Ultra captura de compostos orgânicos voláteis (COVs) sobre materiais carbonáceos sustentáveis derivados do pseudocaule da bananeira

José L. C. Cordeiro¹ ²\*; Matheus C. M. Da Silva¹ ²; Rodrigo S. G. Menezes¹ ²; Heloysa M. C. Andrade¹ ²; Artur J. S. Mascarenhas¹ ²; Raildo A. Fiuza-Júnior¹ ²\*

1 Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT)(@labcat.ufba), Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Rua Barão de Jeremoabo, s/n, Campus de Ondina, Universidade Federal da Bahia, 40170-280, Salvador, Bahia, Brasil. jose.cunha@ufba.br / raildofiuza@ufba.br

*² Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM/UFBA), Salvador, BA, CEP 40170-280, Brasil.*

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Carvões ativados foram preparados a partir do pseudocaule da bananeira e utilizado na captura de 5 diferentes compostos orgânicos voláteis (COVs), que são o diclorometano, clorofórmio, acetato de etila, hexano e ciclohexano. A biomassa foi primeiramente seca em estufa e passou por um processo de pirólise hidrotérmica, seguida por uma pirólise seca, sendo que os agentes ativantes utilizados foram o KOH ou o ZnCl2. Os carvões ativados apresentaram altas áreas superficiais (701-1312m²/g), e diferentes distribuições de tamanho de poros. Os estudos de captura de COVs foram realizados em um analisador térmico e capacidades de captura de até 933mg/g para o diclorometano, 775mg/g para o clorofórmio, 480mg/g para o acetato de etila, 414mg/g para o hexano e 376mg/g para o ciclohexano foram alcançadas, sendo que esses valores são superiores aqueles apresentados por alguns estudos da literatura. Maiores capacidades de adsorção foram relacionadas a quantidade de microporos disponíveis, sendo que essa capacidade de captura foi potencializada pelo valor da quantidade de pequenos mesoporos.

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

ABSTRACT - Activated carbons were prepared from banana pseudostem and used to capture 5 different volatile organic compounds (VOCs), which are dichloromethane, chloroform, ethyl acetate, hexane and cyclohexane. The biomass was first dried in an oven and passed through a process of hydrothermal pyrolysis followed by a dry pyrolysis and the activating agents used were KOH or ZnCl2. Activated carbons showed high surface areas (701-1312m²/g), and different pore size distributions. VOC capture studies were performed in thermal analyzer and capacity up to 933mg/g for dichloromethane, 775mg/g for chloroform, 480mg/g for ethyl acetate, 414mg/g for hexane and 376mg/g for cyclohexane were reached, and these values ​​are higher than those presented by some studies in the literature. Higher adsorption capacities were related to the amount of available micropores, and this capture capacity was enhanced by the amount of small mesopores.

*Keywords: Activated Carbon; Pseudosteam of Banana; Adsorption; Volatile Organic Compound*

## Introdução

Os impactos causados pela poluição atmosférica seja ao ambiente, assim como à saúde humana têm motivado o desenvolvimento científico e tecnológico para dar soluções que possam frear tais problemas. Dentre os vários poluentes atmosféricos, encontram-se os compostos orgânicos voláteis – COVs (ou volatile organic compounds – VOCs), que são causadores de sérios problemas à saúde humana e ao ambiente, como exemplo do diclorometano, clorofórmio, acetato de etila, hexano e ciclohexano (1).

Os COVs são emitidos na atmosfera por fontes antropogênicas e biogênica, muitos destes são altamente tóxicos, possuem atividade cancerígena, podem intensificar o efeito estufa e a destruição da camada de ozônio (2). Os COVs são encontrados em solventes no geral, repelentes, produtos de limpeza, maquiagens, cosméticos, pesticidas, roupas lavadas a seco, tintas, móveis, combustíveis, entre outros (2).

Com o aumento acentuado dos compostos orgânicos voláteis no ambiente houve a necessidade da criação do Protocolo de Gotemburgo, que estipula que as emissões de COVs deveriam ser reduzidas para metade até 2020(2). Apesar da criação do referido protocolo, não houve uma redução significativa da emissão de COVs na atmosfera, muito pelo contrário, estipula-se um aumento de 38,3% da emissão de COVs devido ao aumento das atividades industriais (3). Segundo previsões, a emissão de COVs no ano de 2030 será, aproximadamente, o dobro do que foi até o ano de 2020; e, no ano de 2050, será aproximadamente 4 vezes mais do que foi até 2020 (4). Devido ao aumento significativo de COVs, o desenvolvimento de métodos de captura e abatimento é de extrema importância.

Entre os métodos desenvolvidos para a captura/abatimentos de COVs, a adsorção se destaca, devido a sua elevada eficiência e custo relativamente barato para remoção desses compostos (2)(3). Os carvões ativados são recomendados para a captura de poluentes atmosféricos, pois apresentam propriedades adequadas, tais como: grande área superficial; química de superfície ajustável; estrutura de poros ajustável pelo método de síntese; baixo custo; elevada disponibilidade, já que os mesmos podem ser produzidos a partir do resíduo de biomassa; resistência á umidade da corrente gasosa; e, resistência mecânica (2)(3). O presente trabalho estudou a produção de estruturas carbonáceas sustentáveis e aplicou esses materiais na captura de diclorometano, clorofórmio, acetato de etila, hexano e ciclohexano, sendo que os valores de adsorção obtidos foram maiores que aqueles relatados na literatura.

## Experimental

*Preparo dos carvões ativados.*

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

*Caracterização dos carvões ativados*

As propriedades texturais das amostras foram investigadas utilizando o equipamento ASAP2020, Micromeritics, na faixa pressão relativa de 10-5 < P/Po < 0,99. Antes das análises, as amostras foram desgaseificadas por 10h a 300ºC em 4,0µmHg de vácuo. A área superficial BET foi obtida pelo método multiponto, na faixa de 0,05< P/Po<0,2 *e a* área superficial de microporos foram calculadas utilizando a equação de Dubinin-Astakhov (DA). A distribuição dos tamanhos dos poros (PSD) foi calculada com base na teoria da densidade funcional não-local (NLDFT), utilizando o modelo de poros em forma de fenda.

*Testes de Captura de COVs*

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

Para remover a umidade e os gases adsorvidos, as amostras (~ 5mg) foram aquecidas com uma razão de aquecimento de 10°C min-1 até 150ºC e por 30 min, sob fluxo de 100 mL min-1 de N2. Após o resfriamento até a temperatura de (30-50ºC ± 2ºC ), o fluxo de nitrogênio foi reduzido para 50 mL min-1 e 50 mL min-1 de uma mistura gasosa contendo vapor de COV em nitrogênio foi introduzido ao sistema totalizando um fluxo de 100 mL min-1. O vapor de COV foi gerado por um saturador a uma temperatura fixa (25ºC ± 2ºC) e a quantidade de vapor no fluxo foi determinada usando a equação 1 (1) de Antoine

*logPo=A-B/(T+C) (1)*

Onde, Po(torr) é a pressão de vapor do COV no saturador; T(K) é a temperatura do banho; e, A, B e C são constantes definidas para cada composto orgânico volátil (1).

A regeneração do carvão foi avaliada durante 10 ciclos consecutivos de sorção, utilizando o mesmo procedimento descrito acima e utilizando a umidade relativa de 70%, aproximando das condições ambientais de aplicação. Após cada etapa de adsorção, a temperatura foi aumentada para 150ºC, com uma razão de aquecimento de 10ºC min-1 e fluxo de N2 de 100 mL min-1 durante 15 minutos, para limpar a superfície antes do próximo ciclo de adsorção.

 Para o diclorometano a faixa de temperatura utilizada foi de 20ºC a 40ºC. Testes em branco foram realizados antes de cada experimento, a fim de evitar artefatos e obter dados consistentes. O cálculo da capacidade de adsorção é feito de acordo com a equação 2 (5):

*CA=(mf-ma)/((ma/1000)) (2)*

Onde CA é a capacidade de adsorção expressa em mg/g; mf é a massa final após a adsorção do COV (massa de COV adsorvida) e ma é a massa inicial do carvão (5).

## Resultados e Discussão

As isotermas de adsorção de nitrogênio e a distribuição de poros NLDFT das amostras são apresentadas na Figura 1 (a) e (b) e os dados obtidos são apresentados na Tabela 1. A distribuição de poros por NLDFT, Figura 1 mostra uma maior porcentagem de poros na faixa de microporos entre valores < 0,7nm a 2nm, correspondendo a um total de 89,7%. Desse valor 38,9% corresponde a uma faixa < 0,7nm, 16,1% corresponde a uma faixa entre 0,7nm a 1nm e 34,7% corresponde a faixa de 1nm a 2nm. De acordo com a IUPAC o material REF, apresentou isoterma de adsorção predominantemente tipo I(a), que pode ser atribuída a materiais essencialmente microporosos. O loop de histerese indica a presença de poros maiores que 4nm, e pode ser caracterizado como do tipo H4 que é indicativo de materiais carbonáceos micro-mesoporosos (6). Esse material apresenta aproximadamente 10% de volume de poros na região de mesoporos confirmando a formação do loop de histerese.

Os materiais BK11 e BK13 são majoritariamente microporosos, correspondendo a um total de 90,9% para o BK11 e 80,4% para o BK13 no intervalor < 0,7nm a 2nm, Tabela 1. Desse total o material BK11 possui 6,8% na faixa < 0,7nm, 53,2% na entre 0,7nm e 1nm e 30,9% entre 1nm e 2nm, enquanto o material BK13 não apresentou poros para valores menores que 0,7nm, 43% entre 0,7nm e 1nm e 37,4% entre 1nm e 2nm. A ativação com potássio melhora as propriedades texturais quando comparados ao REF, a amostra REF possui uma área BET de 701m²/g e os materiais BK11 e BK13 apresentam 1.312m²/g e 1.107m²/g de área BET, respectivamente. O volume total de poros também aumentou significativamente, passando de 0,4351cm³/g na REF, 0,5971cm³/g e 0,7200cm³/g para BK11 e BK13, respectivamente. A área de microporos e a área de Langmuir também aumentaram para as ativações com potássio, sendo que para o material REF essas áreas eram de 866m²/g e 892m²/g e para o BK11 e BK13 essas áreas passaram a ser de 1.473m²/g a 1.672m²/g e de 1.269m²/g a 1.455m²/g, respectivamente. A isoterma de adsorção predominantemente é tipo I(b), que pode ser atribuída a materiais essencialmente microporosos, porém com poros mais largos. O loop de histerese confirma a presença de poros maiores que 4nm, que pode ser caracterizado como do tipo H4 referente a materiais carbonáceos micro-mesoporosos (6). Esses materiais apresentam entre 9,1% e 19,6% de volume de poros na região de mesoporos confirmando a formação do loop de histerese.

 Ativação com grandes quantidades de potássio maximizou as propriedades texturais, reduzindo a área superficial BET indicando um elevado ataque da estrutura carbonosa aumentando o tamanho dos poros e reduzindo a área superficial.

A ativação com cloreto de zinco provoca uma melhora nas propriedades texturais comparados com a referência. A área BET, de microporos de Langmuir e o volume total de poros para o material BZ11 foram de 1.062 m²/g, 1.261 m²/g, 1.377m²/g e 0,7202cm³/g; enquanto para o material BZ13 foram de 1.188 m²/g, 1.254m²/g, 1651m²/g e 1,1473cm³/g. O carvão BZ11 é um material majoritariamente microporoso, onde 71,3% é de volume de microporos está entre < 0,7nm a 2nm. Dentro desse valor, 26,8% corresponde a valores < 0,7nm; 7,8% entre 0,7nm e1nm; e, 36,7% entre 1nm e 2nm. A isoterma é característica do tipo I(b) e loop de histerese do tipo H4, trata-se de um material micro-mesoporoso, confirmado pela distribuição de poros e 28,7% na faixa de mesoporos.

O material BZ13 apresenta uma forte adsorção em baixas pressões, característica de microporos, com a abertura de um loop de histerese em P/P0 = 0,4 formado por uma forte inclinação tendendo ao infinito indicando uma distribuição larga de poros na faixa de mesoporoso. O material é predominantemente mesoporoso, com 73,3% do volume de poros na faixa dos mesoporos. Desse total, 37,6% dos poros encontra-se na faixa dos pequenos mesos entre 2nm e 5nm e 17,9% entre 5nm e 10nm. A isoterma de adsorção sofre uma grande mudança em relação a referência, passando ao tipo IV(a), que são característicos de adsorventes micro-mesoporosos, porém com uma maior tendência a faixa de mesoporos. (6). O loop de histerese é do tipo H3 que é característico de materiais que não tem os seus poros totalmente preenchidos (6). O aumento do teor de ZnCl2 provoca a formação de estruturas majoritariamente mesoporosas, pelo alargamento dos microporos, convertendo-os em mesoporos (7). Além disso, ativações com cloreto de zinco, na etapa hidrotérmica leva a uma maior quebra das moléculas de celulose, favorecendo formação de maiores quantidades de mesoporos e gerando melhores propriedades texturais (8).

O expoente de Dubinin – Astakhov nos fornece informações sobre o grau de homogeneidade de um sistema microporoso, sendo que o valor de n encontra-se entre 1 e 4 para adsorventes carbonáceos. Para valores de n menores do que 2 é atribuído uma distribuição heterogênea de microporos e para valores de n maiores do que 2 é atribuído a sólidos carbonáceos com microporos homogêneos (6). Todos os materiais produzidos apresentaram valores de n entre 1 e 1,40 mostrando o grau de heterogeneidade de sistemas microporosos, que são característicos de materiais carbonáceos (6). Observa-se que para os materiais REF e BK11 os materiais apresentaram valores de 1,13 e 1,40 respectivamente, mostrando que esses materiais são mais homogêneos que os demais, informação observada claramente na distribuição de poros por NLDFT, Figura 1 (b) . Os demais materiais BK13, BZ11 e BZ13 apresentaram n = 1, mostrando um uma distribuição de poros fortemente heterogênea. O aumento da proporção de KOH do BK11 o BK13, intensifica a ativação e consequentemente a heterogeneidade do sistema poroso, por outo lado o agente ativante ZnCl2, o valor de n = 1 já é atingido para o material BZ11, mostrando que o Zn provoca sistemas mais heterogêneos do que o K.

**Figura 1.** (a) Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio; e, (b) Distribuição de Poros por NLDFT.



**Tabela 1.** Propriedade Textural

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *Amostra* | *aSBET* | *bSmic* | *cSLangmuir* | *dVt* |
|
| *REF* | 701 | 866 | 892 | 0,4351 |
| *BK11* | 1,312 | 1,473 | 1,672 | 0,5971 |
| *BK13* | 1,107 | 1,269 | 1,455 | 0,7200 |
| *BZ11* | 1,062 | 1,261 | 1,377 | 0,7202 |
| *BZ13* | 1,188 | 1,254 | 1,651 | 1,1473 |

a SBET, área superficial calculada pela equação de B.E.T. na preção P/P0 = 0,05-0,2.

b Smic, área superficial de microporos calculada por pelo método DA.

c SLangmuir, área superficial de Langmuir.

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

*Estudo de adsorção dos diferentes COVs sobre os carvões*

A Figura 2 apresenta a avaliação da capacidade de captura dos diferentes carvões ativados em relação aos COVs: acetato de etila; clorofórmio; diclorometano; hexano e ciclohexano.

**Figura 2.** Triagem da captura de diferentes COVs: acetato de etila; clorofórmio; diclorometado; hexano e ciclohexano, sobre os carvões ativados. Isoterma de 30ºC, vazão volumétrica total de 100 mL/min (N2 + COVs).



Os carvões ativados apresentaram de forma geral um excelente desempenho de capacidade de captura dos COVs. O biochar (REF), sem ativação, foi o material com menor desempenho de captura de todos os COVs. O processo de ativação e o aumento da proporção de agente ativante de 1:1 para 1:3, aumentaram a capacidade de captura de COVs desses materiais, devido ao forte desenvolvimento da estrutura porosa dos carvões ativados quando comparado com o material de referência. O carvão ativado BZ13 se destacou, alcançando altas capacidade de captura para a maioria dos COVs. Quando comparado os valores de captura encontrados neste trabalho para o acetato de etila (456mg/g), clorofórmio (775mg/g), diclorometano (848mg/g), hexano (414mg/g) e ciclohexano (376mg/g), obtidos principalmente para o carvão BZ13. Todos os materiais apresentaram valores de captura maiores que aqueles reportados na literatura, que foram de 252mg/g para o diclorometano (1); 220mg/g para o clorofórmio (2); 218mg/g para o acetato de etila(2); 150 mg/g para o hexano e ciclohexano respectivamente (1) (4). O material que apresentou maior eficiência (BZ13), foi selecionado para os próximos estudos

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

A Figura 3 apresenta a captura de diclorometano variando a isoterma de adsorção. A capacidade de adsorção decresce 933mg/g para 491mg/g com o aumento da temperatura de 25°C para 55°C, respectivamente, mostrando que o processo de captura é regido pela fisissorção que é um processo exotérmico, reduzindo sua eficiência com o aumento da temperatura (9).

**Figura 3.** Variação da temperatura da isoterma de adsorção do diclorometano de 25 a 55°C, sob o carvão BZ13, concentração de 23,57 mmol/L.

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

A atmosfera de nitrogênio foi utilizada como padrão para os estudos até agora. Com o objetivo de avaliar a captura de diclorometano em diferentes ambientes, utilizou-se atmosferas de hélio e ar sintético, conforme apresenta a Figura 4. Com esses dados foi possível obter informações importantes sobre a captura em separado e em conjunto do gás de arraste e diclorometano sobre o BZ13.

A metodologia utilizada para os estudos permite observar que após a secagem e resfriamento do adsorvente até a isoterma de captura, que ocorre antes de inserir o COV no sistema, observasse um pequeno ganho de massa referente a adsorção de moléculas do gás de arraste. Essa adsorção inicial corresponde a 9,23mg/g de nitrogênio, 8,32mg/g de hélio e 11,98mg/g de ar sintético, conforme apresenta a Figura 5. A molécula de nitrogênio apresenta maior polarizabilidade (1,710Â³) interagindo mais fortemente com a superfície do carvão quando comprado com o gás hélio que apresenta um valor muito menor de polarizabilidade (0,208Â³), que apresenta um tamanho muito pequeno (31pm), interagindo fortemente somente nos poros muito estreitos, justificando a menor adsorção do mesmo. Por outro lado, o ar-sintético é adsorvido em quantidade ≈ 20 % superior ao nitrogênio, coerente com o teor de oxigênio na mistura uma vez que a molécula de oxigênio apresenta valor de polarizabilidade próxima ao nitrogênio (1,562Â³) (10).

**Figura 4.** Curvas de captura de diclorometano em diferentes atmosferas em isoterma de 30ºC.



Outra avaliação importante pode ser obtida ao subtrair os valores de gases de arraste dos valores de máximos de adsorção no equilíbrio, obtendo-se valores de captura de 842,77mg/g, para atmosfera de nitrogênio, 856,68mg/g para a atmosfera em hélio e 866,02mg/g para a atmosfera de ar sintético, com uma discrepância de 2,68%. Esse fato indica que o diclorometano é co-adsorvido juntamente com o gás de arraste, sendo que o ar sintético aumenta a capacidade de captura quando comparada as outras 2 atmosferas. Os resultados aqui apresentados são muito melhores que aqueles apresentados na literatura, Pi et al., estudou a adsorção de diclorometano em atmosfera de nitrogênio sobre biochars preparados a partir do resíduo de madeira, obtendo uma capacidade de captura de 54,9mg/g de diclorometano (11). Liu et al., estudos a adsorção de diclorometano em atmosfera de nitrogênio, obtendo 171mg/g de quantidade adsorvida de diclorometano (12).

**Figura 5.** Influência dos gases de arraste sobre a captura de diclorometano pelo adsorvente BZ13.



*Ciclos de adsorção sobre o material BZ13*

Para ter boa aplicação, um adsorvente deve apresentar a capacidade de ser regenerado facilmente e por vários ciclos (9). A capacidade de regeneração do material produzido, foi avaliada em 10 ciclos de adsorção utilizando umidade relativa de 70%, na presença de ar-sintético que é uma condição mais próxima da aplicação. A umidade influenciou pouco na capacidade de captura do DCM, indicando um pequeno bloqueio dos sítios de adsorção pela água. O material BZ13 tem sua capacidade de captura reduzida de 6,25% do primeiro para o décimo ciclo e o adsorvente atinge a sua estabilidade a partir do 4º ciclo de adsorção, conforme apresenta a Figura 6, indicando boa capacidade de regeneração do material por várias aplicações.

**Figura 5.** Capacidade de adsorção do diclorometano por ciclo de adsorção dessorção. Condições 23,57mmol/L de diclorometano a uma isoterma de 30ºC em umidade relativa de 70%.



## Conclusões

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

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

O material BZ13 se destacou na captura dos COVs estudados.

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

A capacidade de captura no equilíbrio diminui levemente com a presença de umidade relativa de 70%. O material BZ13 apresenta boa eficiência nos estudos de regeneração com redução da capacidade de captura de 6,25% entre o primeiro e décimo ciclo.

## Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento – CNPq pela bolsa de mestrado concedida e a prorrogação da mesma durante alguns meses da pandemia. Ao MCTI/FINEP, projeto Materiais Avançados e Minerais Estratégicos 2020, aprovado sob o número de Ref. 0057/21.

## Referências

1. G. Wang; B. Dou; Z. Zhang; J. Wang; H. Liu; Z. Hao, *J. Of. Env. Sci*, **2015**, 30, 65-73.
2. X. Zhang; B. Gao; A.E. Creamer; C. Cao; Y. Li, *J of Haz Mat,* **2017,** 338, 102-123
3. X. Li; L. Zhang; Z. Yang; P. Wang; Y. Yan; J. Ran*, Sep and Pur Tec*, **2020**, 235, 116213
4. C. Zheng; J. Shen; Y. Zhang; W. Huang; X. Zhu; X. Wu; L. Chen; X. Gao; K. Cen, *Atm Env***, 2017,** 150, 116-125.
5. X. Zhang; B. Gao; Y. Zheng; X. Hu; A. E. Creamer; M.D. Annable; Y. Li, **2017***,* 245, 606-614
6. M. Thommes; K. Kaneko; A. V. Neimark; J. P. Olivier; F . R. Reinoso; J. Rouquerol; K. S.W. Sing*, Pur Appl Chem,* **2015,** 87, 1051-1069
7. J. Yang; K. Qiu, *Che Eng J,* **2011,** 167, 148-154.
8. Z. Heidarinejad; M. H. Dehghani; M. Heidari; G. Javedan; I. Ali; M. Sillanpaa, *Env Che Let***, 2020**, 18, 393-415.
9. R. C. De Andrade; R. S. G. Menezes; R. A. F. Júnior; H.M.C. Andrade, *Car Let,* **2020,** 31, 779-793.
10. Y. Yang; H. Li; S. Zhang; X. Yu; S. Liu; R. Qu; C. Zheng; X. Gao, *Cat Tod,* **2020**, 355, 349-357
11. X. Pi; Z. Qu; F. Sun; Z. Zhang; J. Gao, *J of Ana and App Pyr,* **2021**, 156, 105510.
12. S. Liu; W. Wei; S. Wu; F.Zhang; H. Cheng, *Dia and Rel Mat,* **2022,** 124, 108922