

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

IZABELLA MELO ARAÚJO

**CATALISADOR DO TIPO FENTON A BASE DE BIOCHAR DE CASCA DE
EUCALIPTO APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES**

**MONTE CARMELO
2024**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

IZABELLA MELO ARAUJO

**CATALISADOR DO TIPO FENTON A BASE DE BIOCHAR DE CASCA DE
EUCALIPTO APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Florestal, Campus Monte Carmelo, da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Florestal.

Orientador(a): Bruno Henrique Sacoman
Torquato da Silva

**MONTE CARMELO
2024**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

IZABELLA MELO ARAÚJO

**CATALISADOR DO TIPO FENTON A BASE DE BIOCHAR DE CASCA DE
EUCALIPTO APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES**

Bruno Henrique Sacoman Torquato da Silva
Orientador

Homologado pelo Colegiado do Curso
Supervisionado em: ____/____/20____

Prof. Dr. Álvaro Augusto Soares Vieira
Coordenador do Curso

**MONTE CARMELO
2024**

“Força, coragem e determinação”
(José da Silva)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 01: Estrutura química do primeiro corante sintético.
- Figura 02: Esquema ilustrativo do Processo Fenton Heterogêneo.
- Figura 03- Biochar produzido na temperatura de 300°C antes de ser peneirado
- Figura 04- Biochar produzido na temperatura de 300°C peneirado nas granulometrias de 500 µm
- Figura 05-Curva analítica da concentração do A.M em função da absorbância no comprimento de 666nm sem peróxido de hidrogênio.
- Figura 06-Curva analítica da concentração do A.M em função da absorbância no comprimento de 666nm com peróxido de hidrogênio.
- Figura 07: Curvas de degradação catalítica com base na concentração de BC@Fe.
- Figura 08: Curvas de degradação catalítica com base na concentração de AM.
- Figura 09: Curvas de degradação catalítica com base no pH.
- Figura 10: Produtos de degradação do azul de metileno.
- Figura 11- Micrografias do biochar no aumento de 2 µm. Sendo: (a) CE;(b) BC 300; (c)BCN; (d) BC@FE.
- Figura 12- Micrografias do biochar no aumento de 5 µm. Sendo: (a) CE;(b) BC 300; (c)BCN; (d) BC@FE.
- Figura 13- Micrografias do biochar no aumento de 10 µm. Sendo: (a) CE;(b) BC 300; (c)BCN; (d) BC@FE.
- Figura 14- Micrografias do biochar no aumento de 50 µm. Sendo: (a) CE;(b) BC 300; (c)BCN; (d) BC@FE.
- Figura 15- Micrografias do biochar no aumento de 500 µm. Sendo: (a) CE;(b) BC 300; (c)BCN; (d) BC@FE.
- Figura 16- Espectroscopia de infravermelho no biochar em diferentes estados.

RESUMO

O crescimento populacional constante e o conseqüente aumento da demanda por bens de consumo levam a um desenvolvimento proporcional dos setores industriais. Contudo, esse crescimento industrial traz consigo problemas ambientais significativos. Neste contexto o setor têxtil merece destaque, pois consomem consideráveis volumes de água potável, mas também descartam aproximadamente 20% dos corantes sintéticos empregados em seus processos de tingimento nos seus efluentes. Esses dados são alarmantes e destacam a importância no desenvolvimento de metodologias voltadas para a remediação desse tipo de poluição. Recentemente, a utilização de biocarvões modificados com ferro ganhou relevância como uma abordagem limpa e eficaz na degradação de compostos orgânicos, por meio do processo Fenton heterogêneo. Assim, o propósito deste estudo foi criar biocarvões funcionalizados com ferro a partir de resíduos de *Eucalyptus sp.*, ao visando aplicação na remoção de corantes em água, com foco no desenvolvimento de soluções acessíveis, provenientes de fontes renováveis, para o tratamento de efluentes. Utilizamos o corante azul de metileno como nosso modelo, dada sua ampla aplicação na indústria. O biocarvão foi produzido a partir de cascas de eucalipto adquiridas em Monte Carmelo-MG, por meio de pirólise lenta em forno Mufla a 300 °C. Posteriormente, o biocarvão foi ativado através do tratamento com ácido e tratado com uma solução de íons Fe^{3+} para obtenção do biocarvão funcionalizado com ferro (BC@Fe). Para os estudos de degradação, o BC@Fe e o H_2O_2 (2,0 mmol/L) foram adicionados a 20 mL de uma solução contendo 20 mg/L do corante, sob agitação constante. Após 60 minutos, observou-se uma taxa de degradação do corante na solução aquosa variando entre 68% e 89%, dependendo da concentração de BC@Fe utilizada (0,16 a 2 g/L). Além disso, verificou-se uma degradação de 50% a 85% em diferentes concentrações de AM (5 a 20 mg/L). Em pH ácidos, o material se mostrou mais promissor, com taxa de degradação acima de 80%. Os resultados obtidos destacam o potencial do BC@Fe na remoção de corantes residuais presentes em águas provenientes da indústria têxtil.

Palavras-Chave: Resíduo florestal; Biochar; Processo fenton heterogêneo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 Indústria têxtil	8
1.2 Biocarvão e processo Fenton Heterogêneo	10
1.3 Indústria madeireira.....	11
3. OBJETIVOS	13
3.1. Objetivos Gerais.....	13
3.2. Objetivos Específicos.....	13
4. REFERENCIAL TEÓRICO	14
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	15
5.1 Produção do <i>biochar</i> a partir das cascas de eucalipto	15
5.2 Produção do biochar modificado com ferro	15
5.3 Confeção da curva de Calibração	16
5.4 Desempenho catalítico	16
5.4.1 Influência da concentração de BC@Fe	17
5.4.2 Influência da concentração de AM.....	17
5.4.3 Influência da pH.....	18
5.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	18
5.6 Espectroscopia de infravermelho	19
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
6.1 Produção do <i>biochar</i> a partir das cascas de eucalipto	20
6.2 Confeção da curva de Calibração	21
6.3 Desempenho catalítico	22
6.3.1 Influência da concentração BC@Fe.....	22
6.3.2 Influência da concentração de AM.....	24
6.3.3 Influência do pH.....	26
6.3.4 Mecanismo de degradação	27
6.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	29
6.5 Espectroscopia de infravermelho	33
7. CONCLUSÃO	35
REFERÊNCIAS.....	36

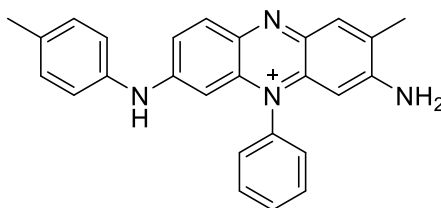
1 INTRODUÇÃO

1.1 Indústria têxtil

O crescimento global na demanda por bens de consumo tem impulsionado a expansão de diversos setores industriais, beneficiando a economia, mas também gerando impactos ambientais significativos, o que demanda abordagens sustentáveis para manter um equilíbrio entre progresso econômico e preservação ambiental. A indústria têxtil no Brasil, sendo a maior cadeia têxtil do Ocidente e quinto maior produtor global, faturou 190 bilhões de reais em 2022 e empregou 1,3 milhões de pessoas, conforme a ABIT (2023). No entanto, enfrenta desafios ambientais significativos, especialmente nas etapas de tingimento e acabamento que consomem de 50 a 100 litros de água por quilo de tecido e utilizam químicos complexos. Esses processos resultam em impactos graves em ecossistemas aquáticos devido à toxicidade dos corantes, como destacado por Ghazi Mokri et al. (2015) e Arslan-Alaton et al. (2008), exigindo métodos eficientes de tratamento de efluentes.

A história dos corantes revela mudanças relevantes desde o século XIX, quando todos os corantes eram naturais. A descoberta do primeiro corante sintético, a malveína, em 1856 por William H. Perkin, revolucionou a indústria, permitindo a produção em larga escala e uma variedade maior de corantes sintéticos. Atualmente, mais de 700.000 toneladas de corantes são produzidas anualmente, incluindo cerca de 10 mil tipos diferentes, com aproximadamente 2 mil especificamente para a indústria têxtil (DALLAGO et al., 2005; RODRIGUES, 2003; BURKINSHAW, 2023). A necessidade de práticas mais sustentáveis na indústria têxtil é enfatizada tanto pelos desafios ambientais que enfrenta quanto pelo histórico e escala da produção de corantes. No quadro 1 são apresentados alguns dos corantes sintéticos e suas respectivas aplicações na indústria têxtil (AL-TOHAMY, 2022).

Figura 01: Estrutura química do primeiro corante sintético.



Mauveína

Quadro 1: Estrutura química de corantes sintéticos e sua aplicação na indústria.

Corante	Estrutura química	Aplicação
Vermelho reativo 1		Nylon, lã e seda
Azul ácido 78		Cosméticos, lã e couro
Anilina amarela		Algodão, nylon e seda
Azul de metileno (tiazina)		Algodão, papel, seda, canetas e medicamentos.
Vermelho disperso 60		Poliamida, nylon e plástico
Amarelo direto 11		Algodão, papel e couro
Vermelho mordente 11		Lã e metais

Portanto, devido a grande quantidade de corantes sintéticos produzidos, utilizados e

descartados pela indústria têxtil, é de fundamental importância o desenvolvimento de metodologias que promovam a remoção de corantes oriundos de indústrias têxteis de corpos d'água, devido a sua alta toxicidade, complexidade estrutural e persistência ambiental.

1.2 Biocarvão e processo Fenton Heterogêneo

Nesse contexto, o biocarvão, do inglês *biochar*, surge como uma alternativa altamente promissora. Este material adsorvente é derivado de diversas biomassas e tem sido alvo de ampla investigação quanto à sua capacidade de adsorção para diversos adsorvatos. O biocarvão pode ser produzido a partir de fontes como o coco babaçu, o bagaço de cana-de-açúcar, cascas de árvores, cavacos de madeira, serragem, resíduos de poda de árvores, restos provenientes da atividade agrícola, dejetos animais, esterco, lodos, entre outros (LORENZ; LAL, 2014). Notavelmente, essas biomassas são oriundas principalmente do setor agroflorestal, devido à abundância de resíduos resultante do crescimento contínuo desse setor.

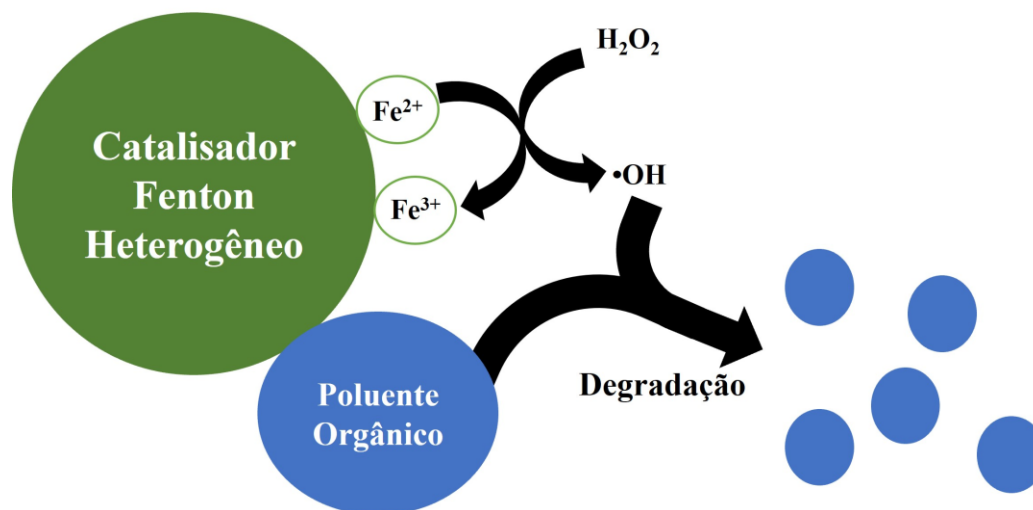
O *biochar* é um produto carbonizado e poroso, resultante da pirólise ou da combustão parcial da matéria orgânica. Composto por material orgânico recalcitrante (CO), o *biochar* desempenha um papel fundamental na atenuação do aquecimento global e na aprimoração da fertilidade do solo (LUO, 2015; LEHMANN et al., 2011). Ademais, destaca-se como um recurso de grande importância no tratamento de águas residuais, efetivamente removendo corantes metálicos e outros contaminantes (LEHMANN, 2007). Trata-se de um produto com potencial tanto para o âmbito ambiental, contribuindo para a diminuição das emissões de CO₂ e o sequestro de carbono, quanto para os setores agrícolas.

A adsorção se destaca como um método que oferece vantagens econômicas consideráveis, devido à sua metodologia simples, custos relativamente baixos e efetiva remoção de contaminantes (RECK; PAIXÃO, 2016). O processo de adsorção é caracterizado por uma transferência de massa que envolve a interação entre um material sólido adsorvente e um adsorvato em fase líquida. Embora o carvão ativado comercial seja amplamente empregado como adsorvente devido à sua alta capacidade de remoção, essa abordagem não é eficiente para todos os tipos de corantes, além de apresentar custos de produção elevados (TONIOLLO; ZANCAN; WÜST, 2015).

A reação de Fenton é um processo oxidativo, ocasionado pela formação *in situ* da espécie •OH. Tal espécie é formada a partir da presença de H₂O₂ e Fe²⁺ no meio reacional. O processo pode

ser homogêneo ou heterogêneo, dependendo do estado físico do catalisador utilizado. O processo Fenton heterogêneo é uma técnica para degradar compostos orgânicos persistentes em águas residuais. Ele usa um catalisador sólido, geralmente baseado em óxidos metálicos, para aumentar a eficiência da reação de Fenton. Nesse processo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) reage com íons ferrosos (Fe^{2+}) presentes do catalisador sólido, gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos. Esses radicais oxidam e quebram as moléculas dos poluentes orgânicos complexas adsorvidas no catalisador, em produtos mais simples e menos tóxicos (HUSSAIN, 2021; BUSTILLO-LECOMPTE, 2020; FRIEDRICH, 2017; NOGUEIRA, 2007). A superfície sólida do catalisador facilita a formação dos radicais hidroxila e, assim, melhora a eficácia da degradação dos poluentes. Após a reação, o catalisador pode ser separado da solução e, se necessário, o efluente pode ser submetido a processos adicionais de purificação antes de ser descartado ou reutilizado. Esse processo é ambientalmente amigável e eficaz na remoção de poluentes orgânicos em águas residuais. Na figura 2 a seguir, é apresentado um esquema ilustrativo simplificado do processo Fenton heterogêneo.

Figura 02: Esquema ilustrativo do Processo Fenton Heterogêneo.



1.3 Indústria madeireira

A indústria madeireira tem uma presença marcante na economia global, contribuindo significativamente para setores como construção, móveis, e papel e celulose, com os Estados

Unidos, Canadá, Rússia, China e países escandinavos como as principais jogadas (DE ARAUJO, 2017). Na América do Norte, os vastos recursos florestais dos EUA e Canadá os posicionam como importantes produtores mundiais. Na Europa, a Suécia e Finlândia são notáveis pela sua tradição na indústria madeireira, enquanto na Ásia, a China desempenha um papel duplo significativo como consumidor e produtor de produtos madeireiros (PERPETUA, 2016).

No Brasil, as florestas plantadas cobrem cerca de 9,93 milhões de hectares, dos quais 7,53 milhões são plantações de eucalipto (IBA, 2022). Os resíduos gerados por estas plantações, como galhos, folhas e cascas, são classificados como biomassa e representam um recurso potencial para a produção de biocarvão.

Neste trabalho, investigou-se a aplicação de biocarvão modificado com ferro, produzido a partir das cascas de eucalipto, como um agente para a degradação de corantes em soluções aquosas através do processo Fenton heterogêneo.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

Investigar o uso de biocarvão funcionalizado com ferro, obtido a partir de resíduos florestais de *Eucalyptus sp.*, como agente de degradação de corantes em soluções aquosas.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o biocarvão a partir de cascas de eucalipto (*Eucalyptus sp.*);
- Ativar e adicionar ferro na estrutura do biocarvão;
- Verificar o desempenho catalítico do biocarvão obtido na degradação do corante azul de metileno em solução aquosa;
- Verificar a influência da concentração do catalisador, concentração do corante, e pH, na eficiência do processo de degradação e H_2O_2 .

4. REFERENCIAL TEÓRICO

A busca por soluções ambientais sustentáveis tem se tornado uma prioridade global, com enfoque especial na utilização de tecnologias inovadoras que respeitem o meio ambiente. O biocarvão, ou biochar, material rico em carbono obtido através da pirolise de resíduos orgânicos, é um exemplo notável dessa tendência. Este material, conhecido por sua alta porosidade e ampla superfície aromática, é amplamente utilizado como material adsorvente para a remoção de poluentes orgânicos de águas residuais. Diversos estudos têm demonstrado a eficácia do biocarvão em adsorver metais pesados e pesticidas, com destaque para as pesquisas que utilizam cascas de arroz e coco como fontes (MA, 2014; TAN, 2016; BAHARUM, 2020).

Além de seu uso convencional como adsorvente, o biocarvão tem despertado interesse recente pela sua aplicação em processos catalíticos. Destaca-se a utilização de biocarvões modificados com ferro como catalisadores no processo Fenton heterogêneo para a degradação de moléculas poluentes. Estudos mostram que esses materiais alcançam percentuais de degradação de poluentes orgânicos superiores a 92% em pouco mais de duas horas de reação (WANG, 2021; FENG, 2021).

O Brasil, com sua vasta indústria florestal, particularmente em plantações de eucalipto, tem um potencial significativo para produzir biocarvão a partir de resíduos florestais, uma estratégia alinhada com práticas de manejo sustentável. A Indústria Brasileira de Árvores (IBA, 2022) indica que os resíduos de *Eucalyptus* sp. poderiam ser uma fonte valiosa para essa produção, promovendo não só a valorização desses resíduos, mas também contribuindo para a gestão sustentável de recursos e tratamento de efluentes.

No contexto industrial mais amplo, a utilização de corantes sintéticos pela indústria têxtil representa um desafio ambiental devido ao descarte de efluentes contaminados. A necessidade de desenvolver métodos mais eficientes de tratamento é premente, especialmente considerando o volume de água utilizado e os efluentes gerados no processo de tingimento (ARSLAN-ALATON, 2008; HASANBEIGI, 2015). Adicionalmente, a indústria da madeira no Brasil, especialmente na Amazônia, enfrenta desafios significativos como a exploração ilegal e o desmatamento. Medidas como o Sistema de Controle da Origem dos Produtos Florestais (Sinaflor) são vitais para combater essas práticas e promover a sustentabilidade (RODRIGUES, 2020).

O potencial do biocarvão vai além da purificação de água, podendo também gerar uma

renda suplementar para os agricultores através da produção de energia a partir de combustíveis renováveis sólidos e a criação de adsorventes (XU, 2014). Esse espectro de aplicações reforça a relevância do biocarvão como uma solução versátil e sustentável no contexto da indústria moderna, promovendo práticas ambientais responsáveis em diversas frentes.

Portanto, a inovação e a sustentabilidade representadas pelo uso do biocarvão se destacam como estratégias promissoras para mitigar os impactos ambientais de diversas indústrias, contribuindo para a preservação do meio ambiente e a promoção de um futuro mais verde e sustentável.

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Produção do *biochar* a partir das cascas de eucalipto

As cascas provenientes da espécie eucalipto foram adquiridas junto a uma indústria do setor madeireiro localizada no município de Monte Carmelo-MG. O material vegetal foi primeiramente fracionado, resultando na obtenção de fragmentos diminutos, os quais foram então submetidos à etapa de secagem. Em uma estufa do tipo convectiva, identificada pela marca "American Lab", na qual o fluxo de ar circulante foi mantido a uma temperatura constante de 60°C, ao longo de um período de sete dias.

Decorrido o processo de secagem, os fragmentos de casca foram submetidos a um processo de desfibramento por meio de um triturador elétrico da marca "Hamy". Posteriormente, o biocarvão foi obtido por meio da pirólise do material triturado em forno mufla, modelo 2000-G, fabricado pela ZEZIMAg. A pirólise foi realizada em uma temperatura de 300°C, durante um intervalo de 20 minutos. Após a pirólise, o biocarvão resultante foi peneirado utilizando uma peneira da marca "Bertel", com malha de 500 µm. Para preservar as características do material obtido, o biocarvão foi acondicionado em recipientes herméticos, devidamente vedados, a fim de evitar exposição à umidade proveniente do ambiente externo.

5.2 Produção do *biochar* modificado com ferro

O biocarvão (BC 300) obtido a 300°C foi submetido a um processo de ativação, por meio

da imersão em uma solução de ácido nítrico de concentração 0,1 mol/L, durante 12 horas, sob agitação constante. Após a etapa, o material foi filtrado e lavado com água destilada até o material atingir pH neutro. Posteriormente, o biocarvão foi submetido a um processo de secagem utilizando uma estufa da marca "American Lab", com fluxo de ar circulante, a uma temperatura constante de 100°C, durante um período total de 24 horas.

Finalmente, o biocarvão ativado com ácido foi tratado com uma solução de íons Fe³⁺, visando a obtenção do material dopado/modificado com ferro. Para isso, 15g de biocarvão ativado com ácido nítrico (BCN 300) foram adicionados a 200 mL de uma solução 0,15 mol/L de íons Fe³⁺. Essa mistura foi agitada por 30 minutos, seguido por um período de repouso de 24 horas. Ao término do tempo, o material foi filtrado e posteriormente seco a 100°C por 24 horas e carbonizado a 600°C por 1h, utilizando um forno mufla modelo 2000-G fabricado pela ZEZIMA.

5.3 Confeção da curva de Calibração

Todos os experimentos foram conduzidos no laboratório de Química situado no campus Monte Carmelo da Universidade Federal de Uberlândia. Em todo o estudo, o corante azul de metileno (AM) foi utilizado como molécula modelo nos estudos de degradação, pois se trata de um corante sintético amplamente utilizado industrialmente, inclusive no setor têxtil. Com objetivo de investigar as propriedades catalíticas do biocarvão obtido e as consequentes quantidades de corante degradado, foi elaborada uma curva de calibração a partir de uma solução estoque 100 mg/L do corante AM, (VETEC). Foram conduzidas as leituras de absorvância em triplicata, em função das concentrações 5, 10, 15 e 20 mg/L do corante AM, obtidas por meio de diluições da solução estoque. Os valores de absorvância foram obtidos em espectrofotômetro UV-VISÍVEL da marca Global Analyzer, operando no comprimento de onda de 666 nm. Como o processo Fenton Heterogêneo necessita de H₂O₂ para promover a degradação das moléculas de interesse, as soluções padrões foram preparadas na presença de de AM e 4,0 mmol/L de H₂O₂.

5.4 Desempenho catalítico

O desempenho catalítico do biocarvão modificado com ferro (BC@Fe) obtido neste estudo foi estudado frente a algumas variáveis, como concentração do catalisador, concentração de AM e

pH, visando verificar como tais variáveis podem interferir na eficiência do material na degradação do corante.

5.4.1 Influência da concentração de BC@Fe

Em béqueres de 25 ml, foram feitas soluções contendo concentração de 20 mg/L de AM, juntamente com 4,0 mmol/L de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e concentrações desejadas de (0, 0.16, 0.5, 1 e 2 g/L) de BC@FE. Durante o decorrer do processo, cada solução foi mantida em agitação constante e, posteriormente, foram coletadas amostras da solução em intervalos de tempo predefinidos. Essas amostras foram filtradas com lã de vidro e imediatamente inseridas em espectrofotômetro UV-VISÍVEL da marca Global Analyzer, operando a um comprimento de onda de 666 nm, para a determinação das respectivas absorbâncias. Com as absorbâncias, as concentrações de AM remanescente pós-degradação foram facilmente calculadas por meio das curvas de calibração construídas previamente.

Em todos os estudos, a concentração de AM remanescente após a degradação foi determinada por meio da seguinte equação:

$$\text{Remoção de A.M.} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Nessa equação, C₀ representa a concentração inicial de AM, conforme foi estabelecida a partir da curva de calibração para cada concentração, enquanto C representa a concentração final de A.M. após o processo de degradação.

5.4.2 Influência da concentração de AM

Em béqueres de 25 ml, foram feitas soluções contendo as concentrações de AM desejadas (5, 10, 15 e 20 mg/L), juntamente com 4,0 mmol/L de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e 1g/L do catalisador.

Durante o decorrer do processo, cada solução foi mantida em agitação constante e, em seguida, serão coletadas amostras da solução em intervalos de tempo predefinidos. Essas amostras foram filtradas com lã de vidro e imediatamente inseridas no espectrofotômetro UV-VISÍVEL da

marca Global Analyzer, operando a um comprimento de onda de 666 nm, para determinação das respectivas absorbâncias. Com as absorbâncias, as concentrações de AM remanescente pós-degradação foram facilmente calculadas por meio das curvas de calibração construídas previamente. A concentração de AM remanescente após a degradação foi determinada por meio da Equação 1.

5.4.3 Influência do pH

Foram escolhidos quatro pH entre a 0 a 14, visando verificar a influência desta variável na reação de degradação. Para isso, em quatro béqueres foram colocados 200 mL da solução 20mg/L de AM, e por meio de um medidor de pH da marca LineLab tiveram seus pHs ajustados. Para ajustar o pH, foram empregados hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 mol/L como agente alcalinizante e ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol/L como agente acidificante. Em béqueres de 25 ml, foram feitas soluções contendo 20mg/L de AM (em quatro diferentes pHs), junto com 4,0 mmol/L de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e 1g/L de catalisador. Durante o decorrer do processo, cada solução foi mantida em agitação constante e, posteriormente, foram coletadas amostras da solução em intervalos de tempo predefinidos. Essas amostras foram filtradas com lã de vidro e imediatamente inseridas em espectrofotômetro UV-VISÍVEL da marca Global Analyzer, operando a um comprimento de onda de 666 nm, para a determinação das respectivas absorbâncias. Com as absorbâncias, as concentrações de AM remanescente pós-degradação foram facilmente calculadas por meio das curvas de calibração construídas previamente. A concentração de AM remanescente após a degradação foi determinada pela equação 1.

5.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica do material foi realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram geradas micrografias das amostras usando um microscópio eletrônico LMU TESC VEGA-3 sob condições de vácuo e com um feixe de elétrons acelerado a 15 kV. Adicionalmente, a composição elementar das amostras foi avaliada de forma semiquantitativa por meio de imagens de mapeamento químico, utilizando um Thermo 200 SEM-EDS com uma resolução de 131 eV.

5.6 Espectroscopia de infravermelho

Como parte do processo de caracterização do biocarvão proveniente das cascas de eucalipto, foi conduzida uma análise espectral na faixa do infravermelho. Essa análise foi realizada empregando o método de preparação de pastilha em KBr. O equipamento utilizado para essa análise foi o espectrofotômetro infravermelho da marca Shimadzu, modelo Prestige-21-IR.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Produção do *biochar* a partir das cascas de eucalipto

A síntese dos biocarvões foi realizada por meio da pirólise lenta, conduzida a uma temperatura de 300°C. Posteriormente, com o intuito de obter diferentes granulometrias, os biocarvões foram submetidos à trituração utilizando um pistilo e, em seguida, passaram por um processo de peneiração utilizando malhas de diferentes tamanhos. Isso viabilizou a produção de um material adsorvente resultante do processo de pirólise, com um diâmetro médio de partícula de 500 μm . A Figura 03 apresenta uma representação visual do biocarvão obtido a partir da pirólise a 300 °C e do processo de maceração, enquanto a Figura 04 ilustra a granulometria obtida de 500 μm .

Figura 03: Biochar produzido na temperatura de 300°C antes de ser peneirado



Figura 04: Biochar produzido na temperatura de 300°C peneirado nas granulometrias de 500 μm .



6.2 Confeção da curva de Calibração

A curva de calibração foi essencial para este estudo, permitindo quantificar a concentração de corante AM não adsorvido no biocarvão após os estudos de degradação. A curva foi construída correlacionando as absorvâncias em diferentes concentrações de AM. Como podemos ver nas figuras 5 e 6 foi desenvolvida duas curvas de calibração sendo uma sem a presença de peróxido de hidrogênio e a outra com a presença de peróxido de hidrogênio. Essa escolha foi motivada pela necessidade de explorar o impacto do peróxido de hidrogênio na eficiência da degradação do corante A.M pelo biocarvão.

Com base nas curvas de calibração elaboradas, a análise do coeficiente de determinação atesta a excelência da adaptação da linha de regressão às leituras de absorvância em relação à concentração de AM, uma vez que os valores de R obtidos foram superiores a 0,9. Este fato ressalta a acurácia do método empregado na obtenção da curva de calibração, o que, por sua vez, confere precisão aos estudos de adsorção/degradação que se utilizaram desta curva para quantificar a porção não adsorvida do corante pelo biocarvão.

Figura 05: Curva analítica da concentração do A.M em função da absorvância no comprimento de 666nm sem peróxido de hidrogênio.

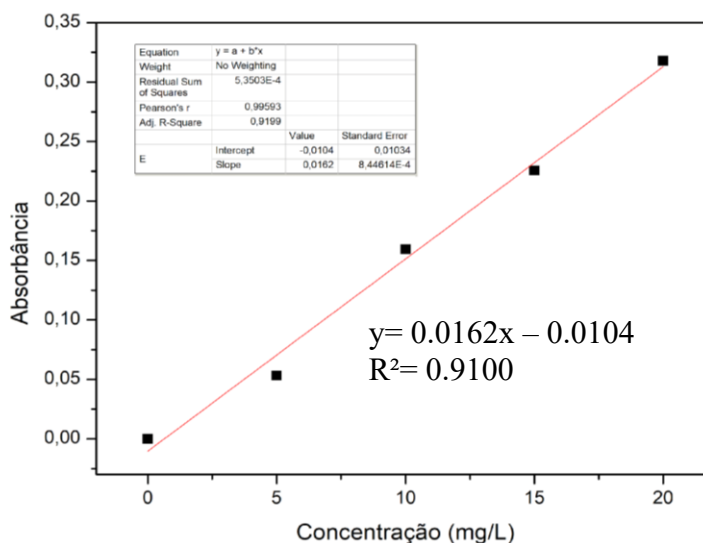
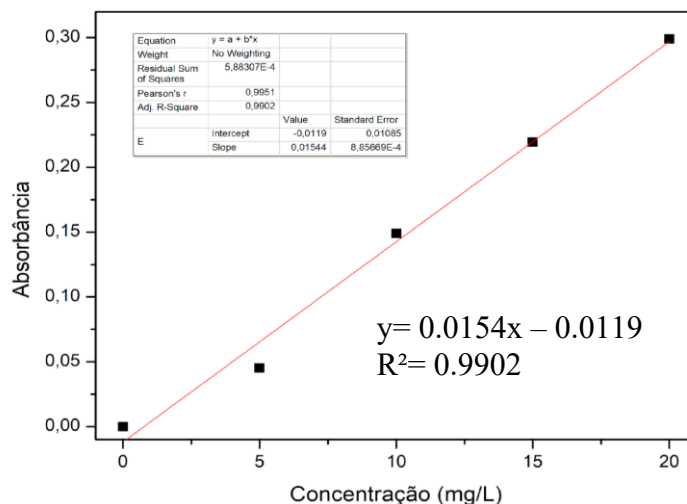


Figura 06: Curva analítica da concentração do A.M em função da absorvância no comprimento de 666nm com peróxido de hidrogênio.



Portanto, neste estudo, optou-se estrategicamente por utilizar a curva com a presença de peróxido de hidrogênio e a equação da mesma, visando assim minimizar a interferência desse reagente nas absorvâncias obtidas. É importante destacar que o peróxido de hidrogênio é indispensável nas reações de degradação, pois por meio da liberação de espécies reativas radicalares, as moléculas do corante são oxidadas fragmentadas em produtos menores. Além disso, a curva com H_2O_2 apresentou um melhor valor de R, corroborando com essa escolha.

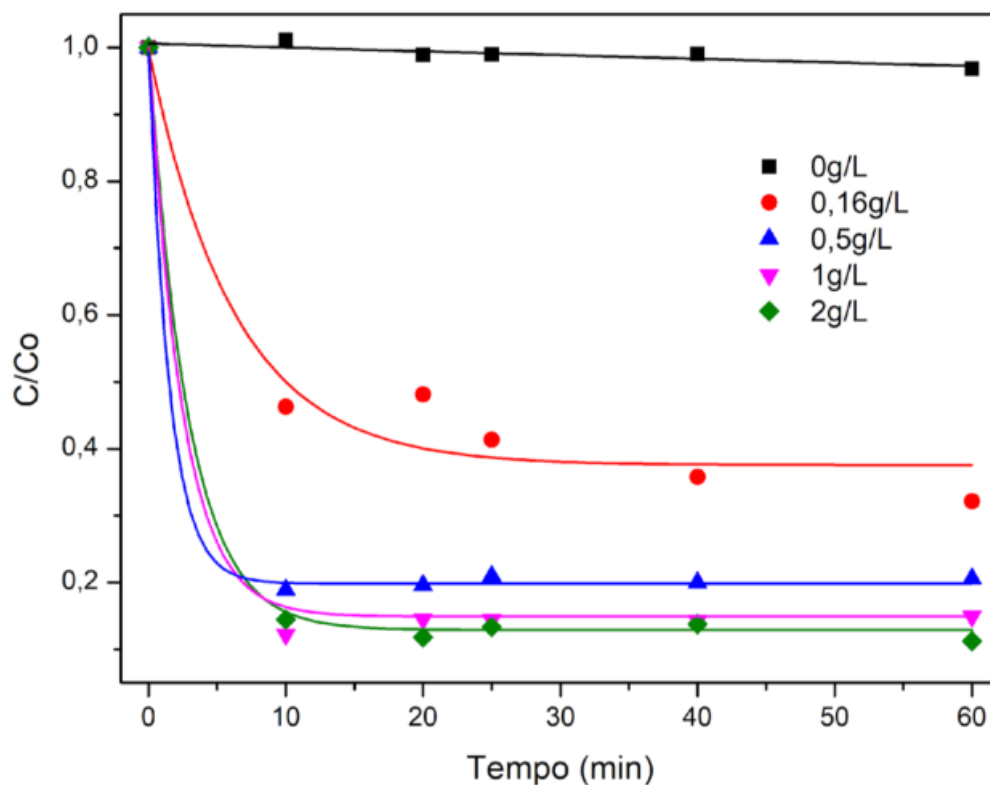
6.3 Desempenho catalítico

6.3.1 Influência da concentração BC@Fe

Os catalisadores sólidos desempenham um papel fundamental na ativação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para gerar radicais ativos em sistemas Fenton heterogêneos. Eles têm um impacto significativo tanto no desempenho da catálise quanto nos custos operacionais, sendo crucial determinar a quantidade adequada a ser utilizada. Como evidenciado na Figura 07, sem a presença do catalisador a remoção de AM é notavelmente limitada, demonstrando a importância da presença do catalisador para a eficácia global do processo. Com a adição de BC@Fe, mesmo nas menores concentrações, há um aumento significativo na degradação do AM. É perceptível que o aumento na quantidade de BC@Fe de 0,5 para 2,0 g/L resulta em uma melhoria ainda mais

expressiva na degradação de AM Isso pode ser atribuído ao aumento da disponibilidade de sítios ativos derivados do BC@Fe, os quais desempenham um papel fundamental na ativação eficiente do peróxido de hidrogênio. Essa interação entre o catalisador e o peróxido de hidrogênio contribui diretamente para a geração de radicais altamente reativos que são responsáveis pela degradação eficaz do contaminante.

Figura 07: Curvas de degradação catalítica com base na concentração de BC@Fe.



É interessante observar que nos primeiros 10 minutos de degradação, o material praticamente já havia se deteriorado e alcançado seu ponto de estabilidade na taxa de degradação. Nos 50 minutos seguintes, houve pouca variação. Esse padrão foi observado nas curvas que variaram de 0,16g/L a 2g/L.

No quadro02 a seguir, é apresentado a porcentagem de degradação após 60 minutos de reação.

Quadro 02: Concentração de BC@Fe e (%) de degradação após 60 minutos.

Concentração BC@Fe (g/L)	Degradação após; 60 minutos (%)
0	3,2
0,16	67,8
0,5	79,4
1	85,1
2	88,8

A presença do catalisador BC@Fe resulta em uma significativa melhoria na degradação do contaminante modelo AM, quando comparado com a curva sem o catalisador. A remoção de AM é drasticamente aumentada de 3,2% para 88,8% ao longo de 60 minutos de reação quando a quantidade de BC@Fe é incrementada de 0 para 2,0 g/L.

Ao comparar as taxas de degradação, constatamos que a concentração de 2g/L de BC@Fe apresentou uma maior porcentagem de degradação, alcançando cerca de 88% de degradação em apenas 60 minutos. Todavia não houve diferença significativa para a concentração de 1g/L, que alcançou 85% de degradação com metade da concentração de catalisador. Assim, a concentração de 1g/L de BC@Fe foi determinada como padrão nos demais estudos desse trabalho.

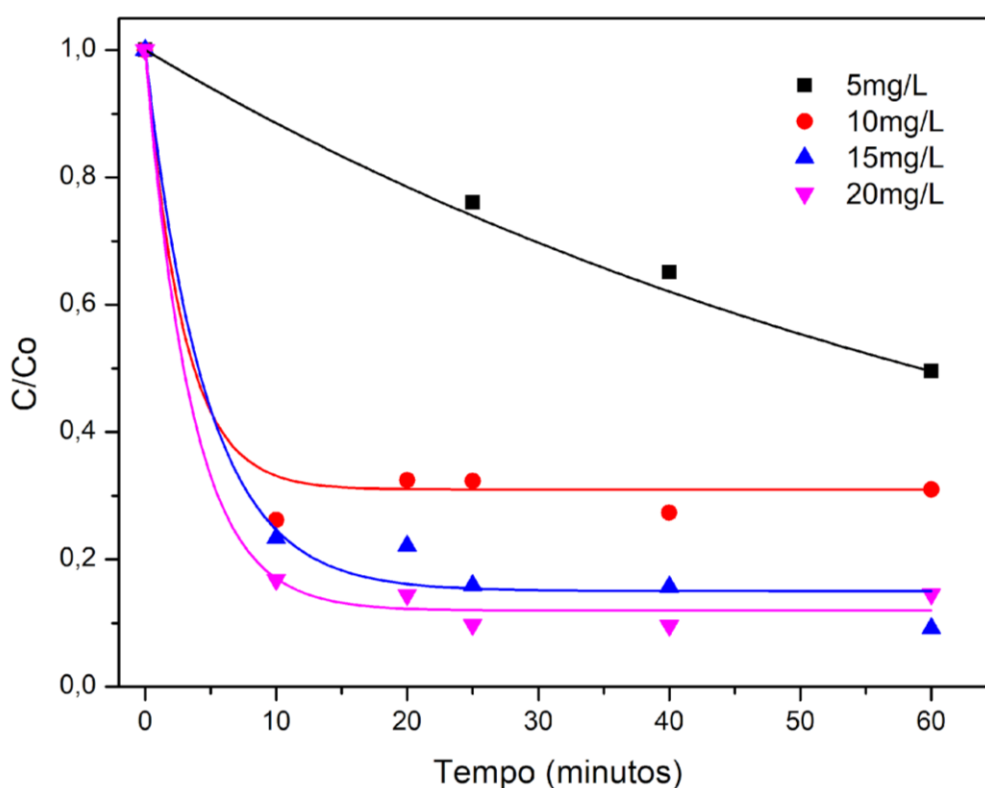
6.3.2 Influência da concentração de AM

Existe uma notável disparidade nas concentrações de corantes presentes nas águas residuais provenientes de diversas fontes. Além disso, é esperado que essas concentrações de corante nas águas residuais variem ao longo do tempo em cenários reais. Portanto, é vantajoso investigar a degradação do corante em relação a diferentes concentrações iniciais. A Figura 08 ilustra a degradação de AM com diferentes concentrações iniciais e o quadro03 apresenta as porcentagens de degradação após 60 minutos. Observa-se um aumento na degradação de AM de 50,5% para 85,4%, à medida que a concentração de AM aumenta de 5 mg/L para 20 mg/L. Esse aumento faz sentido, pois quanto maior a concentração do corante maior a probabilidade de reação com o

catalisador em meio aquoso. É importante destacar que nessas situações, é necessário um maior número de radicais hidroxila para remover efetivamente o A.M em concentrações mais altas

De forma análoga ao observado na variação da concentração do catalisador, é importante destacar que o máximo de degradação é atingido próximo aos primeiros 10 minutos de reação, havendo pouca variação na porcentagem de degradação após esse tempo. Esse padrão foi observado nas curvas com concentrações de 5mg/L a 20g/L de AM.

Figura 08: Curvas de degradação catalítica com base na concentração de AM.



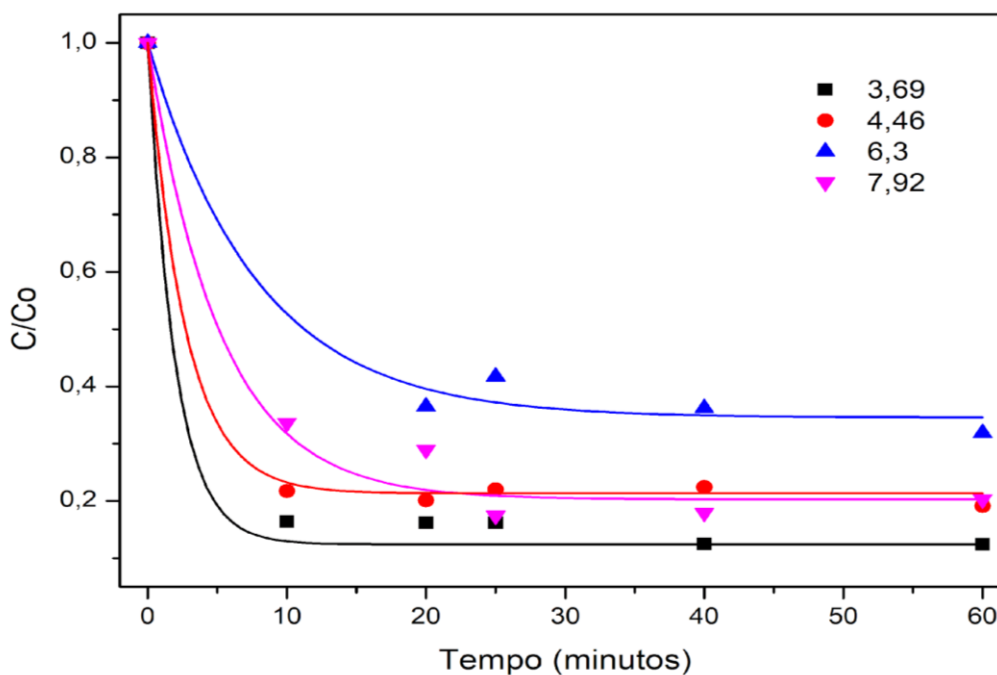
Quadro 03: Concentração de AM (mg/L) e (%) de degradação após 60 minutos.

Concentração AM (mg/L)	Degradação após 60 minutos (%)
5	50,5
10	69,0
15	84,3
20	85,4

6.3.3 Influência do pH

O pH da solução desempenha um papel crucial no processo Fenton, influenciando a atividade catalítica dos catalisadores. Dependendo o pH, pode haver uma concentração maiores de cargas positivas ou negativas na superfície do biocarvão, o que pode influenciar diretamente na adsorção do corante, e conseqüentemente na sua degradação, uma vez que, é sabido que os corantes primeiro se adsorvem na superfície do catalisador para depois ser degradação pelas espécies reativas geradas *in situ*. O impacto do pH na degradação de AM é ilustrado na Figura 09 e quadro 04. Há pouca variação na remoção de A.M na faixa de pH de 4,46 a 7,92, variando de 68 a 87%, dependendo do pH em apenas 60 minutos. Esses resultados revelam a eficácia dos radicais hidroxila na degradação do corante azul de metileno, independentemente do pH da solução. Essa eficácia é atribuída à capacidade dos radicais hidroxila de capturar elétrons em uma ampla faixa de valores de pH, o que sugere uma considerável atividade do processo de Fenton heterogêneo. Além disso, esse resultado sugere que o material é bem adsorvido pelo biocarvão, com poucas variações em função do pH.

Figura 09: Curvas de degradação catalítica com base no pH.



Quadro 04: pH calibrado e (%) de degradação após 60 minutos.

pH	Degradação após 60 minutos (%)
3,69	87,6
4,46	80,9
6,30	68,1
7,92	79,7

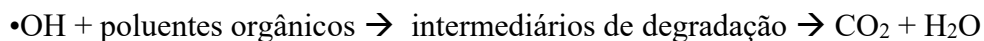
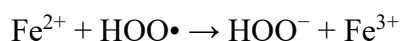
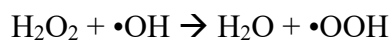
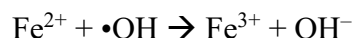
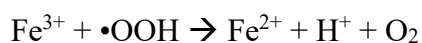
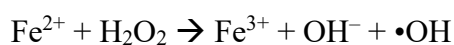
Ao analisar a Figura 09 e o quadro 04, é evidente que os resultados mais notáveis de degradação são obtidos em ambientes ácidos, com destaque para o pH 3,69, que alcançou uma taxa de degradação de aproximadamente 88%, conforme detalhado no quadro 04. A eficiência superior de degradação do azul de metileno em meios ácidos pode ser atribuída à maior atividade dos radicais hidroxila, os principais agentes oxidantes no processo de degradação. Estudos adicionais são necessários para entender melhor a adsorção deste corante no material, verificando a influência do pH na adsorção e conseqüentemente na degradação. Novamente, é possível observar que o máximo de degradação é atingido próximo aos primeiros 10 minutos de reação, havendo pouca variação na porcentagem de degradação após esse tempo. Isso evidencia a eficiência do catalisador, realizando a degradação máxima em apenas de 10 minutos de reação.

É importante destacar que um dos desafios enfrentados é a limitação da faixa de pH em que o processo pode ser aplicado. Um dos objetivos no desenvolvimento de novos catalisadores para o processo Fenton heterogêneo é superar essa limitação, visando tornar o tratamento mais versátil e aplicável em uma variedade de condições de pH. Essa discussão ressalta a importância de abordagens inovadoras para o desenvolvimento de processos de degradação de corantes, buscando simultaneamente eficiência e sustentabilidade em meio aquoso. O catalisador desenvolvido nesta proposta, se apresenta promissor na remediação de efluentes, uma vez que foi constatado variações menores que 15% na degradação em função do pH.

6.3.4 Mecanismo de degradação

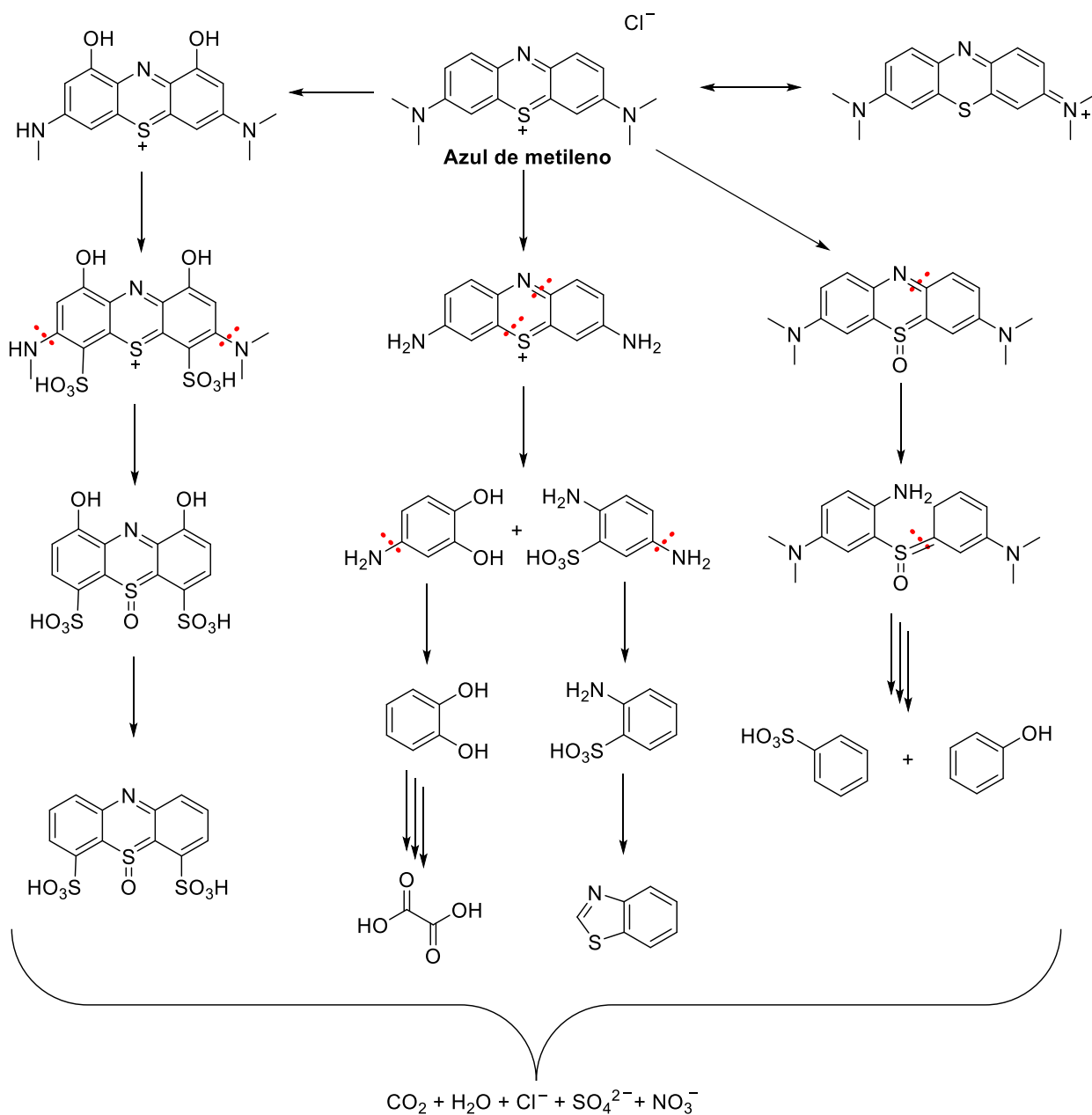
O mecanismo de degradação de compostos orgânicos baseados no processo Fenton

heterogêneo, frequentemente classificado como processo oxidativos avançado (POA), envolvem uma série de reações que levam a formação de radicais hidroxila que ocorrem devido a uma mistura de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio no meio reacional. Estes processos são de extrema importância, pois trazem a promessa de mineralizar os poluentes orgânicos, isto é, liberar apenas substâncias inertes, como dióxido de carbono e a água. Algumas das principais reações que podem acontecer durante o processo Fenton estão descritas a seguir (WANG, 2014; ZHANG, 2011):



Considerando o corante azul de metileno usado nesse estudo, diversos artigos descrevem os possíveis produtos intermediários e finais de degradação em um processo do tipo Fenton. Wang e colaboradores em 2014, com base em produtos intermediários encontrados em análises CG-MS e LC-MS, descreveram uma proposta de via de degradação para o azul de metileno em um processo do tipo Fenton, conforme pode ser observado na Figura 10. No início do processo, o catalisador Fenton favorece a decomposição de H_2O_2 em $\bullet\text{OH}$ na superfície do catalisador, que então promovem a oxidação e decomposição de AM em solução. Basicamente, o AM pode ser decomposto em três diferentes vias simultâneas. A ligação N-CH₃, devido à baixa energia de ligação, normalmente é quebrada primeiramente, e os grupos alquílicos resultantes são oxidados a ácido fórmico ou formaldeído. Na sequência, as ligações C-S e C-N do anel central do AM são quebradas, levando a produção de derivados fenólicos e de ácido sulfônico. A quebra do anel central do AM também pode ser mediada pela oxidação de S em S=O. A decomposição de AM também está relacionada a oxidação de adição de hidroxilas aos anéis aromáticos. Finalmente, todos os intermediários orgânicos presentes em solução são oxidados e transformados em CO₂, H₂O, Cl⁻, SO₄²⁻ e NO₃⁻ (WANG, 2014; ZHANG, 2011).

Figura 10: Produtos de degradação do azul de metileno.



6.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias desempenham um papel de grande relevância na investigação de fibras lignocelulósicas, uma vez que fornecem dados morfológicos essenciais sobre a superfície dos

materiais de interesse. Essas informações desempenham um papel fundamental na caracterização do material e na correlação de suas propriedades com os resultados obtidos durante o processo de adsorção. Ao analisar as figuras 11, 12, 13, 14 e 15, torna-se evidente observar as alterações morfológicas que o material sofre ao longo dos estágios de produção do BC@FE, que são justificadas pelo aumento da temperatura de pirolise e tratamento recebido por cada fase.

Ao analisar as imagens A, que exibem a casca de eucalipto in natura, é evidente a presença de estruturas fibrosas, possivelmente correspondentes às fibras naturais presentes na casca do eucalipto. Além disso, notam-se texturas irregulares, sulcos e protuberâncias, características típicas de amostras de cascas de árvores.

Quanto às imagens na representação B, que mostram o biocarvão pirolisado a 300° C, percebe-se uma textura irregular com áreas de carbonização e fragmentação resultantes do processo de decomposição térmica da casca de eucalipto. Ainda assim, é possível observar uma leve semelhança visual com a morfologia original da casca de eucalipto.

Já nas imagens exibidas na representação C, que retratam o biocarvão após ser imerso em ácido nítrico, conhecido por desempenhar um papel na oxidação e modificação da superfície de materiais carbonáceos, notamos uma morfologia modificada com uma superfície mais rugosa, porosidade incrementada e aumento da exposição de grupos funcionais.

Por fim, ao analisar as imagens na representação D, que mostram o biocarvão dopado com ferro, observamos uma maior homogeneidade com uma coloração ligeiramente mais escura, possivelmente devido à presença de partículas ou aglomerados de ferro na estrutura do biocarvão. Essas partículas de ferro dopantes podem aderir à superfície ou penetrar nos poros do biocarvão, contribuindo para a rugosidade observada na superfície.

Figura 11: Micrografias do biochar no aumento de 2 μm . Sendo: (a) CE;(b) BC 300; (c)BCN; (d) BC@FE.

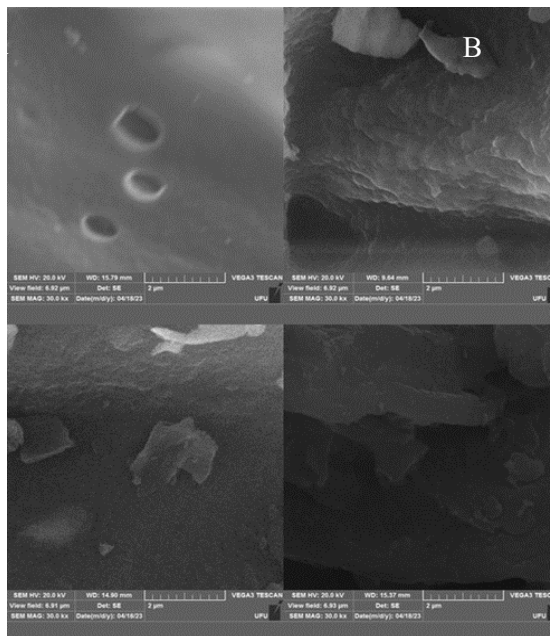


Figura 12: Micrografias do biochar no aumento de 5 μm . Sendo: (a) CE;(b) BC 300; (c)BCN; (d) BC@FE.

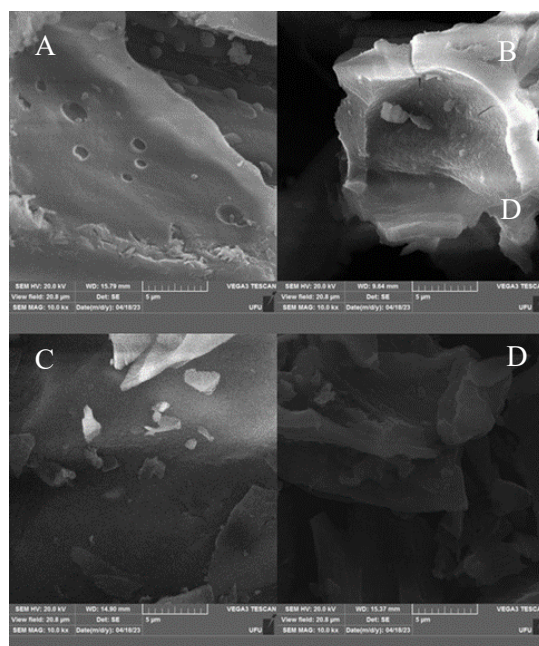


Figura 13: Micrografias do biochar no aumento de 10 μm . Sendo: (a) CE;(b) BC 300; (c)BCN;
(d) BC@FE.

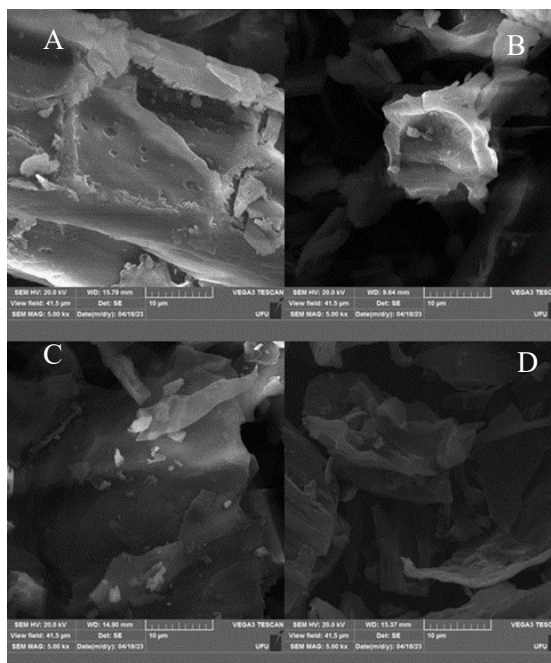


Figura 14: Micrografias do biochar no aumento de 50 μm . Sendo: (a) CE;(b) BC 300; (c)BCN;
(d) BC@FE.

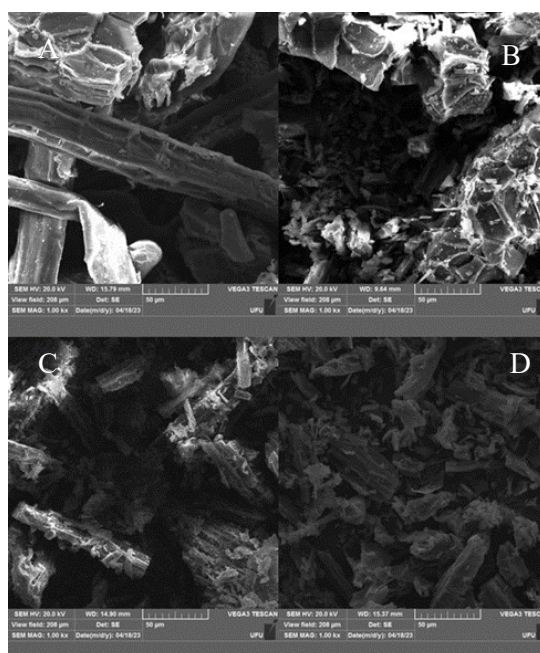


Figura 15: Micrografias do biochar no aumento de 500 μm . Sendo: (a) CE;(b) BC 300; (c)BCN; (d) BC@FE.



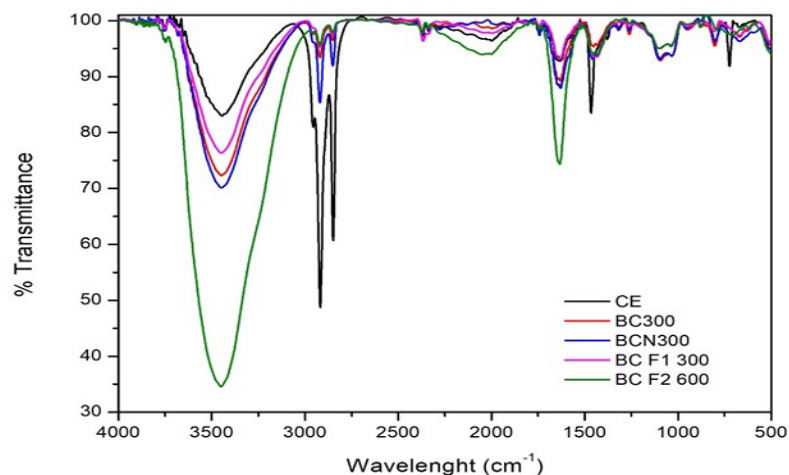
Uma das técnicas utilizadas na análise de amostras é a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), que pode ser integrada a um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para examinar a composição química em nível elementar das superfícies das partículas de forma localizada (VIEIRA, 2021). No contexto da amostra de BC@FE, os resultados estiveram em concordância com as expectativas, pois o componente predominante na estrutura do biochar foi o carbono (87,45%), seguido por oxigênio (11,13%), com a presença discreta de magnésio (0,20%), cloro (0,13%), cálcio (0,41%) e ferro (0,67%). Estes resultados são comparáveis aos encontrados por Dias et al. (2022) em seu estudo sobre biochar produzidos a partir de resíduos de açaí e castanha do Brasil, ressaltando a característica comum dos biocarvões em apresentar elevados teores de carbono e oxigênio em sua estrutura.

6.5 Espectroscopia de infravermelho

A faixa de infravermelho amplamente utilizada para análises, conhecida como infravermelho médio, cobre o intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} . Essa faixa possibilita a investigação da composição de uma amostra e a identificação dos grupos funcionais presentes nos biocarvões,

conforme destacado por Gonçalves (2016). A Figura 16 representa o espectro de infravermelho da amostra de biocarvão em diferentes estados de produção.

Figura 16: Espectroscopia de infravermelho no biochar em diferentes estados.



*CE=casca de eucalipto; BC300= biochar 300°C; BCN= casca após queima a 300°C; BC F1 300= biochar impregnado com ferro a 300°C; e BC F2 600= biochar impregnado com ferro a 600°C.

A análise do espectro de infravermelho revela a presença de grupos funcionais específicos, sendo notável a banda intensa localizada em torno de 3400 cm^{-1} . Essa banda está associada às ligações OH, sendo relacionada à formação de estruturas poliméricas características das composições de celulose e hemicelulose. Estas duas moléculas desempenham um papel fundamental como principais componentes nos materiais lignocelulósicos (YANG et al., 2007; JU et al., 2011, conforme citado por Oliveira, 2016).

A banda identificada em aproximadamente 2916 cm^{-1} é atribuída ao grupo C-H, enquanto as bandas localizadas em 1600 e 1449 cm^{-1} correspondem a C=C de estruturas aromáticas presentes na lignina (STEWART, 1998 apud OLIVEIRA, 2016). Por fim, a banda identificada em 1250 cm^{-1} está associada às vibrações C-O de ésteres ou éteres (GUPTA et al., 1987 apud OLIVEIRA, 2016). Esses resultados fornecem insights valiosos sobre a composição química e estrutural dos materiais analisados, contribuindo para uma compreensão mais aprofundada de suas propriedades e potenciais aplicações. As análises das bandas revelam aspectos positivos no processo de pirolise, principalmente devido à presença de lignina. Esse polímero complexo possui uma resistência superior à decomposição térmica e se decompõe em uma variedade de produtos químicos, incluindo fenóis. Essa característica contribui significativamente para o aumento do rendimento de carvão (biochar) durante a pirolise.

7. CONCLUSÃO

Os resíduos florestais provenientes de *Eucalyptus sp.* apresentaram um potencial, como um agente eficiente na degradação de corantes em soluções aquosas. A síntese do biocarvão a partir das cascas de eucalipto foi bem-sucedida, demonstrando a viabilidade desse material como uma opção sustentável para o tratamento de águas contaminadas.

Além disso, o processo de ativação e incorporação de ferro na estrutura do biocarvão foi realizado de forma eficaz, conforme indicado pelas análises morfológicas e composicionais. A presença de ferro no biocarvão desempenhou um papel fundamental no desempenho catalítico do material na degradação do corante azul de metileno em solução aquosa, como evidenciado pelos resultados experimentais.

Observa-se que a presença do catalisador BC@Fe resultou em uma variação de 3,2 a 88,8% na reação. Enquanto isso, a variação na concentração de AM foi de 50,5 a 85,4%, e o pH variou de 87,6 a 79,7%. A influência de variáveis como a concentração do catalisador, a concentração do corante e o pH no processo de degradação foi examinada, evidenciando que em concentrações mais elevadas e em meio ácido, o desempenho do BC@Fe é otimizado.

Assim, este estudo não apenas contribui para o avanço do conhecimento científico sobre o uso do biocarvão funcionalizado como agente de degradação de corantes, mas também fornece insights valiosos para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis de tratamento de águas contaminadas.

REFERÊNCIAS

- ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil. **Perfil do setor**. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor> . Acesso em 28 nov. 2023.
- AL-TOHAMY, R. et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: and degradation of pesticides: a review. **Science of the total environment**, v. 645, p. 60-70, 2018.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, v. 78, p. 117-130, 2008.
- BAHARUM, N. A. et al. Highly efficient removal of diazinon pesticide from aqueous solutions by using coconut shell-modified biochar. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 7, p. 6106-6121, 2020.
- BURKINSHAW, S.; SALIHU, G. The wash-off of dyeing using interstitial water Part 4: disperse and reactive dye on polyester/cotton fabric. **Dyes and Pigments**, v. 99, p. 548-560, 2013.
- BUSTILLO-LECOMPTE, C. Advanced Oxidation Processes: Applications, Trends, and Prospects. **IntechOpen**, 2020.
- CHEN, Y. et al. The structure evolution of biochar from biomass pyrolysis and its correlation with gas pollutant adsorption performance. **Bioresource technology**, v. 246, p. 101-109, 2017.
- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como absorventes para remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.
- DE ARAUJO, V. A. et al. Importância da madeira de florestas plantadas para a indústria de manufaturados. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 37, n. 90, p. 189-200, 2017.
- Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, p. 113160, 2022.
- FENG, Z.; YUAN, R.; WANG, F.; CHEN, Z.; ZHOU, B.; CHEN, H. Preparation of magnetic biochar and its application in catalytic degradation of organic pollutants: A review. **Science of The Total Environment**, v. 765, p.142673, 2021.
- FRIEDRICH, L. C.; ZANTA, C. L. P.; MACHULEK, A.; QUINA, F. H. Estudo mecanístico das reações Fenton e cupro-Fenton por análise voltamétrica in situ. **Química Nova**, v. 40, p. 769-773, 2017.
- GHAZI MOKRI, H. S.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; VAHID, B. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 1401-1408, 2015.

HAFSHEJANI, L. D. et al. **Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar**. *Ecological Engineering*, v. 95, p. 101-111, 2016.

HASANBEIGI, A.; PRICE, L. A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 95, p. 30-44, 2015.

HUSSAIN, S.; ANEGGI, E.; GOI, D. Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 2405-2424, 2021.

Indústria Brasileira de Árvores – IBÁ. **Relatório anual IBA 2022**. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2022-compactado.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2023.

LEHMANN, J. **Bio-energy in the Black**. *Front. Ecol. Environ.* 5 (7), 381–387, 2007.

LEHMANN, J., RILLIG, M.C., THIES, J., MASIELLO, C.A., HOCKADAY, W.C., CROWLEY, D., 2011. **Biochar effects on soil biota – a review**. *Soil Biol. Biochem.* 43, 1812–1836.

LIN, Y. et al. Water extractable organic carbon in untreated and chemical treated biochars. **Chemosphere**, v. 87, n. 2, p. 151-157, 2012.

LIU, Y. et al. Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, LORENZ, K. LAL, R. (2014) Biochar Application to Soil for Climate Change Mitigation by Soil Organic Carbon Sequestration. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 177, 651-670._

LUO, L. XU, C. CHEN, S. ZHANG, Z. Properties of biomass-derived biochars: combined effects of operating conditions and biomass types. **Bioresour Technol**, 192 (2015), pp. 83–89.

MA, Y. et al. Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution. **Bioresource technology**, v. 169, p. 403-408, 2014.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

NOSCHANG, P. G.; VIEIRA, A. O trabalho decente e a sustentabilidade: em busca de um reconhecimento socioambiental no Brasil. **Revista do Direito Público**, v. 16, n. 2, p. 90-103, 2021.

OLIVEIRA, F. M. de. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção do azul de metileno em meio aquoso**. 2016. 163f. Dissertação (mestrado em Química)- Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

PERPETUA, G. M. **Pilhagem territorial, precarização do trabalho e degradação do sujeito que trabalha: a territorialização do capital arbóreo-celulósico no Brasil contemporâneo**. 2016.

RECK, I. M.; PAIXÃO, R. M. Impactos ambientais dos corantes azo e tratamento de remoção: uma revisão. **Revista Úningá**. V.28, n.2 p. 61-66, 2016.

RODRIGUES, M. I. et al. Concessão florestal na Amazônia brasileira. **Ciência Florestal**, v. 30, p. 1299-1308, 2020.

RODRIGUES, T. A. **Estudo da interação biosortiva entre o corante reativo procion blue mxg e as linhagens CCB 004, CCB 010 e CCB 650 de Pleurotus ostreatus paramorfogênico**. 2003. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

TAHA, S. M. et al. Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 2013-2025, 2014.

TAN, G. et al. Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution. **Bioresource technology**, v. 211, p. 727-735, 2016.

TONIOLLO, M.; ZANCAN, N. P.; WÜST, C. Industria têxtil: sustentabilidade, impactos e minimização. In: congresso Brasileiro de gestão ambiental, 6, 2015, Porto Alegre. Anais[...] Porto Alegre, 2015.

TRUONG, H. B. et al. Polyethyleneimine modification of activated fly ash and biochar for enhanced removal of natural organic matter from water via adsorption. **Chemosphere**, v. 243, p. 125454, 2020.

WANG, Qian; TIAN, Senlin; NING, Ping. **Degradation mechanism of methylene blue in a heterogeneous Fenton-like reaction catalyzed by ferrocene**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 53, n. 2, p. 643-649, 2014.

WANG, C.; SUN, R.; HUANG, R. Highly dispersed iron-doped biochar derived from sawdust for Fenton-like degradation of toxic dyes. **Journal of Cleaner Production**, v. 297, p. 126681, 2021.

XU, X.; CAO, X.; ZHAO, L.; ZHOUA, H.; LUO, Q. **Interaction of organic and inorganic fractions of biochar with Pb(II) ion: further elucidation of mechanisms for Pb(II) removal by biocha**. RSC Adv., 4 (2014), pp. 44930–44937.

ZHANG, Juan et al. Application of heterogenous catalyst of tris (1, 10)-phenanthroline iron (II) loaded on zeolite for the photo-Fenton degradation of methylene blue. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 103, n. 2, p. 299-310, 2011.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry, synthesis, properties and application of organic dyes and pigments**. Weinheim, New York, p. 367, 1987.