 1:2 (massa do agente ativante/massa do precursor), e o processo foi realizado a uma temperatura de 600 °C por um período de 2 horas. Os rendimentos obtidos foram de 7,1% e 4,7%, respectivamente. No entanto, esses valores foram considerados muito baixos em relação ao método de produção utilizado. Isso destaca a necessidade de ajustar ou otimizar o processo de ativação química para melhorar o rendimento do produto final (ALVES, *et al.*, 2015).

Na produção de carvões ativados a partir do caroço de pequi e da casca de cupuaçu, foi utilizado o carbonato de potássio (K_2CO_3) como agente ativante. O processo foi conduzido a 600 °C durante 2 horas, com uma razão de impregnação de 2:2 (massa do agente ativante/massa do material da biomassa), na ausência de uma atmosfera inerte. No entanto, os rendimentos obtidos para os produtos finais após a carbonização foram consideravelmente baixos, registrando-se 8,23% para o resíduo de cupuaçu e 5,35% para o resíduo de pequi. Esses valores foram considerados insatisfatoriamente baixos com base no método de produção empregado. Isso destaca a necessidade de ajustar o processo de produção ou explorar condições diferentes a fim de obter rendimentos mais elevados (DIAS, 2013).

Em uma ativação, o rendimento inicial foi de 53,9% ao utilizar uma temperatura de 500 °C e uma razão de impregnação com o agente ativante de 1:0,5, mantendo o mesmo tempo. No entanto, esse rendimento diminuiu progressivamente à medida que tanto a temperatura quanto a razão de impregnação com o ativador químico aumentaram para 600 °C

e 1:3, respectivamente. Esse menor rendimento do produto final, por outro lado, resultou em um aumento significativo na área superficial específica e diâmetro de volume de poros, de $718 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $1712 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e de $0,3983 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para $0,8354 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, respectivamente (OLIVEIRA, 2016).

No processo de ativação feito por (BRANDÃO, *et al.*, 2020) obtiveram rendimentos na ordem de 41,98 e 54,40%, respectivamente na produção de carvões ativados com NaOH e H_3PO_4 a 400°C por 2 horas, utilizando a casca de pequi como a matéria-prima. Neste contexto, Brandão e seus colaboradores justificaram o motivo do menor rendimento do carvão ao utilizar um ativador básico, como o NaOH, em comparação com o uso de H_3PO_4 como agente ativador. A explicação fornecida sugere que as bases fortes, como o NaOH, provocam alterações mais significativas na estrutura do material do carvão, resultando em um menor rendimento em comparação com o obtido no processo que utiliza o H_3PO_4 como agente ativador.

Outra observação importante é que, ao produzir carvão ativado a partir do resíduo de endocarpo do coco babaçu e ativá-lo com H_3PO_4 a uma temperatura de 500°C , com a taxa de aquecimento de aproximadamente $2,5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ e com uma razão de impregnação com o agente ativante de 1:1 (massa de coco/massa de H_3PO_4), obteve-se um rendimento de produção de carvão de 34,91%. Esse elevado rendimento em comparação com os casos anteriores pode ser atribuído ao precursor, a menor quantidade relativa do agente ativante no processo e à utilização de uma atmosfera inerte. Esses fatores combinados contribuíram para o aumento do rendimento do produto final (SOUSA, 2018).

Nesta perspectiva, é notável ressaltar que o rendimento de carvões ativados pode ser influenciado por vários fatores. De acordo com (CLAUDINO, 2003), os parâmetros do processo, tais como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de ativação, a natureza da matéria-prima, a variação do agente ativante e o gás de arraste, são determinantes para o rendimento de carvões ativados.

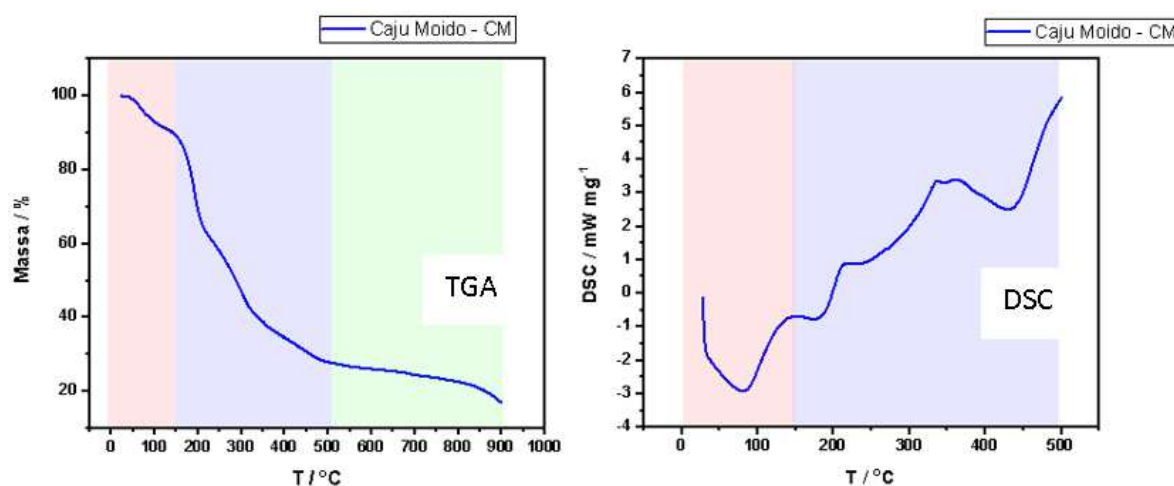
Com o objetivo de obter a amostra de carvão ativado na proporção matéria-prima/agente ativante 1:4, os quais foram caracterizados por técnicas instrumentais como TG-DSC, para determinar a estabilidade térmica dos materiais, realizou-se uma análise térmica e calorimétrica para medidas de energia desses materiais (CM, CP, CAC e CAQP), cujo resultado é apresentado na **Figura 17 e 18**, respectivamente. Como pode ser observado, se seguem detalhadas as regiões de perda de massa.

A partir dos dados de TGA e DSC, foi possível investigar a variação da massa dos materiais em análises à medida que a temperatura e a energia variam. Essa análise permitiu a identificação das faixas de temperatura em que a celulose, hemicelulose e lignina se

degradam, o que é fundamental para compreender a composição e a estabilidade térmica do material antes de passar pelo processo de carbonização.

Essa caracterização é essencial para determinar as condições adequadas de carbonização e a obtenção do carvão ativado com propriedades desejadas para suas aplicações específicas. O método fornece uma visão detalhada do comportamento térmico que contribui para um melhor entendimento dos processos de transformação da biomassa em carvão ativado.

Figura 17 – Curvas termogravimétricas e calorimétricas para o caju moído.



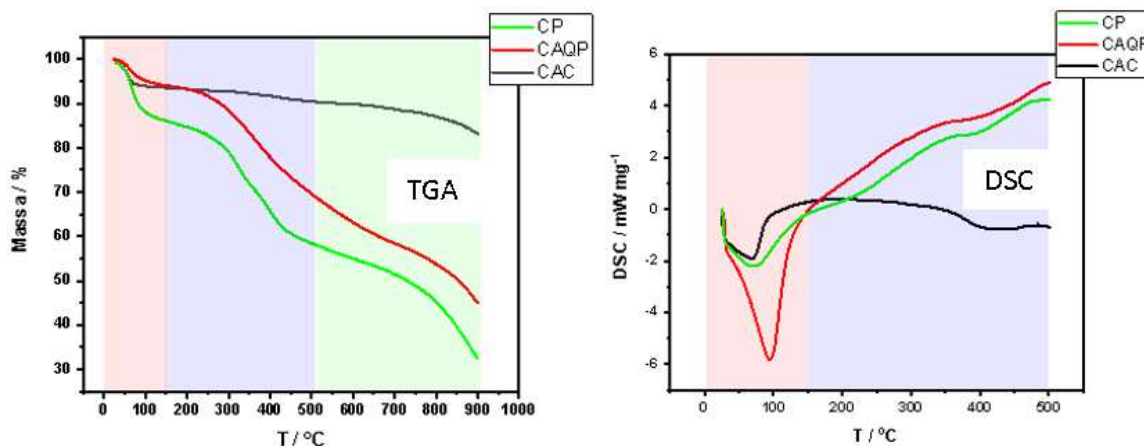
Os eventos térmicos correspondem às perdas de massa nas curvas de TG estão de acordo com aqueles eventos observados na curva de DSC. O primeiro estágio pode ser observado na curva de TGA o evento endotérmico entre 25 e 150 °C que corresponde a liberação da água de umidade. Entre 150 e 225 °C observa-se o evento endotérmico no CM, devido a decomposição térmica desta amostra. A partir de 260 °C observaram-se os eventos exotérmicos que estão associados com a decomposição térmica na faixa da hemicelulose e uma parcela de celulose que foi até 350 °C.

Na terceira etapa de decomposição térmica em todas as amostras, entre 380 e 490 °C, foi observada a perda de massa com a liberação dos materiais orgânicos voláteis e consequentemente com a formação do material carbonáceo. O mesmo resultado foi obtido por (ARAÚJO, *et al.*, 2006), quando determinaram os teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica.

Nas curvas de DSC de CM, foram observados quatro (4) eventos térmicos, primeiro está relacionado a absorção de energia que está a liberação de água superficial nesse material ocorreu entre 25 e 150 °C. Entre 150 e 250 °C, foi observada a decomposição térmica do material. O evento térmico de 250 e 350 °C, está relacionada a decomposição térmica do

material carbonáceo, e entre 350 a 490 °C está relacionada a formação do material carbonáceo (ARAÚJO, *et al.*, 2006).

Figura 18 – Curvas termogravimétricas e calorimétricas para: CP, CAC e CAQP.



Em relação às amostras de CP, CAC e CAQP, foram observados dois (2) eventos térmicos. Na curva de TGA, foi observado um evento endotérmico entre 25 e 150 °C, correspondente à liberação de água de umidade, relacionada à absorção de energia e consequente liberação da água para DSC. A segunda etapa de decomposição térmica, ocorrendo entre 390 e 480 °C, envolveu a perda de massa devido à formação de material carbonáceo nas curvas de DSC em todas as amostras.

No entanto, na curva de TGA, foi observado o mesmo comportamento da formação do material carbonáceo, como anteriormente com o DSC, para as amostras de CP e CAQP. Entretanto, no caso do CAC, houve apenas perda de massa na fase relacionada à liberação de água e umidade no material, sem posteriores mudanças significativas. Isso sugere que o CAC é mais estável e não sofre decomposição térmica nas temperaturas estudadas.

Conforme os relatos de (ARAÚJO, *et al.*, 2006), eles observaram que acima de 600 °C, é possível detectar o teor de cinzas, o qual representa os sais minerais ou impurezas presentes na amostra. Com base nos resultados obtidos, foi possível identificar a faixa de temperatura mais adequada para o processo de pirólise e, posteriormente, a produção de carvão ativado. Esses materiais demonstraram maior estabilidade em comparação com o CM, pois essa faixa de temperatura não foi capaz de decompor os materiais.

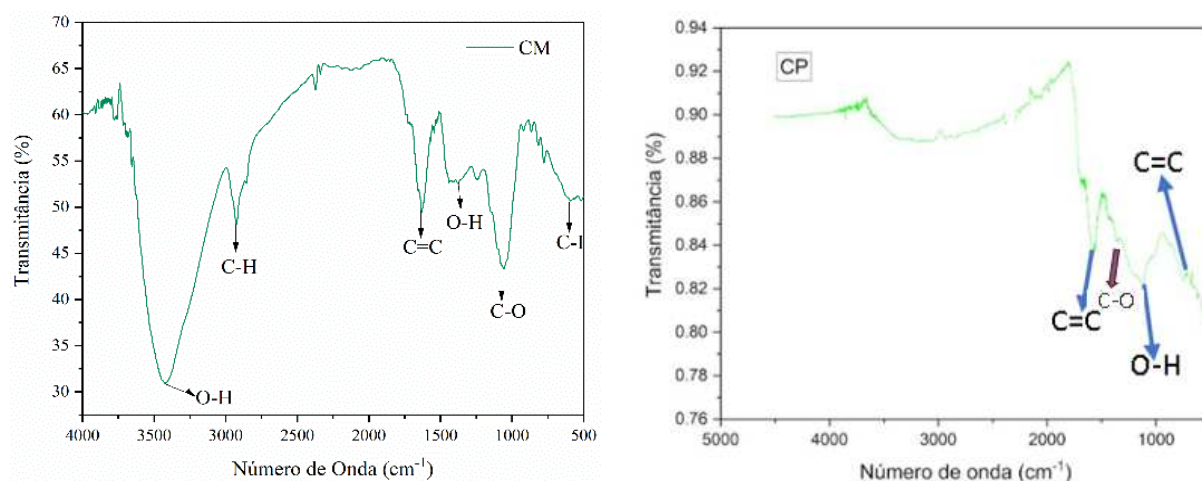
A maior perda de massa, que ocorreu entre as temperaturas de 225 e 400 °C, foi considerada ideal para a obtenção do material carbonizado e a temperatura um pouco mais elevada para a obtenção do carvão desejado. Essas análises termogravimétricas e energéticas são fundamentais para o entendimento do comportamento térmico dos componentes do material durante a pirólise, permitindo a seleção dos parâmetros ideais para a produção de

carvão ativado com as propriedades desejadas para suas aplicações específicas.

De acordo com (YANG *et al.*, 2007), as frações da biomassa se decompõem em faixa de temperatura distintas. A hemicelulose decompõe-se muito fácil com a perda de massa iniciando principalmente de 220-315 °C, a pirólise da celulose chega a sua perda de massa em uma faixa de temperatura de 315-400 °C. A lignina, por sua vez, é considerada a mais difícil de decompor, requerendo temperaturas de até 950 °C para sua decomposição completa. Aproximadamente 80% da hemicelulose se decompõe na faixa de temperatura mencionada, enquanto os restantes 20% se desintegram somente em temperaturas muito elevadas, cerca de 900 °C. Por outro lado, quase toda a degradação da celulose ocorre em temperaturas de até 400 °C.

Os espectros FT-IR para amostra *in natura* obtida a partir da fruta de caju moída e após carbonizado são apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Os espectros de FT-IR da amostra de caju moído *in natura* e do CP.



Nos espectros de todos os compostos estudados observa-se as bandas: 3278 cm^{-1} característica do estiramento de ligações O-H com interação intermolecular que corresponde a hidroxila dos álcoois e água absorvida pela amostra, as bandas em 2927-2846 cm^{-1} de C-H é relativa ao estiramento sp^3 do grupamento metil (LUKA *et al.*, 2022; SAMSONOWICZ *et al.*, 2015; LÜTKE, 2016).

Ainda na observação de (LUKA *et al.*, 2022), demonstraram que, as bandas de baixas intensidades e de ondas em 2927-2846 cm^{-1} correspondem também à absorbância atribuída ao grupo carboxila (COOH) esterificado caracterizado por estiramento OH. Ressaltaram por outro lado que, a carboxila confirma também a identidade funcional da pectina no material.

A banda em torno de 1615,9 cm^{-1} evidência a presença de grupos C=C do anel de alongamento de benzeno (YANG *et al.*, 2007), em seguida, é possível observar que as bandas em 1417-1353 cm^{-1} , características de banda média de dobramento de O-H do álcool; a banda

de 1050 cm^{-1} , é atribuída ao estiramento de C-O de álcoois primários; também foi observado a banda de absorção em 509 cm^{-1} , atribuído ao estiramento C-I do composto halogenado (PAIVA, LAMPMAN e VYVYAN, 2013; BOLIGON, 2015; SILVERSTEIN, 2000).

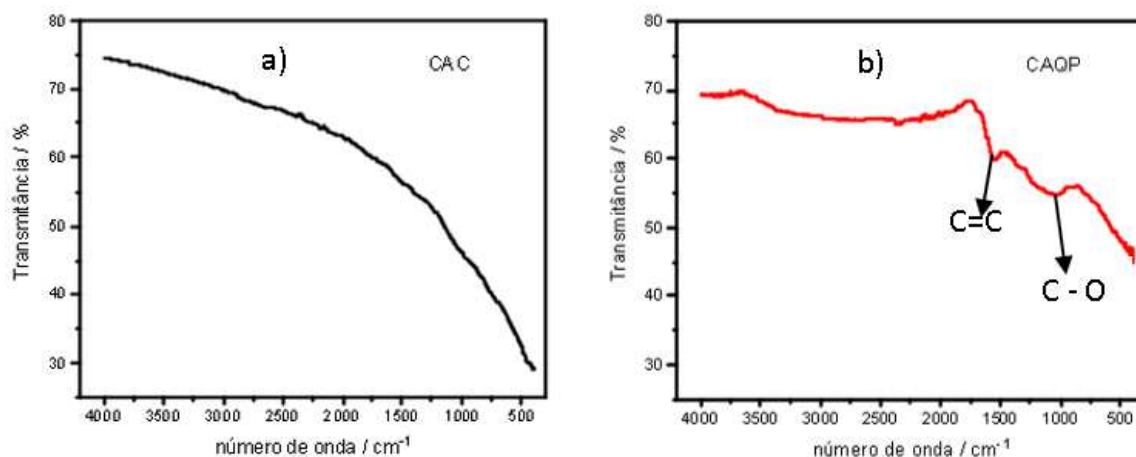
Nos espectros relativos ao carvão pirolisado sem definição da linha de base, é possível observar a ausência ou diminuição consideráveis dos grupos funcionais presentes no material anterior. A banda atribuída a ligação O-H em torno de 3278 cm^{-1} foi observada, mas com estrutura muito longa e amorfa. Outro caso são as pequenas bandas em torno de $2927\text{-}2846\text{ cm}^{-1}$ de C-H é relativa ao estiramento sp^3 do grupamento metil, não foram observadas.

Em seguida, foi observada a banda em torno de $1571,8\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento do grupo C=C dos alcenos característicos ao grupo aromático; as bandas atribuídas as ligações de C-O e O-H em torno de 1352 cm^{-1} e $1132,7\text{ cm}^{-1}$, evidenciam a presença de vibração de ácidos carboxílicos; a banda em torno de 759 cm^{-1} evidencia a presença do dobramento C=C dos alcenos dissustituído. Com isso, fica clara a eficiência do processo de pirólise no material de base orgânica (DE COSTA, *et al.*, 2015; SAMSONOWICZ, *et al.* 2015; SILVERSTEIN, 2000).

De acordo com (VIEIRA, *et al.*, 2020), foi observado que as intensidades relativas dos picos nos espectros eram menores em amostras carbonizadas em comparação com as precursoras. Essa redução nas intensidades pode ser atribuída à diminuição das ligações químicas presentes na amostra não carbonizada, resultante da eliminação de pequenas moléculas, como H_2O , CO, CO_2 ou hidrocarbonetos de baixo peso molecular.

Nos espectros de infravermelho do carvão ativado comercial, foram ainda mais evidenciadas as modificações, possibilitando a observação da ausência ou significativa diminuição dos grupos funcionais. Esta amostra pode ser visualizada na **Figura 20a**. Além disso, conforme a temperatura foi aumentada, resultou em uma notável perda dos grupos funcionais. Isso foi particularmente notável no caso do carvão ativado comercial, onde praticamente nenhuma banda característica foi definidamente observada.

Figura 20 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier do Carvão Ativado Comercial (CAC) (a) e o Carvão Ativado Quimicamente Produzido (CAQP) (b).



Essas alterações indicam que o material passou por uma transformação significativa durante o processo de tratamento térmico, resultando em uma elevada quantidade de carbono presente. Essa característica confirmou, assim, a estrutura típica de carvão ativado, **Tabela 9**. Nas perspectivas de (VIEIRA, *et al.*, 2020) nos espectros de análises semelhantes, relataram que, um comportamento de espectros deste gênero demonstra claramente uma redução drástica na intensidade de todas as bandas, o que sugere a possível eliminação de uma variedade significativa de grupos químicos presentes nas amostras. Essa diminuição acentuada nas intensidades pode indicar um alto grau de aromatização das amostras, possivelmente relacionado à incorporação de anéis aromáticos em suas composições.

Essa análise dos espectros de infravermelho do carvão ativado comercial oferece percepções importantes sobre as mudanças químicas e estruturais que ocorrem durante o tratamento térmico, o que é fundamental para entender as propriedades e aplicações específicas do carvão ativado obtido.

No entanto, foi observada uma ligeira diferença em relação ao CAQP. Apesar da decomposição do material e da perda drástica de grupos funcionais, duas bandas ainda foram identificadas. A banda de estiramento atribuída à ligação C=C em torno de 1580 cm^{-1} evidencia a vibração de núcleos aromáticos, enquanto a banda de estiramento atribuída à ligação C-O indica a presença de álcoois primários.

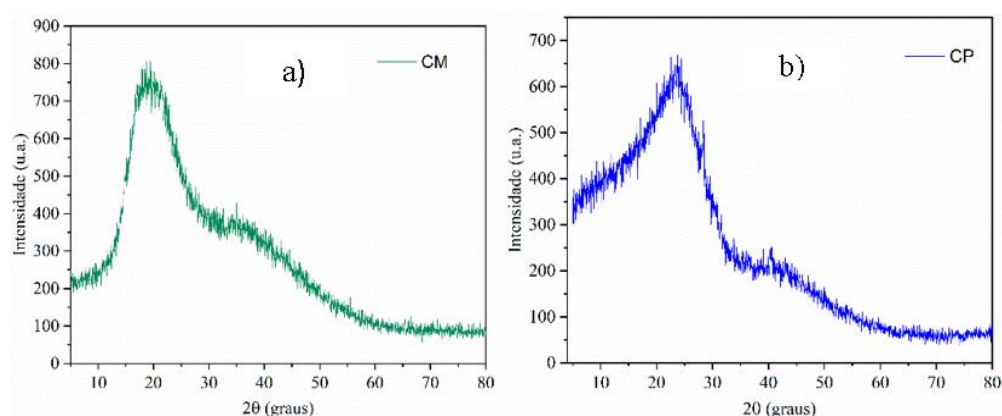
A diferença em relação ao precursor in natura pode ser atribuída a alguns parâmetros utilizados no processo de ativação, que resultaram na liberação de gases leves e, consequentemente, na perda de grupos funcionais. Estes parâmetros incluem temperatura, precursores, razão de impregnação entre o precursor e o agente ativante, bem como a taxa e/ou aquecimento utilizado.

Tabela 9 - Atribuições de bandas características de absorção foram obtidas por meio de caracterização no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para as amostras de CM, CP, CAQP e CAC.

Número de onda/cm ⁻¹				Atribuições
CM	CP	CAQP	CAC	
3278	3278	—	—	Estiramento O-H
2927-2846	—	—	—	Estiramento C-H
1050	1352	1050	—	Estiramento C-O
1616	1572	1580	—	Estiramento C=C
1417-1353	1133	—	—	Dobramento O-H
—	—	—	—	Dobramento C-O-C
—	—	—	—	Estiramento N-H
—	759	—	—	Dobramento O-H
509	—	—	—	Estiramento C-I

Na **Figura 21** são apresentados os difratogramas de raios-X do material precursor moído e do carvão pirolisado.

Figura 21 - Difratogramas de raios-X do CM e de CP.



Como é notório, a difração de raios-X é uma técnica empregada para verificar as fases cristalinas presentes no material em estudo. Ao iniciar a caracterização de difratogramas com o caju moído (CM), dois picos bastantes largos foram observados e sem estrutura definida,

não foi possível identificar nenhuma fase cristalina definida. Estes picos são típicos de uma estrutura desordenados e indicam a natureza de halos amorfos (LÜTKE *et al.*, 2022; MORAIS, 2014).

Esse comportamento também foi observado na análise de difração de raios-X do pó de suco de caju comercial recém-obtido encapsulado com quitosana na proporção 1:1 de suco de caju comercial para agentes encapsulantes (BASTOS *et al.*, 2012).

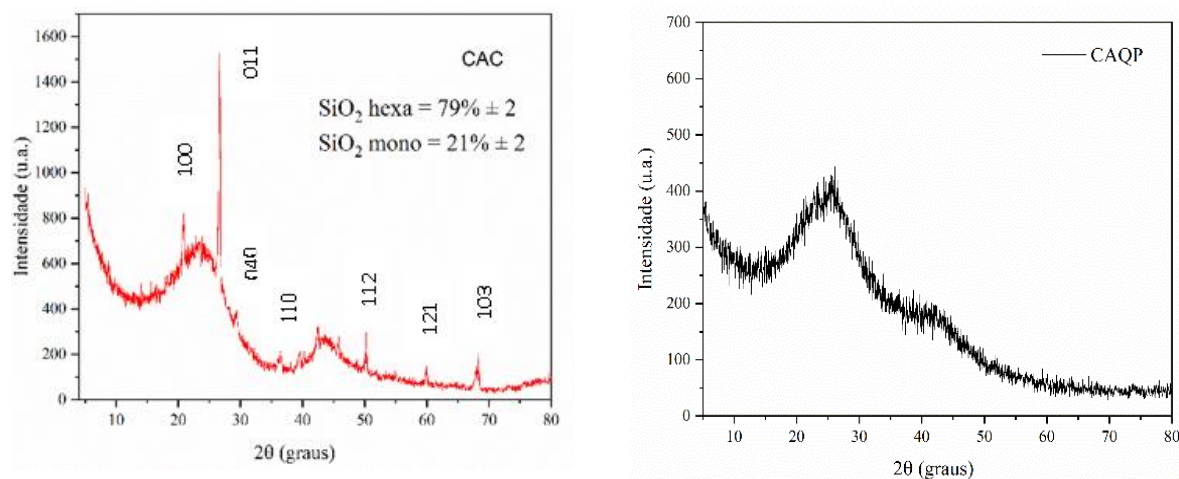
Esses difratogramas de raios-X mostraram muitos ruídos associados apenas um pico muito largo, sugerindo que o material se encontra em uma fase de halos amorfo. A presença de uma fase amorfa indica que os átomos não estão dispostos em uma ordem cristalina regular, o que é comum em materiais carbonáceos e compostos orgânicos. Essa observação é essencial para a compreensão da estrutura do material e fornece informações valiosas para a caracterização do carvão ativado e do pó de suco de caju comercial encapsulado. A fase amorfa é uma característica importante para determinar as propriedades e possíveis aplicações desses materiais em diferentes campos.

Na Figura 21b, referente aos resultados do CP, foram identificados dois picos largos, os quais indicam a presença de estruturas desordenadas de halos amorfos. Além disso, foram observados ruídos associados a esses difratogramas, de maneira semelhante ao que foi observado anteriormente na amostra de CM. No entanto, não foi possível determinar a fase com precisão dentro das possibilidades disponíveis nas duas amostras. Para uma identificação mais definitiva da fase, seria necessário ter conhecimento da composição elementar das amostras.

Um ponto relevante observado nos difratogramas é a ausência do pico característico da celulose, o qual seria esperado na parte orgânica do material. Essa ausência sugere que a celulose foi completamente convertida durante o processo de pirólise. A falta de picos cristalinos no material pode ser atribuída ao comportamento dos materiais orgânicos, os quais, mesmo após sofrerem transformações, mantiveram uma estrutura semelhante ao obtido. Esses resultados seguem uma lógica semelhante ao que foi observado anteriormente por (SOARES, *et al.*, 2016).

Na **Figura 22** estão apresentados os difratogramas para os materiais CAC e CAQP.

Figura 22 – Difratogramas de raios-X para o CAC e o CAQP.



Na Figura 22 a) foram observados os picos bem definidos e estreitos, esses picos constituem as características dos sólidos cristalinos, isso devido as cinzas dos carvões, tendo em conta este o principal resíduo após a degradação do material carbonáceo vindo da biomassa. As cinzas contidas nos carvões ativados são compostas por óxido de cálcio, óxido de silício e ferro (GALVÃO, 2019).

Na pesquisa desenvolvida pela autora supracitada, nos difratogramas do carvão comercial, foi observada a presença dos picos característicos do óxido de silício e do ferro. De acordo com a literatura, foi constatado que, para o carvão proveniente da biomassa, além dos picos característicos do óxido de silício e do ferro, também são encontrados picos característicos do óxido de cálcio.

Portanto, o carvão ativado comercial apresenta picos característicos definidos e estreitos, devido as interferências das outras substâncias químicas. Porém, não foram observados os picos característicos do ferro, mas sim do óxido de silício.

Neste contexto, foi observado que os picos característicos da estrutura cristalina do carvão ativado comercial foram devido a presença dos óxidos de silício hexagonal e monoclinico no material. Tendo em conta a elevada capacidade que os carvões constituem de absorver a água (umidade), a introdução desse composto químico, deve-se a sua principal função anti-umectante, pois quando é adicionado a uma mistura impede que os ingredientes fiquem grudados.

Em relação ao CAQP, utilizando KOH como agente ativante, observaram-se algumas diferenças relativamente moderadas em comparação com o CAC. Ao analisar os difratogramas, concluímos que não foram detectados contaminantes cristalinos neste carvão. Resultados semelhantes foram obtidos por (MORAIS, 2014) quando foram caracterizados os difratogramas do coco *in natura*, carvão sem tratamento com agentes ativantes e carvões ativados com compostos químicos como KOH, CH_3COOHNa e H_3PO_4 . Portanto, podemos

inferir que essas pequenas diferenças se devem à interferência dos óxidos de silício no material anterior, o que provavelmente está relacionado à origem do precursor utilizado para a produção do carvão ativado.

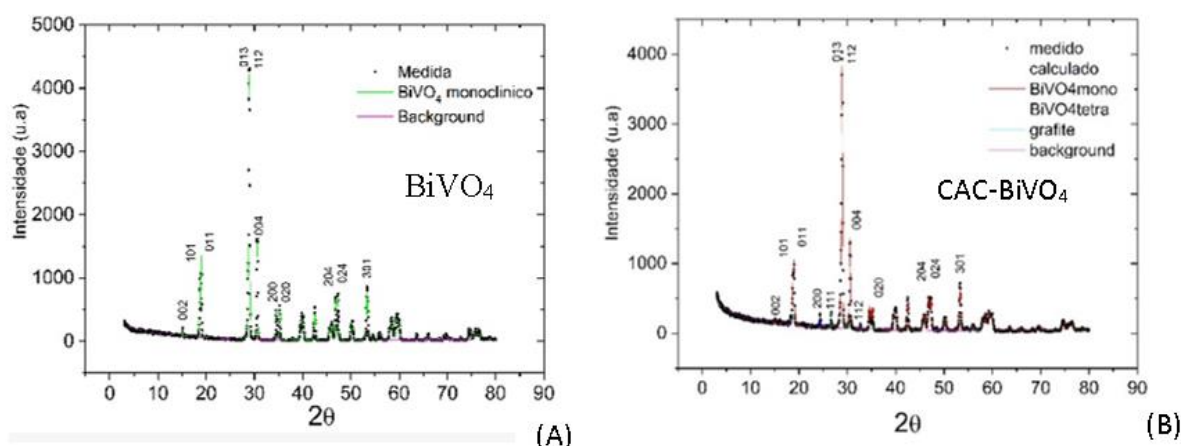
Caracterização estrutural e morfológica de CAs modificados e do BiVO_4 puro

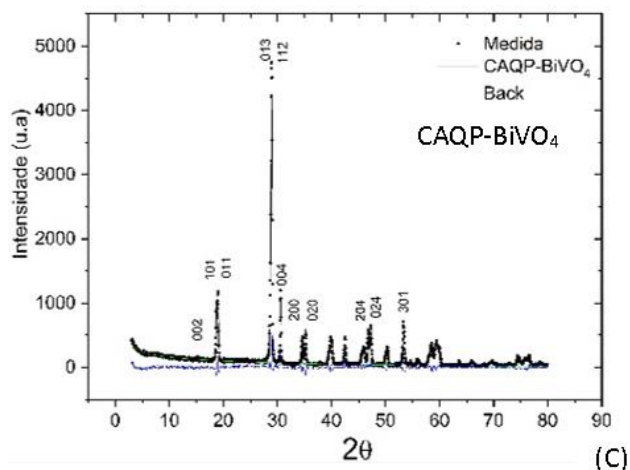
Com o propósito de investigar a caracterização da estrutura cristalina presente em amostras de BiVO_4 , empregou-se a técnica de difração de raios-X. Nesta seção, serão discutidas as fases observadas em três amostras submetidas à difração de raios-X: os carvões ativados e suas modificações com o BiVO_4 . As amostras foram obtidas por meio de tratamento hidrotérmico.

Os dados apresentados na **Figura 23** indicam que todas as amostras sintetizadas possuem alta cristalinidade, evidenciada pelos picos estreitos e bem definidos nos padrões de difração. Isso sugere que os materiais apresentam um grau de ordenamento estrutural e organização a longo alcance (ARAÚJO, 2015; ALMEIDA, 2022).

Ao indexar os padrões de difração do BiVO_4 sintetizado com a ficha cristalográfica JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards* n. 01-075-1866), foi constatado que a amostra BiVO_4 -puro apresentou os planos cristalográficos da estrutura cristalina scheelita monoclínica. Essa estrutura cristalina é importante e desejada, pois possui atividade fotocatalítica na região do espectro solar visível. Não foram observados picos característicos da fase tetragonal (JCPDS n. 00-014-0133) no difratogramas do BiVO_4 , o que é um resultado satisfatório, uma vez que essa fase não apresenta boa fotoatividade.

Figura 23 –DRX do BiVO_4 puro e modificado com os carvões ativados, BiVO_4 (a); CAC- BiVO_4 (b) e CAQP- BiVO_4 (c).





Para a amostra modificada com carvão ativado (**Figura 23B**), os padrões de difração também mostraram predominância da estrutura monoclinica do BiVO_4 com picos principalmente associados a essa estrutura cristalina da scheelita monoclinica. Além disso, foram encontradas baixas porcentagens de estruturas secundárias referente carbono grafite e da estrutura scheelita tetragonal (ficha cristalográfica JCPDS n°. 01-075-2078; 00-014-0133), respectivamente.

Na **Figura 23C**, os dados apresentados para o CAQP- BiVO_4 indicam também que dos picos cristalográficos correspondem à uma única fase, estrutura cristalina scheelita monoclinica (ficha cristalográfica JCPDS n. 01-075-2480). Portanto, não foi encontrada presença da fase cristalina scheelita tetragonal.

Após analisar os difratogramas das sínteses do BiVO_4 e dos CAs modificados com o mesmo, não foram observadas mudanças significativas nos picos cristalográficos da difração. As amostras sintetizadas foram consideradas eficazes, uma vez que apresentaram predominantemente estruturas cristalinas de scheelita monoclinica. Especificamente, as amostras de BiVO_4 puro e de CAQP- BiVO_4 mostraram ser compostas inteiramente dessa fase. O CAC- BiVO_4 , apesar de conter pequenas parcelas de outras fases. Isso sugere que ele pode exibir uma atividade fotocatalítica com maior eficácia

Embora uma única amostra tenha revelado a presença de outras estruturas, como a scheelita tetragonal, suas contribuições foram consideradas pouco significativas e não comprometeram o desempenho da excelente atividade fotocatalítica da amostra com predominância da scheelita monoclinica. Isso indica que o resultado foi ótimo para a fase desejada. É importante destacar que a eficácia da atividade fotocatalítica do BiVO_4 pode depender de outros fatores além da estrutura cristalina, como a morfologia das partículas, a área superficial e as características do carvão ativado modificado.

Análise da área superficial específica

A caracterização da área específica dos materiais é importante para compreender os processos e fenômenos de adsorção. Neste experimento, foi possível determinar a área específica superficial (ASS) e o volume de poros dos materiais CAC e CP através do procedimento de fisiossorção de N_2 a 77K (adsorção-dessorção) utilizando os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH), respectivamente. Nas **Figuras 24 e 24**, são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio 77K para as amostras dos carvões.

Figura 24 — Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizando o modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET): CP (a); CAC (b).

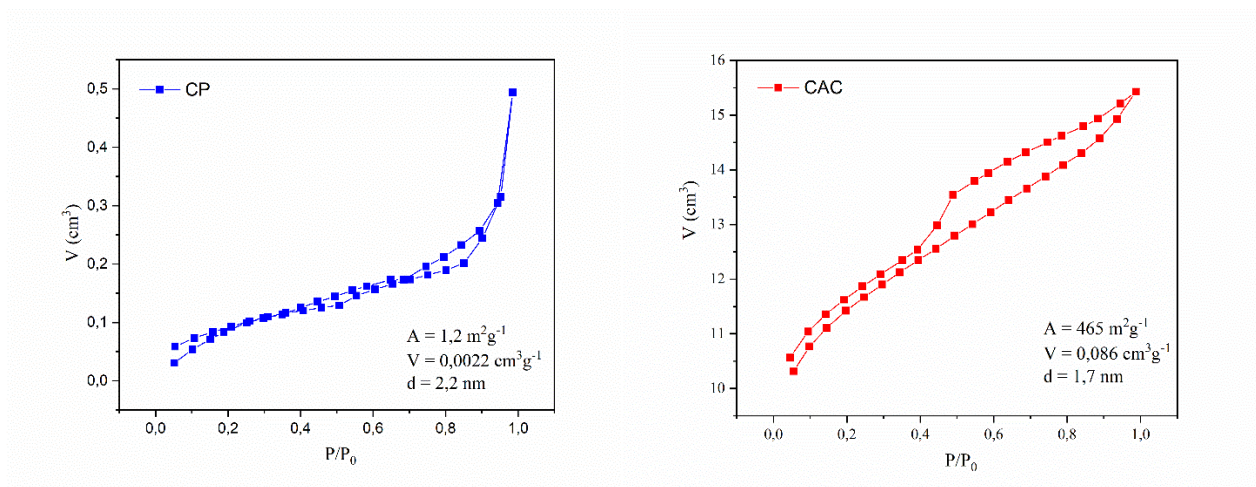
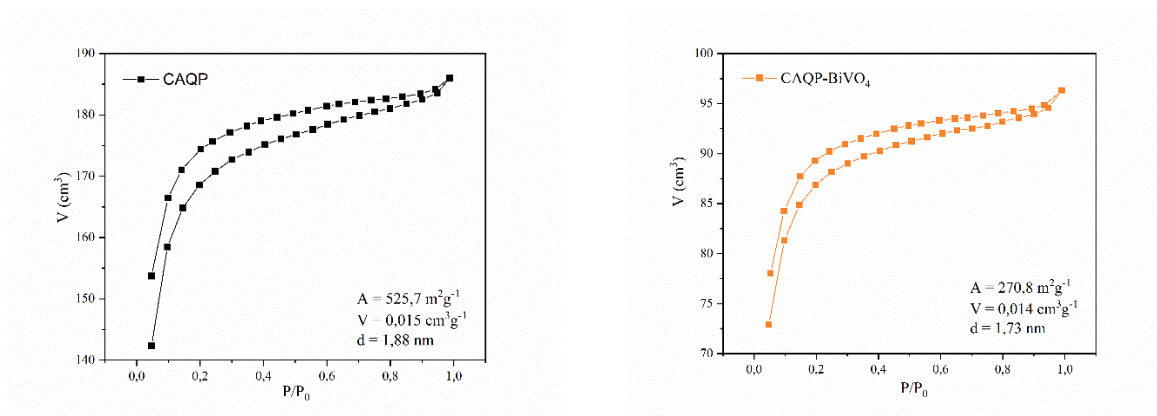


Figura 25 — Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizando o modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET): CAQP (a); CAC-BiVO₄ (b).



Neste processo, foi observado que o carvão pirolítico possui baixa área específica superficial de $1,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, como pode ser observada na **Tabela 10** e baixo volume de poros em comparação com o carvão ativado comercial (CAC). Para agregar valor a esse material, é necessário realizar o processo de ativação química, que resulta no aumento da área específica e do volume de poros. Em semelhança dos resultados obtidos por (HOC THANG *et al.*, 2021), a área superficial específica e os tamanhos de poros do carvão ativado à base de caroço

de caju foram aumentados, conforme a temperatura de ativação foi elevada.

Observou-se que o CP apresentou uma ASS significativamente inferior em comparação com o CAC. Durante o processo de ativação química, ocorreu um aumento drástico na área superficial específica do adsorvente, resultando em um rendimento de 438 vezes maior em comparação com o precursor pirolítico. De acordo com diferentes relatos encontrados na literatura, a ativação química é definida como um processo capaz de produzir carvão com elevadas áreas superficiais. No entanto, esse rendimento diminuiu 1,94 vezes quando o material foi modificado com BiVO_4 , e houve também uma pequena redução no volume e no diâmetro médio de poros.

Quanto ao volume e ao diâmetro médio de poros, **na Tabela 10**, foi observado um aumento significativo no volume, embora esse aumento tenha sido menor em comparação com o CAC. O diâmetro médio de poros diminuiu moderadamente após a ativação do material e ainda menos quando o carvão foi quimicamente modificado. Essa observação sugere que a modificação química teve um impacto adicional na estrutura dos poros, resultando em uma redução adicional no diâmetro médio.

De acordo com (GARG; DAS, 2019), a ASS do carvão obtido a partir da casca da castanha de caju pirolisada obteve um rendimento muito baixo (BETSA, $0,80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). No entanto, quando foi realizado o processo de ativação química com agente ativante (K_2CO_3), houve um aumento significativo da área superficial específica, o que foi acelerado pelo aumento da temperatura, do tempo de ativação e pela razão de impregnação com o agente ativante. Neste procedimento, constatou-se que, após a ativação química com temperatura superior à da pirolise e em combinação com o agente ativante, o rendimento da área superficial específica aumentou para até $1225 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Tabela 10 - Valores área específica superficial (ASS), volume de poros específico e distribuição de tamanhos de poros por meio do procedimento de fisiossorção de N_2 a 77 K (adsorção-dessorção), aplicando os métodos de BET e BJH.

Adsorvente	ASS (m^2g^{-1})	Volume de poros (cm^3g^{-1})	Diâmetro médio de poros (nm)
CP	1,2	0,0022	2,2
CAC	465	0,086	1,7
CAQP	525,7	0,015	1,88
CAQP- BiVO_4	270,8	0,014	1,73

É observado que o aumento da área de superfície específica (ASS) coincide com o

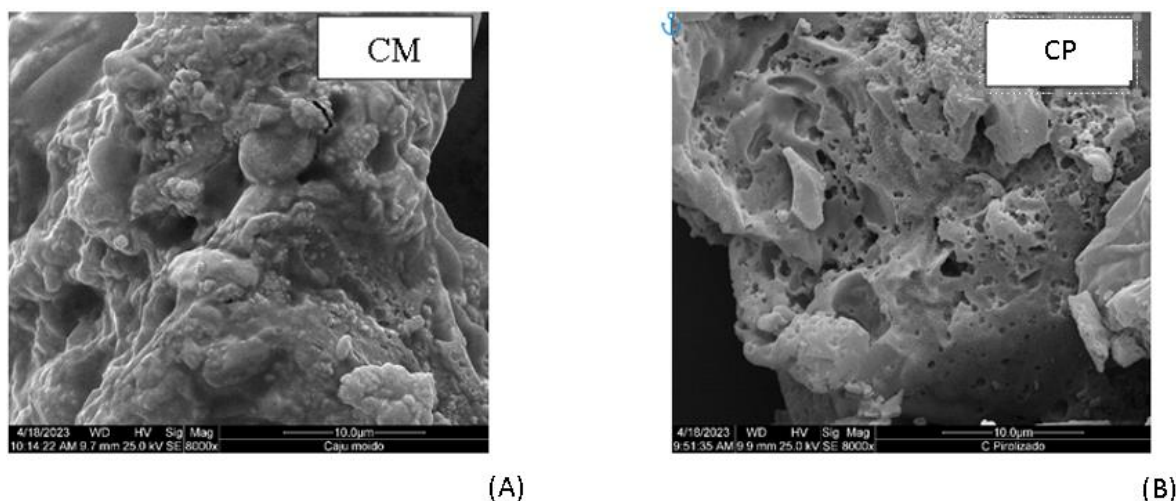
aumento do volume de poros. Quando a ASS aumenta, isso influencia diretamente o aumento do volume de poros, principalmente quando ocorre a alteração da temperatura de baixa para alta intensidade.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para determinar o perfil morfológico dos materiais em estudo. O equipamento é uma ferramenta útil para investigar as características morfológicas do material, devido à correlação a microestrutura com várias características e propriedades dos materiais (FILHO, 2015).

As imagens apresentadas **na Figura 26** foram obtidas para as amostras de fruta de caju "*in natura*" transformada em uma estrutura carbonizada que passou por modificações em sua área superficial.

Figura 26 - Análise morfológica das imagens de MEV para: CM (a); CP (b). Fonte: Próprio autor, Lab/MEM da UEL.



Foram realizadas análises morfológicas nas amostras de caju moído (**Figura 26A**) e caju carbonizado (**Figura 26B**), com o objetivo de examinar a superfície dos materiais e comparar as diferenças resultantes do processo de ativação. A transformação na superfície dos materiais ocorre assim que o processo de carbonização é iniciado. Após a impregnação do precursor e a subsequente ativação com o agente ativante, as duas amostras apresentam notáveis diferenças em suas superfícies. Abaixo, fornecerei detalhes das figuras mencionadas.

Na Figura 26a são verificadas morfologias arredondadas. A imagem mostra ainda uma superfície irregular e bastante rugosa, características típicas da celulose de bagaço de caju (ARAÚJO, 2006).

Na Figura 26b, foram verificadas partículas com tamanhos diferentes e indefinidos. Essa mudança na estrutura do material é resultado do processo de pirólise, no qual foi

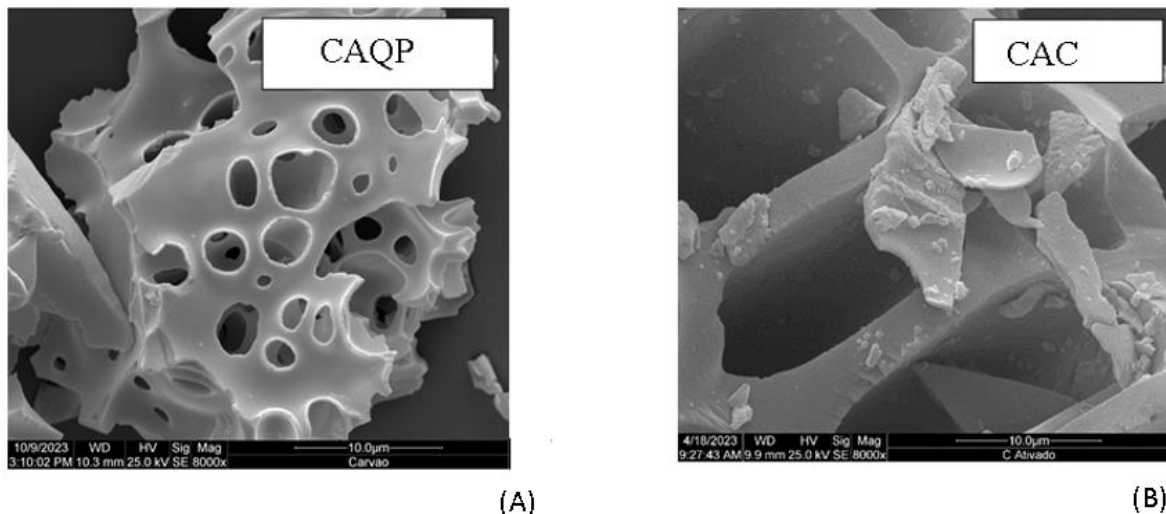
aplicada em 30 minutos à 400 °C.

Foi possível destacar a quão significativa é essa etapa na produção desse material. Nos trabalhos de (DIAS; MARTINS, 2019), enfatizaram-se a importância da carbonização ou pirólise na produção de carvão ativado. A partir dessa etapa, iniciam-se as primeiras formações da estrutura porosa mais rudimentar do carvão. Nesta perspectiva, é importante destacar que a temperatura utilizada pode ser considerada insuficiente para a desobstrução completa do material em questão.

Ainda é crucial ressaltar como a qualidade de um carvão está intrinsecamente vinculada à estrutura de seus poros. Esses poros conferem uma extensa área superficial, que desempenha um papel fundamental ao aumentar a capacidade de adsorção do carvão, especialmente quando se busca ativá-lo. Como resultado, a porosidade dos carvões se posiciona como um dos aspectos mais vitais a serem considerados na avaliação do desempenho desses materiais.

A **Figura 27** apresenta as imagens de micrografia eletrônica de varredura para os carvões CAC e CAQP após a ativação do material, bem como em sua forma comercial, e observamos uma mudança significativa em seu perfil.

Figura 27 – Imagens de MEV das amostras de CAQP (A) e CAC (B).



Conforme pode ser observado nas **Figuras 26 e 27**, a morfologia dos materiais "*in natura*" e do CP mostrou-se significativamente diferente daquela dos materiais CAQP e CAC. No entanto, é possível inferir que o carvão produzido quimicamente foi capaz de induzir a formação de poros no material de origem. De acordo com os relatos encontrados por (SALES *et al.*, 2015), o agente químico empregado é considerado desidratante, o que influencia na decomposição pirolítica e, assim, inibe a formação de piche na entrada de poros.

Nesse sentido, o processo de ativação auxilia na produção de um material com estrutura porosa mais adequada. Por outro lado, conforme relatado por (BRANDÃO, *et al.*, 2020), bases fortes, como o KOH, promovem alterações mais significativas na estrutura do precursor ativado.

Para análises morfológicas e caracterização da superfície do CAC da **Figura 27B**, foram observadas umas extensas modificações no material. Foram verificadas partículas de tamanhos diferentes com estruturas mais definidas e uma pequena quantidade de poros bem definidos e mais largos em comparação com as duas outras Figuras.

Nas perspectivas de (VIEIRA, 2017; FERNANDES, 2005), as duas últimas imagens revelaram-se que esses carvões apresentam umas superfícies esponjosas com tamanhos drasticamente definidos em suas estruturas, ou seja, apresentaram-se melhores desobstruções dos poros devido ao processo de ativação, distribuídos de forma relativamente irregulares e mais homogêneas em comparação com outras amostras e resultando de maior alteração de morfologia dos grãos tubulares na formação de poros mais definidos. Nas duas figuras, também foi possível observar a imagem com características aparentemente retangulares e tubulares. No entanto, essa morfologia é mais evidente na **Figura 27B** (MORAIS, 2014).

Conforme mencionado por (MELO, 2012), essa distribuição permanece inalterada ao longo do processo de adsorção. Isso ocorre porque os macros e mesoporos atuam como vias de transporte para o adsorvato adentrar o interior do carvão, originando-se a partir do volume dos microporos. Ainda no contexto abordado por (FERNANDES, 2005), foi observado que essa situação ocorre devido à liberação de compostos voláteis devido ao ataque agressivo do agente ativante no precursor durante o processo de ativação. Ainda foi notada a formação de uma estrutura tubular, possivelmente associada à liberação de compostos voláteis em reações secundárias quando a biomassa é exposta a tempos de retenção mais longos e temperaturas acima de 400 °C.

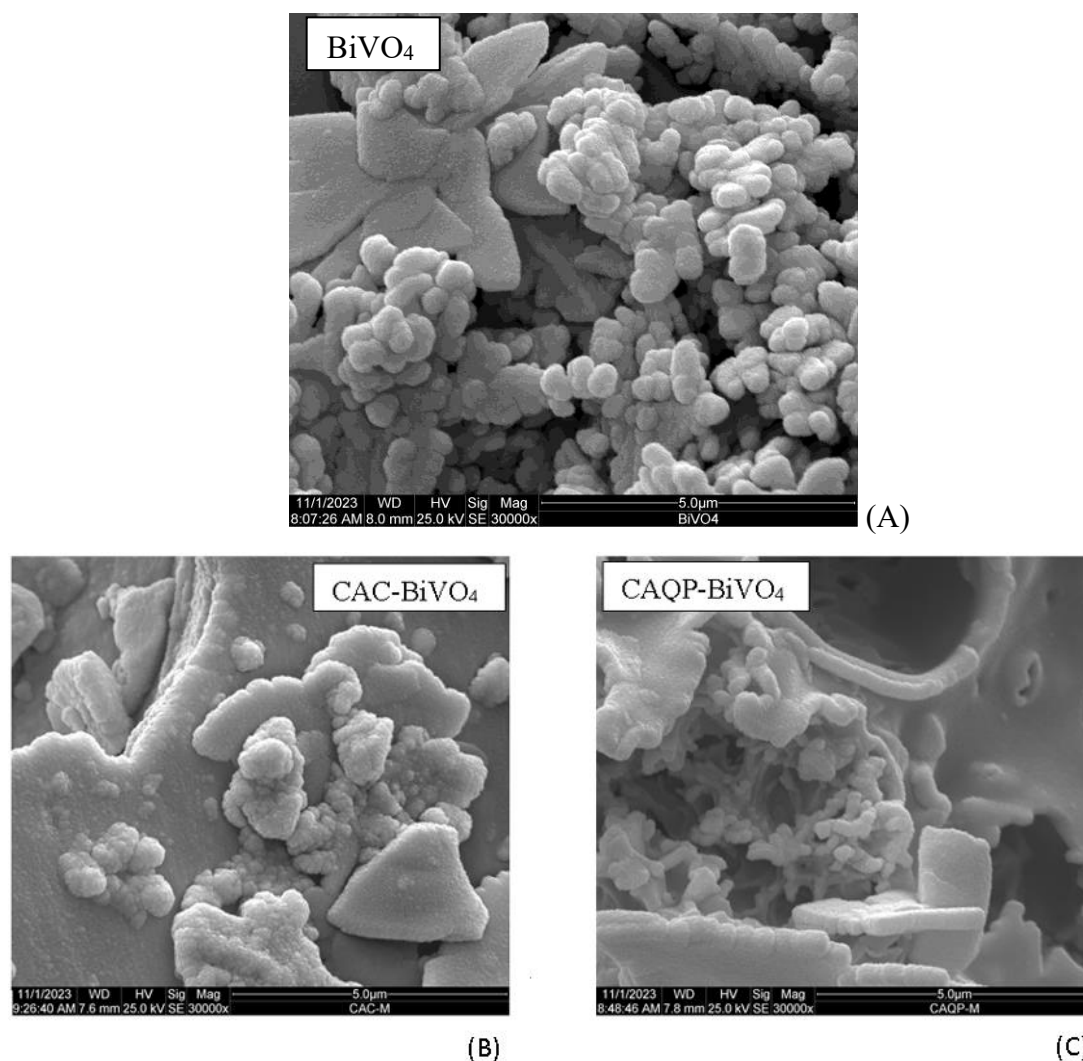
Através das micrografias, foi possível constatar as mudanças morfológicas na superfície dos Carvões Ativados (CAs), quando comparadas com as micrografias da matéria-prima *in natura*. Nesse contexto, torna-se evidente a comprovação da eficiência que o agente ativante provoca na formação da estrutura porosa dos CAs, um processo que tem início na etapa de pirólise. Por outro lado, as alterações morfológicas ocorridas na superfície dos CAs são resultado das reações químicas ocorridas entre o material precursor e o agente ativante, influenciadas pelos compostos orgânicos voláteis e gases leves liberados durante o processo de ativação. Esses compostos, que anteriormente obstruíam os poros, são responsáveis por essas transformações.

Apesar de ambas as últimas imagens apresentarem um elevado nível de estruturas

porosas, foram observadas diferenças moderadas entre elas. O CAQP exibiu um perfil com estruturas mais lisas, compostas por elementos tubulares e circulares de menores dimensões, enquanto o CAC apresentou estruturas aparentemente retangulares e tubulares, com dimensões maiores. Essa diferença provavelmente se deve a variações no processo de ativação utilizado, à natureza do precursor, à taxa de aquecimento, ou à razão de impregnação empregada.

Na **Figura 28** são apresentadas imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o BiVO_4 puro e dos CAs modificados com o mesmo, analisar quais foram as mudanças morfológicas observadas quando as referidas amostras sofreram a modificação com o BiVO_4 .

Figura 28 – Imagens de MEV das amostras de BiVO_4 (a), CAC-BiVO_4 (b) e CAQP-BiVO_4 (c).



Observando as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), é possível constatar que a imagem do BiVO_4 puro é composta por partículas em forma de placas

empilhadas de diferentes tamanhos, além de algumas partículas arredondadas na superfície dessas placas. Resultados semelhantes foram obtidos por (ALMEIDA, 2022).

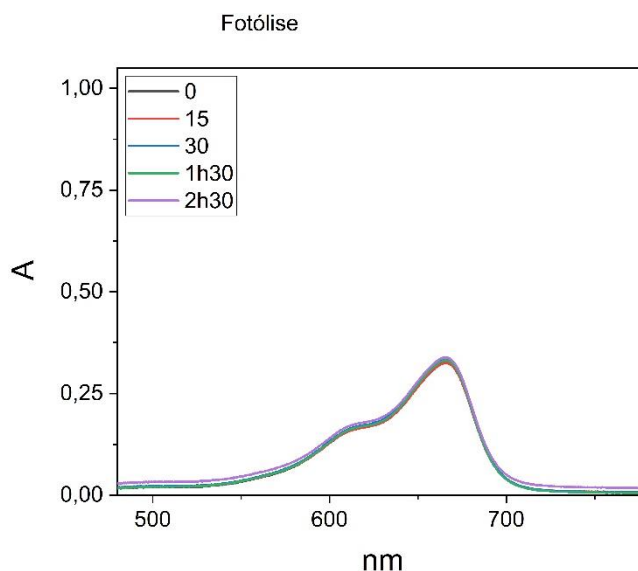
Em relação às características morfológicas dos CAs, observaram-se pequenas mudanças relativas. A incorporação do BiVO_4 alterou levemente a morfologia dessas amostras. Na superfície dos materiais, verificou-se o recobrimento aglomerado por pequenas partículas. Também foram observadas partículas em forma de placas como anteriormente observadas na amostra do BiVO_4 puro, porém em menor quantidade, indicando assim, a interferência do BiVO_4 incorporado nos carvões. As características tubulares observadas nas amostras anteriores diminuíram, e as superfícies não se apresentavam lisas.

A incorporação do BiVO_4 nos carvões modificados foi notavelmente evidente devido à semelhança observada nas superfícies dos carvões. Em relação às estruturas morfológicas, não foram identificadas diferenças significativas.

5.2. FOTÓLISE

Na **Figura 29** estudou-se a degradação de corante azul de metileno através do estudo de fotólise.

Figura 29 – A degradação de corante azul de metileno através do estudo de fotólise.



O experimento envolveu a coleta de alíquotas em diferentes intervalos de tempo. Conforme observado na Figura supracitada, após 2 horas e 30 minutos de fotólise, houve um aumento na intensidade da coloração do corante azul de metileno (AM) em relação ao tempo de reação. Esse aumento sugere que o processo de reação continua mesmo após esse período. Essa persistência pode ser atribuída a diversos fatores, como a presença contínua de reagentes ativos ou a formação de produtos intermediários que continuam a reagir, gerando compostos

que contribuem para a intensificação da coloração (LIMA, SIKORA, 2015).

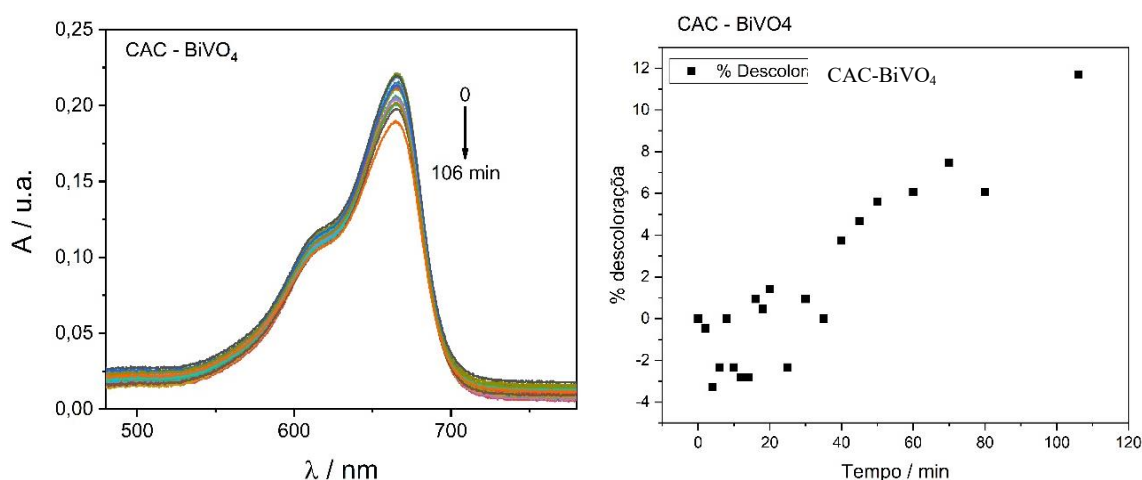
Resultado semelhante foi obtido por (LIMA, SIKORA, 2015), quando foram feitas a degradação de diferentes corantes modelo por fotólise, onde os corantes foram estudados por uma concentração de 50 mgL^{-1} a temperatura ambiente.

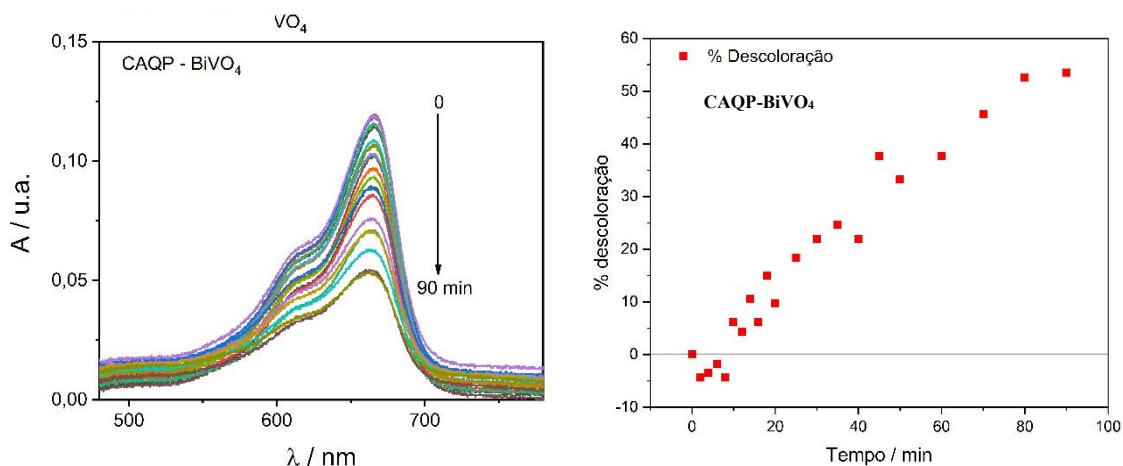
Foram observados os diferentes resultados de descoloração de corantes, para o bromotimol, foi notado que após 50 min o desaparecimento do pico característico do grupo cromóforo de reação de degradação, e para alaranjado de metila, houve a descoloração significativa, no entanto, ainda existe uma quantidade significativa do composto ao final de 50 min de reação. Ao passo que o azul de metileno, foi observada a intensificação de coloração ao longo do tempo de fotólise. Os autores foram mais longe, onde fundamentaram que isso se deve devido a conversão de corante em compostos intermediários antes do processo de mineralização.

5.3. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada através de foto-oxidação do corante azul de metileno, e os resultados da descoloração de corante ao longo do tempo estão apresentados na **Figura 30**.

Figuração 30 - Descoloração da solução contendo corante AM com CAC-BiVO₄ e CAQP-BiVO₄ utilizando processo fotocatalítico.





Como anteriormente mencionado, o processo fotocatalítico ocorre quando o catalisador é ativado a luz visível, onde elétrons na banda de condução são capturados pelo O_2 adsorvido na superfície, enquanto buracos fotogerados podem reagir com a água para gerar radicais hidroxila como agentes oxidantes fortemente reativos. Além disso, os elétrons na banda de condução podem ser capturados pelas espécies de heterojunção, levando a uma melhor eficiência de separação de portadores de carga fotogerados, resultando em um maior processo fotocatalítico (WANG, MIN *et al.*, 2017).

Analizando as duas amostras, foi possível constatar que o CAC-BiVO₄ teve o menor desempenho no processo fotocatalítico. Somente uma pequena parcela da concentração do corante ao longo do tempo foi descolorida. Em contraste, o CAQP-BiVO₄ apresentou melhor desempenho na descoloração do corante azul de metileno ao longo do tempo, indicando um papel importante da heterojunção desse material na atividade fotocatalítica. A modificação contribuiu para criar íons que reduzem a recombinação de pares elétron/buraco fotogerados, aumentando os sítios de aprisionamento de carreadores e prolongando o tempo de vida dos portadores de carga (XING *et al.*, 2016; ALMEIDA, 2022).

Pelas observações dos resultados obtidos apresentados na **Tabela 11**, nota-se que a amostra do CAQP-BiVO₄ teve melhor resultado para a foto-descoloração do adsorvato na primeira hora. No entanto, essa descoloração praticamente se estabilizou no restante do tempo. Para essa amostra, houve um crescimento linear, indicando que o processo de modificação desse material criou íons que aumentaram a foto-estabilidade do material, ou seja, o catalisador se tornou mais estável (WANG *et al.*, 2017; ALMEIDA, 2022).

Tabela 11 - Porcentagem de descoloração e a concentração do corante azul de metileno por 105 minutos.

Amostra	Descoloração (%)	[AM] inicial	[AM] final
---------	------------------	--------------	------------

CAC-BiVO ₄	12	$1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$	$8,8 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$
CAQP-BiVO ₄	55	$1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$	$4,5 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$

Fonte: próprio autor.

O melhor desempenho desse material em comparação com o CAC-BiVO₄ deve-se à única fase constatada nesse material, que é mais adequada para a irradiação fotocatalítica a luz visível, ou provavelmente devido à maior área superficial específica obtida.

Nas perspectivas de (AHMED *et al.*, 2017), em um estudo comparativo para a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno, utilizando BiVO₄ puro e decorado com fibras de carvão ativado, juntamente com EDTA em um processo hidrotérmico, os resultados indicaram que, ao aumentar a quantidade de EDTA em conjunto com uma determinada quantidade de ureia e fibras de carbono, as intensidades dos picos de m-BiVO₄ tornaram-se gradualmente mais fortes, e a largura dos picos de difração do m-BiVO₄ tornou-se ligeiramente mais estreita, indicando uma melhoria na cristalização e na formação de cristalitos de BiVO₄ maiores.

Os autores relataram que a impregnação das fibras de carbono na superfície do BiVO₄ não reduziu a capacidade de absorção da luz visível em comparação com o BiVO₄ puro. Além disso, esse fotocatalisador demonstrou maior eficiência de reutilização devido à maior imobilização do fotocatalisador nas fibras de carbono.

O teor de exemplo, é o estudo realizado por Ridhwan e colaboradores (SAMSUDIN *et al.*, 2018), investigaram a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno utilizando o fotocatalisador BiVO₄, juntamente com diferentes co-catalisadores, como TiO₂, Pt, Ag, Ni e óxido de grafeno reduzido. Os resultados indicaram que o fotocatalisador heteroestruturado TiO₂/BiVO₄ apresentou o melhor desempenho na fotodegradação do corante com taxa de remoção quase 100% que foi atingida em 150 minutos. Esse resultado foi atribuído à maior área superficial específica de BET e ao contato próximo entre as nanopartículas de BiVO₄ e TiO₂, o que resultou em uma maior disponibilidade de sítios ativos para fornecer locais mais ativos para gerar mais radicais $\bullet\text{O}_2^-$ e $\bullet\text{OH}$ a atividade de fotodegradação da matéria orgânica.

Na Tabela 11, é mostrada a porcentagem de descoloração dos materiais aplicados na fotodegradação. Pelos resultados obtidos, indica-se que o material que apresentou a maior eficiência possivelmente teve a máxima capacidade de gerar radicais capazes de contribuir consideravelmente para sua atividade fotocatalítica.

Uma série de estudos na literatura científica tem evidenciado consistentemente o aprimoramento do desempenho fotocatalítico de materiais decorados em comparação com os semicondutores isolados. Portanto, coletamos alguns resultados relacionados a essa discussão

em nosso estudo. Em uma perspectiva comparativa com outros processos de fotodegradação, os resultados obtidos neste processo fotocatalítico estão alinhados com os valores encontrados na literatura.

Por exemplo, (ALMEIDA, 2022) demonstrou que a síntese de BiVO_4 com modificações na rede cristalina resultou em uma conversão de metanol a metanal de 59%.

De acordo com (DAKSHANAMOORTHY, 2021), em um estudo que aplicou o fotocatalisador BiVO_4 modificado com carvão ativado acionado pela luz solar para a degradação de rodamina-B, observou-se que a inclusão de carvão ativado nas nanopartículas de BiVO_4 auxilia no ajuste do band gap de 2,4 para 1,9 eV, o que melhora a eficiência do BiVO_4 .

Além disso, foi avaliada a área superficial específica de dois semicondutores, obtendo-se $68,10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o CA-BV e $7,34 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para as nanopartículas de BiVO_4 . Quanto à aplicação na fotodegradação do material, verificou-se que o CA- BiVO_4 sintetizado degradou cerca de 98% do poluente em 60 minutos, enquanto as nanopartículas de BiVO_4 puro degradaram apenas 47% na mesma condição.

Nos estudos de descoloração de azul de metileno realizados por (ZHOU *et al.*, 2010), quando foram aplicados os compósitos de BiVO_4 dopados com Cobalto e irradiados com luz visível (Co- BiVO_4), o material dopado apresentou uma atividade fotocatalítica de 85% na descoloração do corante azul de metileno, em comparação com os 65% do BiVO_4 puro.

O estudo realizado por Chala e colaboradores (CHALA *et al.*, 2014), investigou a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno utilizando o fotocatalisador BiVO_4 carregado com ferro (Fe). Os pesquisadores destacaram que os íons ou óxidos de ferro podem ser carregados na superfície do BiVO_4 , em vez de serem ancorados em sua profundidade. Consequentemente, foi observado que a área superficial específica BET do BiVO_4 puro e do BiVO_4 modificado com ferro foi de 6,44 e $15,27 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente. Notavelmente, o BiVO_4 decorado com Fe apresentou uma taxa de degradação de 81% do adsorbato orgânico. A maior área superficial específica BET do BiVO_4 modificado com Fe possivelmente proporciona mais sítios ativos capazes de gerar radicais livres para a fotodegradação do corante.

Nos resultados obtidos por (SOARES, 2020), ao realizar estudos comparativos entre os semicondutores isolados e as heteroestruturas ($\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$) para a fotodegradação do corante azul de metileno em água, utilizando a radiação UV, e para a fotoredução de CO_2 em fase gasosa, utilizando a radiação visível, constatou-se que as heteroestruturas apresentaram maior eficiência do que os materiais isolados. Resultados semelhantes foram obtidos por (AVANSI *et al.*, 2012) ao estudarem a síntese de heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ e sua

atividade fotocatalítica utilizando a radiação visível no corante azul de metileno.

Na síntese de heteroestruturas Ag-BiVO₄ modificadas com Fe₂O₃ para aplicação fotoeletroquímica na degradação do corante sob luz visível, realizada por (LI *et al.*, 2017), observou-se que o corante foi quase completamente descolorado após 150 minutos de irradiação com a amostra de Ag-BiVO₄ modificada com Fe₂O₃, com uma taxa de degradação de 96%. Em comparação, apenas 30%, 43% e 51% do corante foram degradados nas amostras de BiVO₄, Fe₂O₃-BiVO₄ e Ag-BiVO₄, respectivamente.

Estudos de (ISECKE, 2023) utilizando um eletrodo de BiVO₄/grafite para a degradação do corante Rodamina B Isoticiociano sob irradiação de luz visível também apresentaram resultados promissores, com uma eficiência de degradação superior a 80% após nove ciclos de reutilização.

Na fotodegradação desenvolvida por (GONÇALVES, 2022), a heterojunção de Ta₂O₃/BiVO₄ apresentou uma fotodegradação de 72,3% do corante azul de metileno em duas horas, demonstrando melhor desempenho quando comparado aos 28,3% apresentados pela amostra produzida pela mistura mecânica.

Resultados de (WANG *et al.*, 2017) mostraram uma taxa de fotodegradação de RhB sobre oCu-BiVO₄ de 46% após irradiação durante 50 minutos.

Em suma, a amostra de CAC-BiVO₄ teve o resultado menos eficiente no processo fotocatalítico, possivelmente devido à presença de fases secundárias no material e à menor área superficial específica. Provavelmente a presença predominante da fase monoclinica e a área superficial específica na amostra CAQP-BiVO₄, por outro lado, contribuiu para um maior desempenho na atividade fotocatalítica.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo investigou o potencial da polpa de caju como material precursor na produção de carvão ativado, utilizando KOH como agente ativante. Também foi realizada uma comparação da eficiência desse carvão ativado com o carvão ativado comercial. A análise da área superficial específica e da morfologia do material destacou as características promissoras dessa biomassa na produção de carvão ativado, alcançando um rendimento de 9,45%. Vale notar que as características das bases fortes, como o KOH, causam alterações significativas na produção, resultando em um rendimento final menor. O perfil morfológico mostrou uma melhoria na formação de poros ao longo do processo de carbonização e ativação quando comparado com o material in natura.

Na avaliação por FTIR, ao longo do processo de pirólise e subsequente ativação, observou-se uma aparente carbonização completa, evidenciada pela ausência de bandas próximas a 3200 cm^{-1} e $2900 - 2860\text{ cm}^{-1}$, características aos estiramentos C-OH e C-H, respectivamente. Na síntese do vanadato de bismuto e sua modificação com os adsorventes (CAQP e CAC), foram caracterizadas para determinar as fases presentes. Com o BiVO_4 puro, e o CAQP- BiVO_4 , respectivamente, observou-se uma única fase scheelita monoclinica, sendo esta a fase cristalina desejada devido à sua atividade fotocatalítica na região do visível do espectro solar. Para o CAC- BiVO_4 , foram identificadas as fases scheelita monoclinica, grafite e scheelita tetragonal (82,6%, 16% e 1,8%) respectivamente.

O CAC- BiVO_4 apresentou o menor desempenho na descoloração do corante no processo de fotodegradação. Isso se deve provavelmente à menor área superficial específica e à fase scheelita tetragonal, que não demonstra boa fotoatividade na região do visível. Sua interferência nesse adsorvente, mesmo com menor percentual, deve comprometer a capacidade de remoção de compostos tóxicos.

Ao determinar a adsorção de N_2 a 77K, observou-se que a área superficial específica do CAQP foi superior à do CAC. No entanto, esse rendimento diminuiu quando o adsorvente foi modificado com o BiVO_4 , levando em conta a incorporação do semicondutor. O maior desempenho fotocatalítico do CAQP- BiVO_4 se deve à única fase constatada, que é de interesse, pois apresenta maior eficiência na irradiação da luz visível, assim como a maior área superficial específica do CAQP.

REFERÊNCIAS

- AFONSO, R. **Vanadato de bismuto obtido por síntese de combustão : caracterização e aplicação como fotoeletrodos vanadato de bismuto obtido por síntese de combustão : caracterização e aplicação como fotoeletrodos.** 2015. 141 f. 2015.
- AHMED, T. *et al.* **m-BiVO₄ hollow spheres coated on carbon fiber with superior reusability as photocatalyst.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 531, n. June, p. 213–220, 2017.
- AHMED, T. *et al.* **Surfactant-free synthesis of m-BiVO₄ nanoribbons and enhanced visible-light photocatalytic properties.** 2018. 1–8 f. Elsevier, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.11.029>>.
- ALMEIDA, D. A. D. L. **Estudo de compósitos de Nanotubos de carbono, Fibras de Carbono e Polianilina como eletrodos em dispositivos de conversão e armazenamento de energia.** 2013. 215 f. 2013.
- ALMEIDA, K. A. D. **Nanoestruturas de BiVO₄ obtidas via método hidrotérmico de micro-ondas e avaliação da sua atividade fotocatalítica.** 2022. 45 f. 2022.
- ALVES, A. T. *et al.* **Produção de carvão ativado através de resíduos da Castanheira-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* Bonpl.) voltados na solução para o tratamento de águas.** *Research, Society and Development*, v. 11, n. 12, p. e394111234482, 2022.
- ALVES, M. F. *et al.* **Avaliação da capacidade de remoção de corantes orgânicos em meio aquoso por carvões ativados obtidos a partir do endocarpo da amêndoa-da-praia (*terminalia catappalinn*).** 2015. 8 f. 2015.
- ANDRADE, P. F. D. S. **Departamento de Economia Rural-Deral prognóstico, 2020.**
- ARAÚJO, A. A. D. S. *et al.* **Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica.** 2006. 269–277 f. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-93322006000200013&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.
- ARAÚJO, L. G. S. D. **Produção, caracterização e aplicação de nanocelulose do bagaço de caju.** 2006. 123 f. 2006.
- ARAÚJO, M. A. D. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotoeletrocatalíticas dos fotoânodos BiVO₄ e BiVO₄/FeOOH.** 2015. 111 f. 2015.
- AVANSI, W. *et al.* **Estudo da síntese de heteroestruturas de TiO₂/V₂O₅ e sua atividade fotocatalítica.** 2012. 5 f. 2012.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. **Photoelectrocatalysis on semiconductors: From the fundamentals to its conformation at the nanoscale level.** *Quimica Nova*, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018.

- BASTOS, D. D. S. *et al.* **Microencapsulation of cashew apple (*Anacardium occidentale*, L.) juice using a new chitosan-commercial bovine whey protein isolate system in spray drying.** *Food and Bioproducts Processing*, v. 90, n. 4, p. 683–692, 2012.
- BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel.** 2015. 87 f. 2015.
- BOUCHELTA, C. *et al.* **Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, n. 1, p. 70–77, 2008.
- BRAINER, M. S. C. P.; VIDAL, M. D. F. **Cajucultura.** 2020. 1–16 f. 2020. Disponível em: <https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/231/1/2020_CDS_114.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2021>.
- BRAINER, M. S. D. C. P. **Panorama da cajucultura no mundo.** 2022. 1–19 f. 2022.
- BRANDÃO, A. C. T. *et al.* **Síntese e caracterização de carvão ativado quimicamente com H_3PO_4 e NaOH a partir da casca de pequi (*caryocar brasiliense*).** *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 8, p. 18, 2020.
- BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. **Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry.** *Chemical Reviews*, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009.
- BRITO, M. J. P. *et al.* **Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H_3PO_4 : kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies.** 2018. 334–343 f. Elsevier B.V., 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.08.017>>.
- BRUM, S. S. *et al.* **Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café.** 2008. 1048–1052 f. 2008.
- CHALA, S. *et al.* **Enhanced visible-light-response photocatalytic degradation of methylene blue on Fe-loaded $BiVO_4$ photocatalyst.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 597, p. 129–135, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.130>>.
- CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003. 90 f. 2003.
- COSTA, L. F. *et al.* **Use of biochar and advanced oxidative processes for the removal of propranolol from simulated aqueous effluents.** *Revista Virtual de Química*, v. 10, n. 2, p. 295–312, 2018.
- CRISÓSTOMO, L. A. **Adubando para alta produtividade e qualidade -fruteiras tropicais do Brasil.** 2009. 182–200 f. 2009. Disponível em: <www.ipipotash.org>.
- CUI, J. *et al.* **Electronic Structure and Photocatalytic Water Splitting Application of a**

New Type II g-ZnO/Ga₂SSe van der waals Heterostructure. *Catalysis Letters*, v. 154, n. 2, p. 601–609, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10562-023-04299-x>>.

DABDOUB, M. J.; BRONZE, J. L.; RAMPIN, M. A. **Biodiesel: visao critica do status atual e perspectivas na academia e na industria.** *Quimica Nova*, v. 32, n. 3, p. 776–792, 2009.

DAKSHANAMOORTHY, P. S. A. **Sunlight Driven Activated Carbon Modified BiVO₄ Photocatalyst for the Degradation of Rhodamine-B.** *Journal of Materials Science and Surface Engineering*, v. 8, n. 2, p. 1034–1044, 2021.

DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. REV. **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno.** 2015. 14 f. 2015.

DE SALES, P. F. *et al.* **Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: a busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial.** 2015. 15 f. 2015.

DE SOUZA, T. C. *et al.* **Cashew apple bagasse as a support for the immobilization of lipase B from Candida antarctica: Application to the chemoenzymatic production of (R)-Indanol.** *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 130, p. 58–69, 2016.

DEMIRBAS, A. **Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, n. 1–3, p. 1–9, 2009.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. **Treatment of landfill leachate by the Fenton process.** *Water Research*, v. 40, n. 20, p. 3683–3694, 2006.

DIAS, J. T. V.; MARTINS, R. F. S. **Produção de carvão a partir da pimenta do reino,** 2019. 69 f. 2019.

DIAS, P. D. S. **Caracterização dos carvões ativados obtidos a partir da casca do cupuaçu e do caroço do pequi e avaliação do processo de adsorção de azul de metileno em meio aquoso.** p. 103, 2013.

DONG, C. P. H. C.; TANG, Z. **Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment.** v. 13, p. 361–377, 1993.

EDUARDO, A. C. **Estudo da eficiência fotocatalítica de heteroestruturas de BiVO₄/CePO₄,** 2020. 1–152 f. 2020.

EL-HENDAWY, A. N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. **Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs,** 2001. 13 f. 2001.

EL-ROZ, M. *et al.* **High-Visible-Light Photoactivity of Plasma-Promoted Vanadium Clusters on Nanozeolites for Partial Photooxidation of Methanol.** *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 9, n. 21, p. 17846–17855, 2017.

- FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**, 2005. 91 f. 2005.
- FILHO, J. L. D. S. **Síntese e caracterização de nanocristais de BiVO_4 ancorados em diatomita: estudo da atividade fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno e de resíduo de curtume**. 2022. 107 f. 2022.
- FILHO, M. C. C. **Estudo das propriedades dielétricas e ópticas na matriz cerâmica $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ com adição de V_2O_5 , Er_2O_3 e Yb_2O_3** . 2015. 170 f. 2015.
- FONSECA, A. C. C. D. **Produção de carvão ativado utilizando como precursor borra de café e sua aplicação na adsorção de fenol**. 2013. 37–39 f. 2013.
- GALVÃO, M. V. D. A. **Avaliação da capacidade de adsorção do carvão da pirólise do capim elefante na remoção do corante têxtil azul brilhante CB**. 2019. 90 f. 2019.
- GARG, S.; DAS, P. **Microporous carbon from cashew nutshell pyrolytic biochar and its potential application as CO_2 adsorbent**. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 10, n. 4, p. 1043–1061, 2019.
- GHOSH, A. *et al.* **Structural and electrochemical properties of babassu coconut mesocarp-generated activated carbon and few-layer graphene**. *Carbon*, v. 145, p. 175–186, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.114>>.
- GODOI, M. S. D. J.; ALINE, F. A. M.; MAZON, T. **Síntese de estruturas de carbono a partir de biomassa de mandioca fibra e para aplicação em biossensores**. 2020. 2020.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, P. **Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications**. 2018. 1393–1414 f. Elsevier Ltd, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>>.
- GORLA, A. F. **Desenvolvimento de plataformas sensoras baseadas em vanadato de bismuto e polímero molecularmente impresso sintetizado sobre nanotubos de carbono para determinação fotoeletroquímica de dopamina**. 2023. 78 f. 2023.
- GUO, J.; LUA, A. C. **Effect of surface chemistry on gas-phase adsorption by activated carbon prepared from oil-palm stone with pre-impregnation**. *Separation and Purification Technology*, v. 18, n. 1, p. 47–55, 1999.
- HOC THANG, N. *et al.* **Methylene blue adsorption mechanism of activated carbon synthesised from cashew nut shells**. *RSC Advances*, v. 11, n. 43, p. 26563–26570, 2021.
- IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. **Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, 2007.
- ISECKE, B. G. **Preparação e uso de eletrodos de grafite nanoestruturados de vanadato de bismuto na degradação fotoeletrocatalítica de rodamina B isotiacianato**. 2023. 2023.
- JIA, Y. F.; XIAO, B.; THOMAS, K. M. **Adsorption of metal ions on nitrogen surface**

- functional groups in activated carbons.** *Langmuir*, v. 18, n. 2, p. 470–478, 2002.
- KABTAMU, D. M. *et al.* **BiVO₄-Decorated Graphite Felt as Highly Efficient Negative Electrode for All Vanadium Redox Flow Batteries.** 2022. 1–13 f. 2022.
- KUDO, A. *et al.* **Photocatalytic O₂ evolution under visible light irradiation on BiVO₄ in aqueous AgNO₃ solution.** *Applied Surface Science*, v. 230, p. 10–19, 1998.
- KWEON, K. E.; HWANG, G. S. **Structural phase-dependent hole localization and transport in bismuth vanadate.** *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 87, n. 20, p. 1–6, 2013.
- LAZZARI, N. H. **Avaliação da ozonização na etapa de oxidação da matéria orgânica em estação de tratamento de água.** 2020. 69 f. 2020.
- LI, J. *et al.* **Controlled synthesis of Fe₂O₃ modified Ag-010 BiVO₄ heterostructures with enhanced photoelectrochemical activity toward the dye degradation.** *Applied Surface Science*, v. 399, p. 1–9, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.048>>.
- LIMA, A. S. D.; SIKORA, M. D. S. **Degradação de corantes modelo por fotólise.** *Saúde e Saneamento Ambiental*, v. 11, p. 110–119, 2015.
- LIMA, E. D. D. **Processamento integral dos principais componentes do cajueiro e seus resíduos através de uma cadeia de biorrefinaria suportada energeticamente por painel fotovoltaico.** 2017. 1–125 f. 2017.
- LINHARES, F. D. A. N. R. MARCÍLIO, P. J. M. **Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química.** *Scientia cum Industria*, v. 4, n. 2, p. 08, 2016.
- LOPES, C. W. *et al.* **Síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo de milho.** v. 37139, p. 27–35, 2013. Disponível em: <http://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/139_360.pdf>.
- LUA, A. C.; YANG, T. **Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 290, n. 2, p. 505–513, 2005.
- LUCENA, V. M. X. **Diversidade genética entre genótipos de cajueiro (Anacardium occidentale L.) e qualidade do fruto e pseudofruto,** Boa Vista, 93 f. 2006.
- LUKA, B. S. *et al.* **Drying temperature-dependent profile of bioactive compounds and prediction of antioxidant capacity of cashew apple pomace using coupled Gaussian Process Regression and Support Vector Regression (GPR–SVR) model.** *Heliyon*, v. 8, n. 9, p. e10461, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10461>>.
- LÜTKE, S. F. *et al.* **Remoção de fenol em meio aquoso por carvões ativados obtidos a**

partir de casca de castanha-do-pará usando KOH como agente ativante. 2022, [S.l: s.n.], 2022. p. 1–12.

LÜTKE, S. F. **Produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* de wild.) e sua aplicação como adsorvente.** p. 1862–1867, 2016.

MACHADO, A. V. **Estudo da secagem do pedúnculo do caju em sistemas convencional e solar: modelagem e simulação do processo.** p. 126, 2009.

MANGUEIRA, E. S. V. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin João Pessoa – PB – Brasil abril / 2014. *Dissertação De Mestrado*, p. 1–103, 2014.** Disponível em: <<http://tede.biblioteca.ufpb.br/bitstream/tede/5539/1/arquivototal.pdf>>.

MARTINS, F. L. C.; MACHADO, C. C. C.; ROSENO, K. T. D. C. **Fotólise do corante azul de metileno em um reator de fluxo contínuo: Influência da água salobra.** *Anais do Encontro Nacional de Pós Graduação.*, v. 3, n. 2018, p. 99–103, 2018.

MARTINS, Q. S. A. *et al.* **Análise da viabilidade econômica, no cultivo dos novos clones de cajueiro anão em sistema de plantio de sequeiro em empreendimentos patronais e familiares no estado do Ceará.** 2018. 37 f. 2018.

MELO, S. D. S. **Produção de carvão ativado a partir da biomassa residual da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* L.) para adsorção de cobre (II).** 2012. 146 f. 2012.

MENEZES, J. B.; ALVES, R. E. **Fisiologia e tecnologia pós-colheita do pedúnculo do caju.** 1995. 1995.

MONTEIRO, K. A. *et al.* **Adsorção de azul de metileno em carvão ativado sintetizado a partir de resíduos da indústria madeireira.** 2019. 7 f. 2019.

MORAIS, E. D. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (*Cocos nucifera* L.) utilizando H_3PO_4 , CH_3COONa e KOH como ativantes.** *Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, p. 58, 2014.

MOREIRA, J. M. L. *et al.* **Situação atual dos rejeitos radioativos no Brasil e no mundo. Comitê de rejeitos radioativos e meio ambiente.** n. December, p. 16, 2006.

MOURA, M. M. D. M. S. **Degradação dos fármacos cetoprofeno, tenoxicam e meloxicam por processos oxidativos avançados.** p. 146, 2021.

NETO, F. F. D. A.; PAIVA, R. M. D. S. **Processamento do pedúnculo de caju: rapadura de caju.** Polpa de caju pasteurizada e preservada quimicamente 2010. Disponível em: <<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&site=eds-live&db=edsagr&AN=edsagr.BR20101881626>>.

OLIVEIRA, G. F. D. **Produção de carvão ativado a partir do pecíolo do babaçu.** 2016. 86 f. 2016.

- PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução de Pedro Barros. São Paulo: Cengage Learning, 2013.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução de Paula Fernandes de Aguiar; Ricardo Bicca de Alencastro. 6. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2000.
- PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. **Carbon properties and their role in supercapacitors**. *Journal of Power Sources*, v. 157, n. 1, p. 11–27, 2006.
- PARADELA, F. M. R. **Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa**. p. 290, 2012.
- PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante**. *Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras .UFLA*, 2010, p. 90, 2010.
- RAMOS, P. H. *et al.* **Production and characterization of activated carbon prepared from pva defect coffee**. 2009. 1139–1143 f. 2009.
- RIBEIRO, C. S. **Síntese de catalisadores à base de bismuto e suas aplicações em Fotocatálise heterogênea sob radiação visível**. 2016. 128 f. 2016.
- SAMSONOWICZ, M. *et al.* **Alkali metal salts of rutin - Synthesis, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-VIS), antioxidant and antimicrobial studies**. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 151, p. 926–938, 2015.
- SAMSUDIN, M. F. R. *et al.* **Optimization of photodegradation of methylene blue over modified TiO₂/BiVO₄ photocatalysts: Effects of total TiO₂ loading and different type of co-catalyst**. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 10, p. 21710–21717, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.07.023>>.
- SANTANA, G. M. *et al.* **Produção de carvão ativado microporoso com vapor d'água preparado a partir de endocarpo de coco (Cocos nucifera)**. *Advances in Forestry Science*, v. 6, n. 3, p. 699, 2019.
- SANTOS, A. J. D. **Tratamento de águas contaminadas com corantes azóicos pela aplicação de processos oxidativos avançados fotoquímicos, eletroquímicos e fotoeletroquímicos utilizando radiação uva e solar**, 2018.
- SANTOS, G. B. *et al.* **Produção de carvão ativado a partir da casca de café**. p. 487–492, 2015.
- SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.
- SERAFIM, J. A. *et al.* **Vanadato de bismuto sintetizado por combustão em solução na presença de diferentes combustíveis: síntese, caracterização e estudo da atividade**

fotocatalítica. *Química Nova*, v. 37, n. 7, p. 1158–1164, 2014.

SEVERO, E. D. C. *et al.* **Síntese do BiVO₄ na presença de EDTA e aplicação como fotocatalisador na remoção da rodamina.** 2018. 1–5 f. 2018. Disponível em: <<https://medium.com/@arifwicaksanaa/pengertian-use-case-a7e576e1b6bf>>.

SILVA, J. D. S. *et al.* **Produção de carvão ativado da casca do babaçu e sua eficiência no tratamento de água para o consumo humano.** *Engenharia Florestal: Desafios, Limites e Potencialidade*, p. 654–685, 2020.

SILVA, R. V. T. O. **Resíduos de coco, acerola e caju para produção de carvão ativado.** 2015a. 10–17 f. 2015.

SOARES, Á. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celuligina.** 2002. 1–154 f. 2002.

SOARES, F. C. **Síntese de heteroestruturas TiO₂/BiVO₄ via “blocos de construção” para aplicação em Fotocatálise heterogênea.** 2020. 66 f. 2020.

SOARES, L. A. *et al.* **Síntese e caracterização de carvão ativado obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar.** *Enbeq*, 2016.

SOUSA, M. C. S. D. **Adsorção de azul de metileno utilizando carvão ativado produzido a partir do endocarpo do coco babaçu (*Attalea speciosa*).** 2018. 1–65 f. 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1186/s13662-017-1121-6>[https://doi.org/10.1007/s41980-018-0101-](https://doi.org/10.1007/s41980-018-0101-2)

[2%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.cnsns.2018.04.019](https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2018.04.019)[0Ahttps://doi.org/10.1016/j.cam.2017.10.014](https://doi.org/10.1016/j.cam.2017.10.014)[0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.apm.2011.07.041](http://dx.doi.org/10.1016/j.apm.2011.07.041)[0Ahttp://arxiv.org/abs/1502.020](http://arxiv.org/abs/1502.020)>.

STRAUSS, M. **Efeito da nanoestruturação de óxidos semicondutores suportados em matrizes mesoporosas sobre a atividade fotocatalítica.** 2012. 160 f. 2012.

SUN, X. *et al.* **Solar Energy Catalysis.** *Angewandte Chemie - International Edition*. [S.l.: s.n.], 2022.

TEIXEIRA, J. L. **Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir da casca de coco verde.** 2020. 1–88 f. 2020.

TOKUNAGA, S.; KATO, H.; KUDO, A. **Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties.** *Chemistry of Materials*, v. 13, n. 12, p. 4624–4628, 2001.

VARGAS, A. B. *et al.* **Efeitos de fatores ambientais sobre a mirmecofauna em comunidade de restinga no Rio de Janeiro, RJ.** *Neotropical Entomology*, v. 36, n. 1, p. 28–37, 2007.

VARGAS, A. M. D. M. **Preparação e caracterização de carvões obtidos a partir de vagens de flamboyant (*Delonix regia*) mediante ativação química com NaOH.** 2010. 88 f. 2010.

- VIDAL, M. D. F. **Produção comercial de frutas na área de atuação do BNB.** *Caderno Setorial ETENE*, v. 168, n. Junho, p. 1–14, 2021. Disponível em: <<https://www.bnb.gov.br/etene/caderno-setorial>>.
- VIEIRA, L. H. S. *et al.* **Strategic design of magnetic carbonaceous nanocomposites and its application as multifunctional adsorbent.** 2020. 1–14 f. 2020.
- VIEIRA, S. M. D. M. **Produção de carvão vegetal para fins energéticos a partir da carbonização de capim elefante (*pennisetum purpureum schum.*) e sua briquetagem com diferentes agentes aglutinantes,** 2017.
- WALSH, A. *et al.* **Band edge electronic structure of BiVO₄: Elucidating the role of the Bi s and V d orbitals.** *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 3, p. 547–551, 2009.
- WANG, M. *et al.* **Effects of Cu dopants on the structures and photocatalytic performance of cocoon-like Cu-BiVO₄ prepared via ethylene glycol solvothermal method.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 691, p. 8–14, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.198>>.
- WANG, Z.; HUANG, X.; WANG, X. **Recent progresses in the design of BiVO₄-based photocatalysts for efficient solar water splitting.** *Catalysis Today*, v. 335, n. January, p. 31–38, 2019.
- WERLANG, E. B.; *et al.* **Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais.** v. 2, n. 1, p. 1–118, 2013.
- XING, Y. *et al.* **Synthesis and characterization of Cu–BiVO₄/MCM-41 composite catalysts with enhanced visible light photocatalytic activities.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 27, n. 8, p. 8633–8640, 2016.
- YANG, H. *et al.* **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis.** *Fuel*, v. 86, n. 12–13, p. 8, 2007.
- YISEUL PARK, A. K. J. M.; KYOUNG-SHIN, C. **Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation.** *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 6, p. 2321–2337, 2013.
- YU, B.; CHANG, Z.; WANG, C. **The key pre-pyrolysis in lignin-based activated carbon preparation for high performance supercapacitors.** 2016. 187–193 f. Elsevier B.V, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.048>>.
- ZHOU, B. *et al.* **Visible-light sensitive cobalt-doped BiVO₄ (Co-BiVO₄) photocatalytic composites for the degradation of methylene blue dye in dilute aqueous solutions.** 2010. 214–221 f. Elsevier B.V., 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.022>>.
- ZHOU, D. *et al.* **Phase composition, crystal structure, infrared reflectivity and microwave dielectric properties of temperature stable composite ceramics (scheelite and**

zircon-type) in $\text{BiVO}_4\text{--YVO}_4$ system. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, n. 11, p. 2582–2588, 2015.