



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO  
CEARÁ IFCE CAMPUS MARACANAÚ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**

**NAPOLEÃO EVANGELISTA PEREIRA DA SILVA**

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA A  
OBTENÇÃO DE BIOCÁRVÕES DO ENDOCARPO DO COCO SECO COMO  
POTENCIAIS ADSORVENTES.**

**MARACANAÚ-CE**

**2024**

**NAPOLEÃO EVANGELISTA PEREIRA DA SILVA**

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA A  
OBTENÇÃO DE BIOCÁRVÕES DO ENDOCARPO DO COCO SECO COMO  
POTENCIAIS ADSORVENTES.**

**Dissertação apresentada no programa de  
Pós-Graduação em Energias Renováveis do  
Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia do Ceará – IFCE – Campus  
Maracanaú, como requisito parcial para  
obtenção do Título de Mestre em Energias  
Renováveis.**

**MARACANAÚ-CE**

**2024**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Instituto Federal do Ceará - IFCE  
Sistema de Bibliotecas - SIBI  
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

SILVA, NAPOLEÃO EVANGELISTA PEREIRA DA.

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA A OBTENÇÃO DE  
BIOCARVÕES DO ENDOCARPO DO COCO SECO COMO POTENCIAIS ADSORVENTES /  
NAPOLEÃO EVANGELISTA PEREIRA DA SILVA. - 2024.

106 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus  
Maracanaú, 2024.

Orientação: Prof. Dr. FRANCISCO DE ASSIS AVELINO DE FIGUEREDO SOBRINHO.

1. VALORIZAÇÃO DA BIOMASSA. 2. EFLUENTES. 3. ADSORÇÃO. 4. CONTAMINANTES. I.  
Título.

CDD 620.91

---

NAPOLEÃO EVANGELISTA PEREIRA DA SILVA

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA A  
OBTENÇÃO DE BIOCARVÕES DO ENDOCARPO DO COCO SECO COMO  
POTENCIAIS BIOSORVENTES

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 03/05/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho (Orientador)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Dedico este trabalho a minha mãe, meus avós e irmãos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser a base que tem me sustentado durante todo esse percurso, em todos os momentos da minha vida se fazendo presente, agindo de maneira tão brilhante não me deixando sucumbir em momentos difíceis e sempre me conduzindo pelo melhor caminho mesmo diante das adversidades.

Aos meus familiares, minha mãe que sempre batalhou para que os seus filhos tivessem oportunidades melhores na vida das quais ela não teve, minha vó que por inúmeras vezes enquanto criança me ensinou que os estudos sempre é e sempre será o melhor caminho para a construção de um bom ser humano e meus irmãos pelo apoio e incentivos a minha jornada acadêmica.

À minha amiga, Clara que com tanta paciência me ajudou mais uma vez a superar esse desafio do mestrado, amizade como a nossa é o maior tesouro que podemos juntar aqui na terra, você estar por mim e eu estarei aqui por você em todos os momentos.

Ao meu caro amigo Rhamon, que desde a época da graduação tem mantido seu companheirismo em ajudar, pelos seus conselhos e apoio em momentos diversos.

Ao Prof. Dr. Francisco de Assis Avelino Figueredo Sobrinho pelos sábios ensinamentos, levarei comigo mais que seus conselhos de orientação, seu exemplo e dedicação a pesquisa irão fazer parte da minha vida, grato por compartilhar comigo dicas valiosas e por ter ajudado na minha construção enquanto pesquisador.

À Laís Gomes Fregolente (Pós-Doc) da UFC e à Dr. Laís Helena de Sousa Vieira, também da UFC, meus agradecimentos pela colaboração na síntese dos biocarvões no reator de pirólise.

Ao Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira, da UEL, nossos agradecimentos pelas suas contribuições para a elucidação das caracterizações dos materiais.

Ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos – UFC, pelas análises FTIR do material.

A Central Analítica da UFC, por viabilizar as análises de MEV e EDX.

Ao Departamento de Física – UFC, pela realização da caracterização DRX e Raman.

Ao Laboratório de Biopolímeros e Materiais Avançados (BioMat) – IFCE, Campus Iguatu, pelo espaço, maquinário e reagentes utilizados durante toda a pesquisa.

A todos colegas e amigos que fiz durante esse percurso, principalmente em Iguatu no LAB. BioMat, a equipe que em conjunto me acolheu e me ajudou por diversas vezes.

E a todos que de alguma maneira contribuíram até aqui.

*"Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo."*

**(Martin Luther King)**

## RESUMO

A crescente demanda por bens e tecnologias impulsionou o crescimento industrial recente. O rápido processo de urbanização gerou desafios socioambientais, como falta de planejamento urbano e poluição. Corantes, especialmente na indústria têxtil, são notáveis contaminantes em efluentes industriais. A busca por alternativas ao carvão ativado devido ao seu alto custo levou ao interesse em biocarvões (BCs), originados de rejeitos agroindustriais. Esses materiais emergem como uma opção promissora, diminuindo a dependência das estações de tratamento pelo emprego do carvão ativado e promovendo a sustentabilidade. O objetivo do trabalho foi desenvolver um biocarvão a partir do endocarpo do coco seco, propondo uma rota para o tratamento térmico que viabilize o processo em comparação com o método tradicional de obtenção, a pirólise. Investigando o seu potencial adsorptivo por meio de testes com o corante azul de metileno (AM) simulando efluentes têxteis reais. Os BCs foram sintetizados em condições atmosféricas distintas (baixo teor de O<sub>2</sub> e atmosfera inerte) com os mesmos parâmetros de temperatura (350, 500 e 700°C) e tempo (30 e 90 min). Os BCs produzidos foram então caracterizados por FTIR, RAMAN, MEV, EDS, DRX e pH<sub>pcz</sub>. Foram realizados ensaios de adsorção com o corante AM, para determinação do efeito de concentração do adsorvente (0,25 – 3 g/L<sup>-1</sup>), adsorbato (2,5 – 10 mg/L<sup>-1</sup>), tempo de contato (60 minutos), força iônica (0,001 – 0,1 mol/L<sup>-1</sup>) e pH (4 – 10). As caracterizações desses BCs indicaram uma mudança estrutural distinta entre os BCs obtidos sob condições controladas de O<sub>2</sub> (BCMs) e sob condições inertes (BCPs). Isso resultou em índices de cristalinidade diferentes e morfologias diversificadas. Os resultados dos ensaios de adsorção apontaram que a concentração mais eficaz de adsorvente para a remoção do AM foi de 0,5 g/L<sup>-1</sup> para o BCM 5 e 3,0 g/L<sup>-1</sup> para o BCP 5. A maior capacidade adsorptiva foi observada no BCM 5 (9,22 mg. g<sup>-1</sup>), enquanto o BCP 5, sob a mesma concentração de adsorvente, registrou 3,09 mg. g<sup>-1</sup>. A força iônica não interferiu na adsorção do AM para o BCM 5, ao passo que, para o BCP 5, observou-se uma queda significativa. Diferentes faixas de pH resultaram em eficiências de remoção de AM distintas para os dois BCs. Pode-se concluir que o tratamento térmico ao qual os BCMs foram submetidos mostrou-se eficiente no desenvolvimento de um BC alternativo. Em comparação com o método tradicional de pirólise, resultou em um material com potencial afinidade por corantes catiônicos, de baixo custo e fácil manuseio, justificando sua viabilidade no tratamento de contaminantes emergentes.

**Palavras chaves** – Valorização da biomassa, Efluentes, Adsorção, Contaminantes.

## ABSTRACT

The increasing demand for goods and technologies has driven recent industrial growth. The rapid urbanization process has generated socio-environmental challenges, such as a lack of urban planning and pollution. Dyes, especially in the textile industry, are notable contaminants in industrial effluents. The search for alternatives to activated carbon due to its high cost has led to interest in biochars (BCs) derived from agro-industrial residues. These materials emerge as a promising option, reducing dependence on treatment plants that use activated carbon and promoting sustainability. The objective of this work was to develop a biochar from the endocarp of dried coconut, proposing a thermal treatment route that makes the process feasible compared to the traditional pyrolysis method. The potential for adsorption was investigated through tests with methylene blue dye (MB), simulating real textile effluents. BCs were synthesized under different atmospheric conditions (low O<sub>2</sub> content and inert atmosphere) with the same temperature parameters (350, 500, and 700°C) and time (30 and 90 min). The produced BCs were then characterized by FTIR, RAMAN, SEM, EDS, XRD, and pH<sub>pcz</sub>. Adsorption tests were conducted with the MB dye to determine the effect of adsorbent concentration (0.25 – 3 g/L<sup>-1</sup>), adsorbate concentration (2.5 – 10 mg/L<sup>-1</sup>), contact time (60 minutes), ionic strength (0.001 – 0.1 mol/L<sup>-1</sup>), and pH (4 – 10). Characterizations of these BCs indicated a distinct structural change between the BCs obtained under controlled O<sub>2</sub> conditions (BCMs) and those under inert conditions (BCPs). This resulted in different crystallinity indices and diversified morphologies. The adsorption test results indicated that the most effective adsorbent concentration for MB removal was 0.5 g/L<sup>-1</sup> for BCM 5 and 3.0 g/L<sup>-1</sup> for BCP 5. The highest adsorption capacity was observed in BCM 5 (9.22 mg. g<sup>-1</sup>), while BCP 5, at the same adsorbent concentration, registered 3.09 mg. g<sup>-1</sup>. Ionic strength did not interfere with MB adsorption for BCM 5, whereas a significant decrease was observed for BCP 5. Different pH ranges resulted in varying MB removal efficiencies for the two BCs. It can be concluded that the thermal treatment to which the BCMs were subjected proved efficient in developing an alternative BC. Compared to the traditional pyrolysis method, it resulted in a material with potential affinity for cationic dyes, low cost, and easy handling, justifying its feasibility in the treatment of emerging contaminants.

**Keywords** – Biomass valorization, Effluents, Adsorption, Contaminants.

## Lista de Figuras

Figura 1– Estrutura do azul de metileno.....	23
Figura 2 - Ranking dos 8 estados que mais produzem coco no Brasil .....	39
Figura 3- Descarte indevido do endocarpo do coco. ....	40
Figura 4 - Corte longitudinal do coco.....	42
Figura 5 – Estrutura esquemática da lignina .....	43
Figura 6 – Representação esquemática da estrutura da celulose .....	44
Figura 7 – Carboidratos que compõem as unidades da hemicelulose .....	44
Figura 8 – Preparação do biocarvão no forno mufla com baixo teor de O <sub>2</sub> . ....	47
Figura 9 – Agitação mecânica pH no ponto de carga zero (pH <sub>pcz</sub> ).....	48
Figura 10 – Rendimento dos BCMs sintetizados sob atmosfera limitada de O <sub>2</sub> .....	53
Figura 11 – Rendimento do BC sintetizado em reator de pirólise N <sub>2</sub> . ....	54
Figura 12 – Espectros de FTIR em atmosfera limitada de O <sub>2</sub> do ECS, BCM 1, BCM 2, BCM 3, BCM 4, BCM 5 e BCM 6.....	55
Figura 13 – Espectros de FTIR obtidos em reator de pirólise do ECS, BCP 1, BCP 2, BCP 3, BCP 4, BCP 5 e BCP 6.....	57
Figura 14 - Espectros RAMAN de biocarvões sintetizados na mufla. ....	58
Figura 15 - Espectros RAMAN de biocarvões sintetizados no reator de pirólise.....	59
Figura 16 – Micrografias do pó dos BCMs (BCM1, BCM2 e BCM3) sob atmosfera limitada de O <sub>2</sub> em aumentos (A) 500 x, (B) 1000 x, (C) 2 000 x e (D) 10 000 x. ....	60
Figura 17 – Micrografias do pó dos BCMs (BCM4, BCM5 e BCM6) sob atmosfera limitada de O <sub>2</sub> em aumentos (A) 500 x, (B) 1000 x, (C) 2 000 x e (D) 10 000 x. ....	61
Figura 18 – Micrografias do pó dos BCPs (BCP1, BCP2 e BCP3) sintetizados no reator de pirólise em aumentos (A) 500 x, (B) 1000 x, (C) 2 000 x e (D) 10 000 x. ....	62
Figura 19 – Micrografias do pó dos BCPs (BCP4, BCP5 e BCP6) sintetizados no reator de pirólise em aumentos (A) 500 x, (B) 1000 x, (C) 2 000 x e (D) 10 000 x. ....	63
Figura 20 – Mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x dos BCs (BCM 1, BCM 2 e BCM 3) e gráficos de composição química.....	66
Figura 21 - Mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x dos BCs (BCM 4, BCM 5 e BCM 6) e gráficos de composição química.....	67
Figura 22 - Mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x dos BCs (BCP 1, BCP 2 e BCP 3) e gráficos de composição química.....	68
Figura 23 - Mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x dos BCs (BCP 4, BCP 5 e BCP 6) e gráficos de composição química.....	69

Figura 24 - Difratoogramas das amostras (ECS, BCM 1, BCM 2, BCM 3 BCM 4, BCM 5 e BCM 6) para os BCs da mufla. ....	70
Figura 25 - Difratoogramas das amostras (ECS, BCP 1, BCP 2, BCP 3 BCP 4, BCP 5 e BCP 6) para os BCs do reator de pirólise.....	71
Figura 26 - pH no ponto de carga zero (PCZ) BCM, BCP e ECS.....	73
Figura 27 - Ensaio de adsorção de triagem com os BCs (0,5 g/L <sup>-1</sup> , pH = 7,0, 10 mg/L <sup>-1</sup> e 60 min).....	74
Figura 28 - Variação do pH da solução AM ( $\Delta$ pH) vs BCs .....	75
Figura 29 - Capacidade adsortiva no tempo t dos BCs (1,0 g/L <sup>-1</sup> , pH = 7,0, 10 mg L <sup>-1</sup> e 60 min) .....	76
Figura 30 - Eficiência de remoção vs concentração dos adsorventes (BCs dosagem = 0,25 g/L <sup>-1</sup> , 0,5 g/L <sup>-1</sup> , 1,0 g/L <sup>-1</sup> , 2,0 g/L <sup>-1</sup> , e 3,0 g/L <sup>-1</sup> ; 5 mg L <sup>-1</sup> de AM, t = 60 minutos; 150 rpm e pH = 7,0).....	78
Figura 31 - Quantidade máxima adsorvida no tempo t vs concentração dos BCs (5 mg/L <sup>-1</sup> de AM, pH = 7,0, 0,25 g/L <sup>-1</sup> , 0,5 g/L <sup>-1</sup> , 1,0 g/L <sup>-1</sup> , 2,0 g/L <sup>-1</sup> e 3,0 g/L <sup>-1</sup> , 60 min) .....	80
Figura 32 - - Eficiência de remoção vs concentração do AM (BCs dosagem = 0,5 g/L <sup>-1</sup> BCM 5 e 3,0 g/L <sup>-1</sup> BCP 5; t = 60 minutos; 150 rpm e pH = 7,0).....	81
Figura 33 - Quantidade máxima adsorvida no tempo t dos BCs (0,5 g/L-1 BCM 5 e 3,0 g/L-1 BCP 5, 2,5 mg/L-1, 5,0 mg/L-1, 7,5 mg/L-1 e 10 mg/L-1, 60 min) .....	82
Figura 34 - Variação da força iônica na eficiência de remoção do AM (BCs dosagem = 0,5 g/L-1 BCM 5 e 3,0 g/L-1 BCP 5; t = 60 minutos; 150 rpm e pH = 7,0).....	84
Figura 35 - Efeito da força iônica na capacidade adsortiva (BCs dosagem = 0,5 g/L <sup>-1</sup> BCM 5 e 3,0 g/L <sup>-1</sup> BCP 5; t = 60 minutos; 150 rpm e pH = 7,0).....	85
Figura 36 - Eficiência de remoção sob efeito do pH, 5 mg/L <sup>-1</sup> AM, 0,5 g/L <sup>-1</sup> de BCM 5 e 3,0 g/L <sup>-1</sup> BCP 5, 150 rpm e 1 hora .....	86
Figura 37 - Efeito do pH na capacidade adsortiva (BCs dosagem = 0,5 g/L <sup>-1</sup> BCM 5 e 3,0 g/L <sup>-1</sup> BCP 5; 5 mg/L <sup>-1</sup> AM, t = 60 minutos; 150 rpm e pHs = 4, 8 e 10).....	87

### Lista de Tabelas

Tabela 1 - Comparativo entre os métodos utilizados no tratamento de efluentes (vantagens e desvantagens).....	25
Tabela 2 - Lacunas bibliográficas de síntese dos biocarvões. ....	36
Tabela 3 - Tamanho médio das cavidades presentes nas partículas obtidas em atmosfera limitada de O <sub>2</sub> . ....	64
Tabela 4 - Tamanho médio das cavidades presentes nas partículas obtidas em reator de pirólise N <sub>2</sub> . ....	64
Tabela 5 - Índice de cristalinidade (IC) para as amostras (ECS, BCM 1, BCM 2, BCM 3 BCM 4, BCM 5 e BCM 6) para os BCs da mufla. ....	71
Tabela 6 - Índice de cristalinidade (IC) para as amostras (ECS, BCP 1, BCP 2, BCP 3 BCP 4, BCP 5 e BCP 6) para os BCs do reator de pirólise. ....	72

### Lista de Equações

Equação 1 - Rendimento dos biocarvões.....	47
Equação 2 - Índice de cristalinidade (IC) .....	49
Equação 3 - Eficiência de remoção .....	50
Equação 4 - Quantidade do soluto adsorvida no equilíbrio.....	50
Equação 5 - Capacidade adsortiva no tempo (t).....	51

### Lista de Siglas e Abreviaturas

<b>AM</b>	Azul de Metileno
<b>ATR</b>	Acessório de Refletância Total Atenuada
<b>BC</b>	Biocarvão
<b>BCPs</b>	Biocarvões Obtidos em Pirólise
<b>BCMs</b>	Biocarvões Obtidos na Mufla
<b>BC1</b>	Biocarvão 350°C, 30 min
<b>BC2</b>	Biocarvão 350°C, 90 min
<b>BC3</b>	Biocarvão 500°C, 30 min
<b>BC4</b>	Biocarvão 500°C, 90 min
<b>BC5</b>	Biocarvão 700°C, 30 min
<b>BC6</b>	Biocarvão 700°C, 90 min
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>CA</b>	Carvão Ativado
<b>XRD</b>	Difração de Raios X
<b>ECS</b>	Endocarpo do Coco Seco
<b>EDS</b>	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
<b>FISPQ</b>	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
<b>IC</b>	Índice de Cristalinidade
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>PCZ</b>	pH no Ponto de Carga Zero
<b>RAMAN</b>	Espectroscopia Raman
<b>UNIDO</b>	United Nations Industrial Development Organization

## Sumário

<b>1.</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>18</b>
<b>2.</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>20</b>
2.1	Objetivo Geral .....	20
2.2	Objetivos específicos.....	20
<b>3.</b>	<b>Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>21</b>
<b>3.1</b>	<b>As indústrias e o descarte inadequado de corantes.....</b>	<b>21</b>
3.1.2	O corante azul de metileno e os impactos de seus efluentes .....	22
3.1.3	Métodos de tratamentos de efluentes .....	24
<b>3.2</b>	<b>Adsorção.....</b>	<b>26</b>
3.2.1	Fatores que influenciam a adsorção .....	26
<b>3.3</b>	<b>Biocarvão .....</b>	<b>28</b>
3.3.1	Características gerais de um biocarvão .....	28
3.3.2	Materiais utilizados para a produção de biocarvão .....	29
3.3.3	Métodos utilizados na produção de biocarvões.....	30
3.3.4	Parâmetros estruturais dos biocarvões .....	32
3.3.5	Biocarvões obtidos a partir do coco .....	33
3.3.6	Lacunas bibliográficas.....	34
3.3.7	A cultura do coco .....	38
3.3.7.1	Morfologia do Coco .....	38
3.3.7.2	Produção de Coco.....	38
3.3.7.3	Impactos ambientais .....	40
3.3.7.3	Aplicações tecnológicas dos resíduos e biocarvões do coco.....	41
3.3.8	Lignina .....	42
3.3.9	Celulose e Hemicelulose .....	43
<b>4.</b>	<b>Metodologia Experimental .....</b>	<b>46</b>
<b>4.1</b>	<b>Obtenção e preparação da matéria-prima.....</b>	<b>46</b>
<b>4.2</b>	<b>Síntese e caracterizações físico-químicas dos biocarvões .....</b>	<b>46</b>

4.2.1 Síntese dos biocarvões .....	46
4.2.2 Rendimento dos biocarvões .....	47
4.2.3 pH no ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) .....	47
4.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	48
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raios – X (EDS) .....	49
4.2.6 Difração de raios – X (DRX) .....	49
4.2.7 Espectroscopia Raman .....	49
4.2.8 Ensaios de triagem com o corante AM .....	50
4.2.9 Ensaios de adsorção com o corante AM pós-triagem .....	51
4.2.9.1 Efeito da dosagem do adsorvente .....	51
4.2.9.2 Efeito da concentração do adsorbato .....	51
4.2.9.3 Força iônica .....	52
4.2.9.4 Efeito do pH .....	52
<b>5. Resultados e discussão.....</b>	<b>52</b>
<b>5.1 Rendimentos dos biocarvões .....</b>	<b>52</b>
<b>5.2 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR .....</b>	<b>54</b>
<b>5.3 Espectroscopia Raman.....</b>	<b>57</b>
<b>5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de Raios X (EDS).....</b>	<b>60</b>
<b>5.5 Tamanho médio das cavidades nas partículas.....</b>	<b>63</b>
<b>5.5 Espectroscopia por energia dispersiva – EDS .....</b>	<b>65</b>
<b>5.6 Difração de Raios X (DRX) .....</b>	<b>69</b>
<b>5.7 pH no ponto de carga zero (PCZ) .....</b>	<b>72</b>
<b>5.8 Ensaios de adsorção com o corante azul de metileno.....</b>	<b>73</b>
5.8.1 Ensaios de triagem para a adsorção do Azul de Metileno.....	74

5.8.2 $\Delta\text{pH}$ ( $\text{pH}_i$ e $\text{pH}_f$ ) vs BCs .....	75
5.8.3 Quantidade máxima de adsorbato adsorvida em um tempo t.....	76
5.8.4 Testes de adsorção do corante AM pós-triagem .....	77
5.8.4.1 Eficiência de remoção e dosagem do adsorvente.....	78
5.8.4.2 Quantidade máxima de adsorbato adsorvida em um tempo t e a concentração do adsorvente.....	79
5.8.4.3 Efeito da concentração do AM.....	81
5.8.4.4 Quantidade máxima de adsorbato adsorvida em um tempo t e a concentração do adsorbato .....	82
5.8.4.5 Efeito da força iônica na adsorção do AM.....	83
5.8.4.6 Efeito da força iônica na capacidade adsortiva do AM.....	84
5.8.4.7 Efeito do pH na adsorção do AM.....	85
<b>6. Conclusões .....</b>	<b>88</b>
<b>Referências .....</b>	<b>89</b>

## 1. Introdução

Nos últimos anos, o aumento da demanda por bens e tecnologias impulsionou o crescimento das indústrias e causou mudanças nos padrões de consumo e preferências dos consumidores (TIMÓTEO, 2021).

Em 2019, o mercado têxtil foi avaliado em 965 bilhões de dólares (Grand View Research, 2020) e com projeções a atingir 1.207 bilhões em 2025 (Zion Market Reaserch, 2019). O Brasil apresenta um histórico de mais de 200 anos de atividades relacionadas ao setor têxtil, é atualmente o 10º no ranking mundial, sendo este setor, o segundo maior gerador de empregos do país (GOMES, 2020).

Em 2020, o Ceará se destacou como o segundo estado do Nordeste com maior produção, totalizando US\$ 54,5 milhões em exportações e representando 6,8% das exportações do Brasil (ETENE, 2022).

O despejo de rejeitos provenientes de fontes industriais é frequentemente direcionado para corpos hídricos (LEHMANN, et al., 2018). O problema reside na composição química desses efluentes, que contêm corantes cada vez mais resistentes à biodegradação ao longo do tempo (WANG, 2022).

Os corantes são compostos orgânicos ou inorgânicos que possuem grupos cromóforos e são classificados em catiônicos, aniônicos e não iônicos, sendo este último insolúvel em água (BEATRIZ; CRUZ, 2022). O corante azul de metileno (AM) é amplamente utilizado no mundo, especialmente na indústria têxtil, devido à sua versatilidade (OLÍMPIO, et al., 2022).

Assim, além de ser possivelmente uma ameaça a fauna do ecossistema aquático, em doses altas pode induzir a uma toxicidade fatal em humanos (OLADOYE et al., 2022). Logo, é altamente imperativo eliminar o corante azul de metileno das águas residuais.

O tratamento de efluentes abrange uma variedade de métodos, incluindo sedimentação, centrifugação, filtração, troca iônica, adsorção e eletrocoagulação, com a adsorção emergindo como uma técnica altamente promissora devido ao baixo custo operacional e facilidade de aplicação (FERNANDES, 2022).

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado na remoção tanto de metais como de componentes orgânicos (THAIS et al., 2021). No entanto, existem algumas desvantagens, como o alto custo, baixa eficiência de remoção com certos tipos de corantes e pouca regeneração do material absorvente (BRITO, 2022). Diante disso, há uma grande procura por materiais alternativos, abundantes e de baixo custo, que possam substituí-lo (OLIVEIRA et al., 2019).

Biocarvões (BCs) derivados de resíduos agroindustriais são enfatizados em estudos de adsorção devido à sua abundância, baixo custo operacional e potencial de reutilização de subprodutos (BRONDANI; LEONARDO, 2022).

Entre esses resíduos, o coco se destaca, sendo o Brasil atualmente o 5º maior produtor do fruto, com 188.113 hectares de área plantada (FAOSTAT, 2021; DAIANE, 2022). O estado do Ceará lidera a produção de coco no país, alcançando 386.112 toneladas em 2021, com Paraipaba sendo a cidade de maior produção na região (IBGE, 2021).

O BC é comumente sintetizado por diversos processos, como pirólise (lenta ou rápida), torrefação, gaseificação e carbonização flash/hidrotérmica (VIJAYARAGHAVAN et al., 2021). Rico em carbono, é produzido a partir de biomassas sob condições limitadas ou sem O<sub>2</sub> (MULABAGAL, et al., 2020).

A utilização da atmosfera inerte na pirólise oferece vantagens, como aumento do rendimento da reação e poros com tamanhos médios significativos, resultando em maior área superficial (VINÍCIUS, 2021; HASSAN et al., 2020).

O método convencional de obtenção desses BCs geralmente envolve reatores pirolíticos que simulam uma atmosfera inerte (KONNEH, et al., 2016). No entanto, essa síntese apresenta desvantagens, como o encarecimento do processo devido aos custos com o gás inerte (geralmente N<sub>2</sub>) e equipamentos para seu controle de fluxo (CHEN et al., 2019).

Há uma escassez na literatura de pesquisas que abordem os tratamentos térmicos para a obtenção de BCs do endocarpo do coco seco por meio de uma rota de síntese diferente da convencional.

Não há um número significativo de trabalhos que abordem um estudo mais aprofundado sobre a conversão térmica em atmosfera com quantidade limitada de O<sub>2</sub> (FATIH et al., 2022). É necessário estudar e comparar a eficácia de outros meios de conversão térmica para propor um método simples, de fácil automação e que não exija controle de atmosfera, a fim de produzir materiais promissores para o tratamento de efluentes contendo corantes.

Este estudo teve como objetivo avaliar diferentes tratamentos térmicos para produzir BCs a partir do endocarpo do coco seco, analisando o material obtido em atmosferas distintas (com teor limitado de oxigênio e atmosfera inerte).

Concentrou-se na investigação das propriedades químicas e estruturais dos biocarvões obtidos, verificando sua viabilidade como potencial bioissorvente para o tratamento de contaminantes emergentes.

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar as propriedades químicas e estruturais de biocarvões do endocarpo do coco seco obtidos por diferentes rotas sintéticas para potencial utilização como adsorventes.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar biocarvões usando como matéria-prima o endocarpo do coco seco sob os seguintes parâmetros reacionais: ar atmosférico limitando o teor de O<sub>2</sub> e atmosfera inerte – N<sub>2</sub>, em diferentes temperaturas e tempos reacionais;
- Caracterizar esses biocarvões quanto às suas propriedades químicas, estruturais e morfológicas;
- Otimizar as condições reacionais de obtenção dos biocarvões pelas diferentes rotas sintéticas.
- Avaliar a performance adsortiva destes biocarvões por meio de ensaios direcionados aos parâmetros de rotina, tais como: concentração do adsorvente, concentração do adsorbato, pH e força iônica.

### **3. Revisão Bibliográfica**

#### **3.1 As indústrias e o descarte inadequado de corantes**

A industrialização teve nas últimas décadas um papel muito importante nos avanços tecnológicos e no crescimento populacional colaborando diretamente para um aumento significativo no consumo de produtos, assim como em uma maior geração de resíduos de naturezas diversificadas (TIMÓTEO, 2021).

Dentre os diversos setores das indústrias com um maior crescimento nos últimos anos destaca-se o setor têxtil. Em 2019, o mercado têxtil foi avaliado em 965 bilhões de dólares (Grand View Research, 2020) e com projeções a atingir 1.207 bilhões em 2025 (Zion Market Research, 2019). A China lidera o ranking de acordo com os últimos dados de produção mundial de 2020 segundo a UNIDO (United Nations Industrial Development Organization), com valores superiores a US\$ 455 bilhões, cerca de 10 vezes o valor dos EUA segundo colocado no ranking (ETENE, 2022).

O Brasil apresenta um histórico de mais de 200 anos de atividades relacionadas ao setor têxtil, sendo atualmente o 10º no ranking mundial, sendo este setor, o segundo maior gerador de empregos do país, com cerca de 32 mil empresas distribuídas em todo o território nacional, tendo sua força de trabalho concentrada na região Sudeste e com destaque aos estados de São Paulo, Santa Catarina e Bahia, sendo que a Bahia foi o maior produtor em 2020 no Nordeste (GOMES, 2020).

O Ceará vem ganhando destaque junto aos estados do Nordeste que mais produziram no ano de 2020, sendo o 2º no ranking com US\$ 54,5 milhões, contribuindo com 6,8% de participação nas exportações do Brasil, tendo em sua região uma das grandes empresas do ramo, como a Vicunha, a maior indústria têxtil da América Latina (ETENE, 2022).

No entanto, essa alta prospecção dos números de produção do setor têxtil não deixa isento os maiores produtores do ramo aos impactos ambientais causados para obter números favoráveis às suas economias. A China é o maior poluidor da área, gerando 53% da poluição têxtil global. Estima-se que dois terços dos rios e lagos chineses estejam poluídos por cerca de 9 bilhões de litros de efluentes têxteis contaminados (LEHMANN, et al., 2018).

O agravante está justamente na natureza química desses efluentes contendo corantes, pois suas moléculas apresentam baixa capacidade de biodegradação, se espalham facilmente a nível molecular, podendo causar muitas doenças como câncer, anemia, problemas respiratórios e etc (WANG, 2022).

Os corantes são produzidos por compostos orgânicos ou inorgânicos e relacionam-se aos grupos cromóforos. Dividem-se em catiônicos, aniônicos e não aniônicos, este não solúvel em água (BEATRIZ; CRUZ, 2022).

Os corantes catiônicos contêm em sua estrutura funções básicas, geralmente aminas. Podem ser entendidos como bases orgânicas que se ionizam quando presentes em água formando cátions, exemplos destes são a Rodamina B, Verde de Malaquita e o Azul de Metileno (BERRADI et al., 2019).

Corantes aniônicos, contêm em sua estrutura funções ácidas, sendo  $-SO_3H$  e  $-COOH$ , as mais comuns. O uso desses corantes corresponde a cerca de 30 a 40% do uso total de corantes. Geralmente aplicados em pHs ácidos, os corantes ácidos são utilizados em fibras hidrofílicas como o nylon, o algodão e a lã (BENKHAYA, et al., 2021).

Já os corantes não aniônicos, apesar de insolúveis em água se tornam solúveis em água quente e em meio muito alcalino ou, como é conhecido, em cuba. A aplicação nos tecidos é desencadeada por reações de redução e oxidação (BERRADI et al., 2019).

Em geral, os corantes são sintetizados para resistir ao ataque aeróbio, à degradação por luz solar, à água e ao sabão; o que significa dizer que são resistentes à completa degradação no meio ambiente. Dentre as várias classes de corantes existentes, destaca-se a dos corantes azo, os quais são responsáveis, atualmente, por mais de 50% da produção total de corantes no mundo (BRUSCHWEILER; MERLOT, 2017).

No “banho de cor”, como é chamado o processo de tingimento dos tecidos, são utilizadas concentrações variáveis de corantes, cuja quantidade depende da qualidade da fibra em assimilar a cor. Dado isso, entra o papel dos aditivos e fixadores no acabamento da matéria, o que acaba somando-se à resistência de suas moléculas em se degradar (PEIXOTO, et al., 2013).

São esses processos de assimilação ao substrato que caracterizam um corante, o mesmo ou se dissolve ou tem sua estrutura cristalina destruída e é mantido no substrato por meio de adsorção, solvatação, ligação iônica ou covalente dando origem a perfis diversos de toxicidade (UDAY; BANDYOPADHAYAY; BHUNIA, 2016).

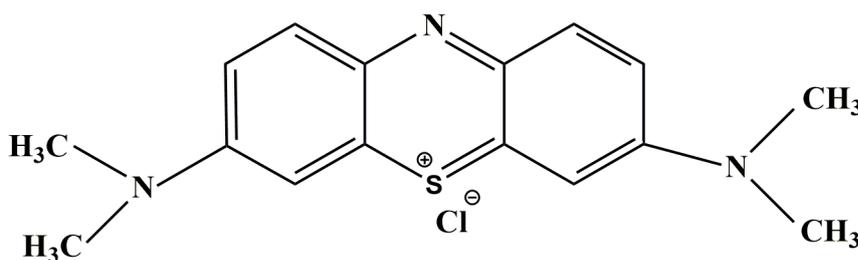
### 3.1.2 O corante azul de metileno e os impactos de seus efluentes

O corante azul de metileno (AM) está dentre os corantes mais utilizados no mundo devido à sua grande aplicabilidade, principalmente nos setores têxteis. É um corante aromático heterocíclico do tipo catiônico ou básico de número de classificação CI 52015, de alta solubilidade em água. É relativamente tóxico e assim como os demais corantes, o tempo de

exposição e sua concentração no meio podem gerar consequências desastrosas para a vida humana, animal e vegetal (OLÍMPIO, et al., 2022).

Sua fórmula química é  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  de massa molar  $319,8 \text{ g mol}^{-1}$  e sua forma hidratada é  $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$  de massa molar  $373,9 \text{ g mol}^{-1}$ . A representação estrutural do composto segue na **Figura 1**.

Figura 1– Estrutura do azul de metileno.



Fonte: O autor

De acordo com Delma (2022), o corante azul de metileno apresenta um caráter hidrofílico, entretanto, quando metilado apresenta caráter hidrofóbico, devido às reações que ocorrem entre o corante e este agrupamento formando agregados que alteram a eficiência da fotossensibilização. Assim, além de ser possivelmente uma ameaça a fauna do ecossistema aquático, em doses altas pode induzir a uma toxicidade fatal em humanos (DELMA, 2022; OLADOYE et al., 2022).

A água usada nos processos industriais têxteis e até mesmo na lavagem doméstica geram um efluente contaminado que ao entrar em contato com os corpos hídricos causam um desequilíbrio na biota aquática como citado por Ramos (2020). Estes despejos sem nenhum tratamento prévio que vise diminuir a concentração do corante antes do descarte ocasiona uma diminuição na concentração de oxigênio dissolvido e modificam as propriedades e características dos cursos de água comprometendo a vida de seres aquáticos devido a competição de oxigênio (RAMOS, 2020; VON SPERLING, 2014).

Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações no meio aquático, causando toxidade aguda e crônica nos ecossistemas. Alguns destes corantes são carcinogênicos e/ou mutagênicos, por conter compostos como fenóis, benzeno, tolueno e outros hidrocarbonetos (FERRARI, 2010, p.7).

Conforme indica a ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) da Labsynth (2017), o corante Azul de metileno (FIESPQ nº 102) apresenta ecotoxicidade, efeitos

biológicos: toxicidade nos peixes, podendo gerar óxido de enxofre e óxido nítrico em temperaturas mais elevadas, além de danos mais nocivos à saúde humana, já mencionados anteriormente.

As resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), CONAMA nº 357/2005 e CONAMA nº430/2011, são as vigentes no Brasil, que dispõem sobre a classificação dos corpos d'água e as diretrizes ambientais para o seu enquadramento e, ainda, estabelecem os padrões de lançamento de efluentes. Essa regulamentação se dá principalmente pela capacidade desses dejetos contendo corantes reagirem com substratos diversos formando novos reagentes (BRASIL, 2022).

### 3.1.3 Métodos de tratamentos de efluentes

O tratamento de efluentes pode ser definido como uma série de processos físicos, químicos e biológicos que visam a remoção de poluentes e assim atender a legislação (FERNANDES, 2022). Os métodos utilizados no tratamento de efluentes estão diretamente ligados ao tipo de resíduo tratado, podendo ser destacados como mais utilizados os métodos físicos, em que há a separação de fases, como sedimentação, centrifugação e filtração. E também métodos por troca iônica, adsorção ou coagulação (CRESPILHO, 2004).

Segundo Afolalu (2022), as tecnologias envolvidas no tratamento de águas residuais podem ser categorizadas em quatro técnicas fundamentais: tratamento preliminar (métodos mecânicos), tratamento primário (métodos físicos), tratamento secundário (métodos biológicos) e tratamento terciário (métodos químicos). Ambas são aplicadas conforme a natureza do poluente (AFOLALU, 2022).

O tratamento preliminar (métodos mecânicos), visa eliminar partículas granulares com diâmetro de tamanho maior que 0,1 mm, óleos e gorduras, por meio de uma série de tanques, telas e bombas que são capazes de reter partículas maiores (YENKIE et al., 2019).

Os métodos físicos denominados tratamentos primários envolvem todos os fenômenos que ocorrem naturalmente, como gravidade, forças de van der Waals, e atração elétrica para tratamento de águas residuais (KWEINOR et al., 2019). Os métodos de tratamento biológico, também conhecidos como tratamento secundário, têm como objetivo transformar a matéria orgânica dissolvida nas águas residuais em substâncias floculantes ou sólidos orgânicos e inorgânicos estáveis (AFOLALU et al., 2021).

O tratamento biológico é subdividido em dois tipos principais: aeróbico e anaeróbico. No tratamento aeróbico, as atividades biológicas ocorrem na presença de oxigênio, promovendo

a decomposição da matéria orgânica e a conversão dos poluentes em compostos mais estáveis (HUSSAIN et al., 2019). Por outro lado, no tratamento anaeróbico, as atividades biológicas ocorrem na ausência de oxigênio, resultando na decomposição da matéria orgânica sem a presença de ar (SATHYA et al., 2022).

Os métodos de tratamento químico ou tratamento terciário são um aspecto essencial do tratamento de águas perigosamente desagradáveis. Esses métodos usam várias reações químicas para melhorar a qualidade da água. qualidade e incluem processos como desinfecção, neutralização e coagulação (MAREDDY, 2017).

Cada processo de remoção de resíduos de fluidos residuais possui vantagens e desvantagens e a maior limitação dentre os métodos se deve ao alto custo envolvido, elevado custo energético e a geração de resíduos que demandam tratamentos secundários (SIMÕES, 2022).

Tabela 1 - Comparativo entre os métodos utilizados no tratamento de efluentes (vantagens e desvantagens)

Método	Exemplos	Vantagens	Desvantagens	Referência
Químico	Desinfecção, neutralização e coagulação	Apresenta rápida remoção/degradação dos poluentes.	Geração de resíduos secundários como lodo, elevado gasto energético e alto custo operacional.	(KASINATHAN et al., 2016; XIE et al., 2018)
Físico	Sedimentação, aeração e Filtração.	Remoção de resíduos maiores dos poluentes, visa proteger as tubulações e equipamentos dos processos seguintes.	As membranas de separação é uma das formas mais utilizadas no processo, apresenta uma vida útil curta.	(MATSUDA, 2018; SINGH et al, 2018)
Biológico	Lodo ativado, lagoas de oxidação e etc.	Os poluentes são degradados na presença de Micro-organismos e ar.	Produz grandes quantidades de lodo e apresentam baixa eficiência frente a alguns corantes sintéticos.	(ANTUNES et al., 2018; AZBAR et al., 2019; PEIXOTO et al., 2018)

Fonte: Próprio Autor

A ciência nos últimos anos, tem dado ênfase a técnicas e tecnologias que visam remediar tais efluentes contaminados por corantes, a fim de estabelecer parâmetros aceitáveis mediante a rigidez das regras ambientais. Dentre as principais técnicas já empregadas descritas na literatura estão: adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica, biodegradação e outros. Destacando aqui a adsorção como a técnica em estudo deste trabalho,

por apresentar-se superior as demais por diversos motivos como custo benefício, fácil aplicabilidade e baixo impacto ambiental.

### 3.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (ALEJANDRA, 2005). Ocorre geralmente quando um sólido adsorvente é colocado em contato com a espécie a ser adsorvida, o adsorbato. As forças entre as ligações envolvidas caracterizam a natureza do processo, podendo ser este do tipo físico (fisissorção) ou químico (quimissorção). No entanto, essa diferenciação em análises pode não ser bastante clara, pois ambos podem acontecer simultaneamente.

Na fisissorção, as interações que se têm entre o adsorvente e o adsorbato são do tipo Van der Waals, que são interações fracas, sendo um processo reversível. Já na quimissorção, existe um forte grau de interação entre as moléculas, onde o adsorbato geralmente sofre uma mudança química (ADAMSON, 1997). A quimissorção é caracterizada por energias de interação entre a superfície e o adsorbato, energias comparáveis às forças de ligações químicas (dezenas de kcal/mol), conseqüentemente, a quimissorção é mais forte e mais estável a altas temperaturas do que a adsorção física (KUYUCAK, 1988).

#### 3.2.1 Fatores que influenciam a adsorção

A eficiência do processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente e do adsorbato. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material (FERREIRA, 2014). Por outro lado, a natureza do adsorbato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade (MARQUES, 2020).

Algumas condições importantes devem ser avaliadas na realização de estudos a respeito de materiais adsorventes, tais quais: dosagem do adsorvente, concentração inicial do adsorbato, pH, força iônica, tempo de contato com o adsorbato e temperatura (CAROLINE, 2022). O entendimento destes parâmetros é que irá justificar a viabilização do processo em larga escala (FERNANDES, 2020).

A concentração inicial do adsorbato revela como se comporta a saturação dos sítios ativos do biossorvente, serve como um indicativo avaliando a variação da capacidade adsortiva do biossorvente em função de diferentes concentrações de contaminante (AMALINA, 2022).

A variação do pH leva à uma variação do grau de ionização da molécula do adsorbato e da superfície do adsorvente (YAASHIKAA, 2019), grupos presentes na superfície de certos biossorventes, como hidroxila, carboxilato, etc muda com o aumento do pH (KUMAR, 2018).

A temperatura é um indicador importante que ajuda na compreensão da natureza (endotérmica ou exotérmica) do processo adsortivo, utilizando-se de parâmetros termodinâmicos, como variação da energia livre de Gibbs, variação de entropia e de entalpia do processo de adsorção (SINGH, 2022).

A força iônica, que está relacionada à concentração total de eletrólitos, influencia a atividade dos íons em solução (PIERANGELI et al., 2001). A composição iônica e estrutural do adsorvente, a eficiência do processo adsortivo pode ou não ser prejudicada pela presença de aditivos iônicos em efluentes, como é o caso de alguns tipos de efluentes oriundos da indústria têxtil (FERNANDES, 2019). A concentração de sais influencia diretamente na força iônica, podendo haver competição de cargas durante o processo de adsorção, resultando em uma redução na capacidade de adsortiva (PORMAZAR; DALVAND, 2020).

Dentre os materiais mais utilizados para a remoção de corantes está o carvão ativado, devido às suas estruturas e características físico-químicas, que fazem com que o mesmo apresente um bom desempenho no processo de adsorção (MANIKANDAN et al., 2018). Tal grau de eficiência é atribuído principalmente por fatores como: estrutura dos poros, conferindo ao material uma maior área superficial, além de tamanhos apropriados dos mesmos e uma maior facilidade para modificações químicas, quando se busca melhoria nas propriedades do material (TANG et al., 2019).

Existem algumas desvantagens do carvão ativado como alto custo, baixa eficiência de remoção com certos tipos de corantes e pouca regeneração do material adsorvente (BRITO, 2022), uma vez que durante o processo de adsorção ocorre o compartilhamento de elétrons entre a superfície do adsorvente e a molécula adsorvida formando uma única camada sobre a superfície do adsorvente e sendo praticamente irreversível e dificilmente o adsorvente poderá ser reutilizado fazendo com que sua aplicação necessite de rápida reposição, elevando os custos quantitativos ao longo de todo o processo (NASCIMENTO et al., 2020).

Diante disso, há uma grande procura por materiais alternativos abundantes e de baixo custo que possam substituí-lo (OLIVEIRA et al., 2019). Visando diminuir essa dependência em torno do carvão é que surgiram novos materiais tais como: argilominerais, zeólitas, sílica em

gel, quitosana, casca de laranja, casca de arroz, bagaço da cana, serragem de madeira, resíduos agroindustriais dentre outros (PACHECO, 2019).

Biocarvões que derivam de resíduos agroindustriais tem chamado bastante atenção nas pesquisas com adsorção, tanto pela abundância de resíduos quanto pela diversidade química que os materiais podem apresentar.

### **3.3 Biocarvão**

Uma solução apresentada como forma de superar as limitações atual do emprego do carvão ativado convencional no tratamento de efluentes contaminados por corantes tem sido a exploração do carvão oriundo de fontes naturais, conhecido como biocarvão (biochar, BC) (SAHU, 2020).

Estudos recentes envolvendo o uso de BC reforçam a sua versatilidade, assim como a valorização de técnicas alternativas, que buscam através do emprego do mesmo, diminuir a alta dependência de alguns materiais hoje disponíveis no mercado, assim como também contribuir de maneira significativa para a diminuição de impactos ambientais causados ao meio ambiente.

A substituição do cimento por BC na construção civil é hoje uma dessas alternativas apresentadas como forma de melhoria de questões ambientais pertinentes, tais como, o melhoramento da argamassa. Dependendo da matéria-prima e das condições de preparação, 60 – 90% do carbono da biomassa original (matéria-prima) pode ser sequestrada em BC, levando a uma redução líquida nas emissões de gases de efeito estufa em 530-570 kg de equivalente CO<sub>2</sub> (ROBERTS et al., 2009).

Outra importante aplicação do BC está no melhoramento do solo afetados por estresse abiótico (RIZWAN, et al., 2016), o BC enriquecido após a adsorção de nutrientes pode ser usado como fertilizante de liberação lenta para aumentar a fertilidade do solo, melhorando a tolerância das plantas ao estresse salino (KONNEH, et al., 2021).

#### **3.3.1 Características gerais de um biocarvão**

O BC é um material rico em carbono produzido como resultado da pirólise tendo como matéria-prima biomassas sob condições limitadas ou sem oxigênio (MULABAGAL, et al., 2020). O carvão resultante da pirólise é poroso como resultado da perda de voláteis, o que confere ao produto final características promissoras para o emprego da adsorção (KONNEH, et al., 2016).

Alguns trabalhos apontam o emprego da técnica utilizando BC como uma excelente alternativa no que se refere ao sequestro de carbono na atmosfera (LEHMANN, 2007; SOUZA, 2021). O alto teor de C orgânico presente no BC confere a este um grande potencial para servir como condicionador de solo (AHMAD et al., 2014).

Outro atributo significativo do BC reside em sua habilidade de ampliar a retenção hídrica do solo, que decorre de seu elevado teor de carbono orgânico (LI et al., 2020). Além disso, os BCs têm se destacado no emprego da técnica de adsorção; a presença de grupos funcionais distintos confere ao material propriedades adsorventes promissoras quando se trata da remoção de contaminantes e poluentes em solos e na água (SOUZA, 2021).

As propriedades físicas e químicas do BC, como porosidade, área de superfície e função de superfície, são influenciadas pelo tipo de matéria-prima da biomassa (LONAPPAN et al., 2018). De maneira geral, as matérias-primas com alto teor de lignina são propícias à pirólise para a geração de BC com alto teor fixo de carbono, área superficial e estrutura aromática fina (JIANG et al., 2020).

### 3.3.2 Materiais utilizados para a produção de biocarvão

Os BCs são obtidos a partir de biomassas, que constituem a principal matéria-prima e podem ser lignocelulósico ou não lignocelulósico (OLUGBENGA et al., 2020). A biomassa vegetal é responsável por metade da biomassa lignocelulósica total, e a produção anual de plantas terrestres em todo o mundo são cerca de  $1,7-2,0 \times 10^{11}$  toneladas (Li et al., 2019). Portanto, tem sido a fonte de biomassa mais utilizada.

Resíduos de biomassa apropriados para a produção de BCs incluem resíduos de colheita de agricultura, silvicultura, resíduos sólidos urbanos, alimentos, adubos (VARJANI; KUMAR, 2019), resíduos de culturas e florestas, lodo de esgotos e etc (CAVALI et al., 2023). A transformação termoquímica da biomassa produz o biochar assim como outros componentes: bio-óleo, metano, CO<sub>2</sub>, hidrogênio, etc (YAASHIKAA et al., 2019).

Alguns BCs sintetizados a partir da folha de bordo (CHOI et al., 2020), lodo de curtume e wakame (ZHAI et al., 2020) foram relatados em literaturas como potenciais adsorventes para o tratamento de sistemas aquosos contaminados por corantes aniônicos.

A utilização da biomassa lignocelulósica tem ganhado atenção devido às suas propriedades renováveis, disponibilidade e custo. As principais fontes de biomassa lignocelulósica são provenientes da agricultura e da floresta (DANESH et al., 2023). Devido à sua origem natural, produção generalizada em todo o mundo, baixa pegada de carbono e

propriedades únicas de seus constituintes primários, as fontes lignocelulósicas podem ser vitais (BUSSEMAKER et al., 2018).

Biomassa rica em celulose é benéfica para a formação de BC (SIEBEN et al., 2016). Além disso, o alto teor de cinzas nas matérias-primas impede a formação de carbono aromático policíclico, o que leva a uma diminuição da estabilidade do BC. O alto teor de minerais também leva a um pH alto e com pouca porosidade do BC, pois as cinzas no BC podem bloquear o acesso aos micros poros (WANG & WANG, 2019).

A porosidade do BC é um parâmetro importante e muito destacado na discussão dos processos adsorptivos. A superfície porosa no BC é formada durante o processo de pirólise, quando há um aumento na perda de água durante o processo de desidratação (YAASHIKAA et al., 2020). A pirólise em uma atmosfera de baixa concentração de oxigênio é um método potencial para dar origem a um BC com porosidade média (FEN et al., 2020).

A preferência pela utilização de materiais de base biológica se estende além do custo baixo da matéria-prima, biodegradabilidade, abundância e características de não toxicidade (CRINI; LICHTFOUSE, 2018). Propriedades únicas do BC, como grande área superficial, alta porosidade, diferentes grupos funcionais, alta capacidade de troca catiônica e estabilidade, o tornam adequado para várias aplicações (HEMAVATHY et al., 2020).

### 3.3.3 Métodos utilizados na produção de biocarvões

O BC é geralmente sintetizado através de vários processos, incluindo pirólise (lenta ou rápida), torrefação, gaseificação e carbonização flash/hidrotérmica (VIJAYARAGHAVAN et al., 2021). A matéria-prima da biomassa e vários parâmetros do processo de síntese têm influências importantes nas propriedades físico-químicas do BC, e assim determinam diretamente seu uso (Ma et al., 2017).

O desenvolvimento de um BC puro por meio da pirólise pode se dar por metodologias diversas, o processo pirólítico se classifica conforme os parâmetros de execução adotados (temperatura e taxa de aquecimento) caracterizando assim a pirólise lenta, pirólise rápida, pirólise flash, pirólise a vácuo e hidropirólise (LI et al., 2013).

Na pirólise lenta, uma temperatura na faixa de 300 °C a 500 °C é mantida com baixa taxa de aquecimento (0,01–2 °C/s) (WU et al., 2021), a pirólise intermediária é realizada na faixa de temperatura de 400 a 500 °C com uma taxa de aquecimento de 1-1000 °C/s (ZANG et al., 2020). Na pirólise rápida, a faixa de temperatura de 500 a 1000 °C é mantida com uma taxa de aquecimento de mais de 2 °C/s, no entanto, a pirólise flash de biomassa ocorre em alta

temperatura (900-1300 °C) com taxas de aquecimento rápidas (>1000 °C/s) (HERATH et al., 2021).

Os BCs produzidos sob os diferentes parâmetros de pirólise apresentam uma área superficial característica e a partir daí são aplicados em processos adsorptivos distintos, Zang et al (2018) em sua pesquisa com pecíolo de tabaco sintetizou um BC para remover Cr (VI) com área superficial em torno de 0.42 – 7.51 (m<sup>2</sup>/g) na faixa de temperatura de 300 – 700 °C (ZANG et al., 2018).

A natureza química da biomassa também é um fator que está diretamente ligado com a área superficial obtida no processo de pirólise. Plantas usadas em biorremediação que tiveram seu tratamento térmico sob a faixa de aquecimento de 350 – 750 °C originaram um BC cuja área superficial fora medida entre 1.55 – 273.8 (m<sup>2</sup>/g) bastante eficaz na remoção de tetraciclina (DU et al, 2019).

Em alguns casos técnicas de ativação e modificação da matéria-prima são aplicadas no tratamento prévio da biomassa como forma de melhorar as propriedades físico-químicas do BC (YAN et al., 2020). Processos de lavagens ácidas e básicas são comumente empregados auxiliando no pré-tratamento químico, visando remoção de certas impurezas e no preparo da superfície do material (YUAN et al., 2021).

Modificar a matéria-prima com a impregnação de metais para dar origem a BCs magnéticos é outra forma bastante discutida em literaturas, principalmente em pesquisas que tratam efluentes contaminados por metais pesados. De acordo com Guangquan (2018), a modificação com óxido de manganês no BC da palha de arroz aumenta a adsorção de íons Pb (II) em meio aquoso (GUANGQUAN, 2018). A eficiência de remoção de Cd (II) também é potencializada ao sintetizar o BC magnético da palha de arroz pelo método de co-precipitação de sais ferrosos e férricos (TAN et al., 2017).

Os parâmetros do processo de produção (temperatura, tempo do processo, taxa de aquecimento e pressão) do BC têm um impacto importante no seu rendimento, propriedades (amorfo ou poroso) e qualidade (forma, tamanho e composição química) (LI et al., 2020).

De acordo com Akatar et al (2021), os BCs sintetizados a partir de biomassas (casca de arroz, serragem e resíduos orgânicos municipal) compostas em grande maioria por lignina e celulose tem um maior rendimento quando submetidos a uma temperatura de síntese de 300 °C, cerca de 63,33 – 73,50%, de maneira contraria a 700 °C o rendimento diminui significativamente (30 – 32,95%) (AKATAR et al., 2021).

Resultados semelhantes são descritos por Pires (2018), na produção de BC a partir de palha de cana-de-açúcar, sob condições de temperatura de 400 °C, taxa de aquecimento de 10

°C/min e tempo de 3 horas obteve  $64,77 \pm 1,17$  % de carbono fixo e  $25,12 \pm 0,41$  % de rendimento (PIRES, 2018). Lazzari (2018), utilizou aparas de madeira (*Eucalyptus*) como matéria-prima e condições de 800 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/min, tempo de 1 hora e fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>) de 150 L/min e obteve 13,7% de carbono fixo e 43,26% de rendimento (LAZZARI, 2018).

O rendimento, as propriedades físico-químicas e a qualidade do BC são determinadas pela composição das matérias-primas da biomassa e do processo sob a plataforma de conversão termoquímica (LI et al., 2020). O uso da atmosfera inerte na reação de pirólise traz benefícios, como o aumento do rendimento da reação para valores superiores a 40%, o fluxo de atmosfera inerte impede a presença do gás oxigênio (O<sub>2</sub>), o que por consequência limita as reações de oxidação da matéria orgânica (VINÍCIUS, 2021).

No entanto a síntese que ocorre em reatores traz consigo desvantagens, como o encarecimento do processo por conta dos custos com o gás inerte (na maioria das vezes N<sub>2</sub>) e equipamentos para ligar seu fluxo (CHEN et al., 2019).

### 3.3.4 Parâmetros estruturais dos biocarvões

A qualidade e as propriedades do BC obtido pela conversão termoquímica podem ser impactadas por várias condições operacionais. Esses fatores incluem a temperatura, o tipo de matéria-prima, a atmosfera, o tamanho de partícula da matéria-prima, o tempo de residência, a taxa de aquecimento (MA et al., 2017).

O tipo de matéria-prima desempenha um papel crucial na determinação das propriedades e qualidade do BC. Matérias-primas ricas em lignina, como a madeira, tendem a resultar em BC com maior concentração de carbono e menor teor de cinzas. Por outro lado, matérias-primas com elevado teor de celulose, como resíduos agrícolas, geralmente originam BC com menor percentual de carbono e maior teor de cinzas (ADENIYI et al., 2023).

O tamanho das partículas da matéria-prima desempenha um papel crucial na produção e qualidade do BC. Partículas menores geralmente contribuem para uma maior produção de BC devido à ampliada área de superfície, embora esse efeito possa estar associado a um aumento na formação de produtos indesejáveis, como alcatrão (QURESHI et al., 2021).

Adicionalmente, partículas menores podem resultar em BC com maior porosidade, uma característica desejável em certas aplicações (LIU et al., 2017). Os principais fatores que favorecem a aplicação do BC em processos de tratamento de efluentes, como a adsorção, são

sua alta área superficial, melhor porosidade e sítios ativos disponíveis, resultantes da pirólise (CHENG et al., 2021).

Mudanças morfológicas substanciais na superfície do BC após o tratamento térmico são algo bastante promissor quando se busca sintetizar um adsorvente, pois é um requisito fundamental para a adsorção (SUBRATTI et al., 2021). O tipo de biomassa utilizada no processo de síntese influencia a natureza morfológica do BC; a biomassa lenhosa geralmente apresenta morfologia porosa (CARRIER et al., 2017).

A pirólise da madeira de pinho a 600 °C produz um BC com as características desejadas como alta aromatização, alta hidrofobicidade e alto grau de carbonização (LIU et al., 2018). Resultados similares foram observados por Aninda et al. (2022), onde as temperaturas de pirólise mais altas (500 – 600 °C) fizeram surgir nos BCs de coco uma maior densidade de poros superficiais com tamanhos médios entre 3 e 10 µm (ANINDA et al., 2022).

BCs produzidos por meio de temperaturas mais altas exibem, no final do processo, uma área superficial mais alta em comparação com BCs pirolisados por temperaturas menores, e estes acabam sendo mais eficazes no tratamento de questões ambientais (GAO et al., 2013). As estruturas porosas dos BCs fornecem habitats de habitação para microrganismos do solo como actinomicetos, fungos e algas. As biotas do solo, como os animais do solo (protozoários, nematóides, minhocas, ácaros, etc.), encontram alimento nesses microrganismos (BRIONES, 2014).

### 3.3.5 Biocarvões obtidos a partir do coco

O BC proveniente da casca do coco tem sido amplamente utilizado na remediação de efluentes, devido às características superficiais (ou seja, área de superfície BET (SBET), volume de poros (Vp), diâmetro de poros (dp), grupo funcional de superfície) da casca do coco que dão origem a um BC com um bom potencial adsortivo (AJIEN, et al., 2022).

O potencial adsortivo do BC da casca do coco na adsorção do corante azul de metileno é relatada por Nuryana et al (2020), que em sua pesquisa constatou a eficácia do mesmo na remoção do corante (cerca de 0,6875 mg. g<sup>-1</sup>) apresentando uma eficiência de remoção de 55 % (NURYANA et al., 2020). No setor industrial a potencialidade do BC do coco é explorada na obtenção do biodiesel (BEHERA et al., 2020) e deionização capacitiva (ADORNA, et al., 2020).

De acordo com a pesquisa de Konneh (2021), a morfologia do BC obtido a partir do coco pode evidenciar uma grande área de superfície para adsorção de íons, uma vez que pode

se apresentar mais poroso (KONNEH, 2021). A relação entre a morfologia dos poros obtidos pelo BC de coco também é relatada por Chin et al. (2018), que, em seu trabalho, observou a formação de poros bem definidos, o que conseqüentemente permitiu uma melhor adsorção de chumbo de soluções aquosas (CHIN et al., 2018).

A remoção de íons chumbo e cádmio de soluções aquosas utilizando BC de coco também tem sido relatada na literatura. Segundo Yap et al. (2017), um BC magnético sintetizado por meio de um forno microondas revelou resultados promissores no potencial de remoção desses íons: 4,77 mg/g de cádmio e 4,96 mg/g de chumbo, respectivamente (YAP et al., 2017).

SOUZA (2021) destaca em sua pesquisa que o pó da casca de coco verde (produto de processos como moagem e lavagem) tem sido alvo da maioria dos trabalhos pesquisados por contar com um alto teor de lignina em sua estrutura, no entanto outras formas de exploração desses resíduos deverão ser estudadas objetivando-se um aproveitamento de forma integral do produto (SOUZA, 2021; DE OLIVEIRA; COELHO; DE MELO, 2018).

Entre as técnicas termoquímicas mais utilizadas para criar BC a partir da biomassa de resíduos de coco estão a pirólise, gaseificação, torrefação, carbonização hidrotérmica (HTC) (IGHALO et al., 2023). Vários estudos utilizaram a pirólise para criar BC de resíduos de biomassa de coco.

Resíduos de biomassa de coco podem ser pirolisados para produzir biocarvão com alta quantidade de carbono, baixo teor de cinzas e uma área superficial substancial, a quantidade de biocarvão produzido é influenciada pelos parâmetros de pirólise, incluindo temperatura, duração da residência e taxa de aquecimento (NOOR et al., 2019).

Devido ao valor calorífico relativamente alto (18–20 MJ/kg), uma parcela significativa dos resíduos de coco é utilizada como fonte de energia (GUPTA et al., 2020), porém os subprodutos gerados da combustão incompleta como no caso do BC que costumam ser descartados podem ocasionar impactos negativos, o BC é difícil de ser decomposto por micróbios devido à natureza dura da casca e das fibras (KUSUMANINGTYAS et al., 2020), assim o BC produzido pela combustão incompleta desse processo, pode ser posteriormente tratado e processado para utilização como aditivo suplementar em compósitos cimentícios.

### 3.3.6 Lacunas bibliográficas

Este trabalho se justifica mediante a necessidade de desenvolver novas formas de explorar os resíduos do coco para a síntese de BCs, devido ao limitado número de pesquisas

relatadas na literatura. Dá-se ênfase ao BC sintetizado a partir do endocarpo do coco seco, realizando um estudo comparativo desde a síntese e caracterização dos BCs em atmosferas distintas até o potencial adsorvente do mesmo com o corante azul de metileno.

O rendimento dos BCs por meio de pirólise é relatado de forma limitada em algumas pesquisas, sem haver um comparativo mais discriminado sobre a influência da atmosfera e de alguns parâmetros reacionais também importantes. Na **Tabela 2**, podem ser vistas algumas das lacunas referentes ao processo de síntese dos BCs existentes nas literaturas pesquisadas.

Com maior frequência, nas literaturas, observa-se a comparação entre os diferentes meios de tratamentos térmicos; no entanto, uma abordagem que compare a atmosfera de síntese desses meios é um assunto bastante limitado e pouco discutido.

No trabalho de Fatih et al. (2022), foi realizada uma comparação sobre a influência que a conversão hidrotérmica, torrefação e pirólise exerciam nos BCs quando uma atmosfera com fluxo contínuo de N<sub>2</sub> (1,0 L/min), sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperaturas relativamente baixas (220, 250, 280 °C), foi utilizada. No entanto, eles não investigaram os mesmos meios de conversão térmica para atmosferas com condições limitadas de O<sub>2</sub> (FATIH et al., 2022).

O estudo da atmosfera de síntese dos BCs possibilita uma visão mais abrangente das características exibidas pelos BCs ao final do processo, principalmente no que diz respeito à superfície estrutural exibida. Como já destacado, o uso de um gás como N<sub>2</sub> para a conversão térmica em reatores acaba elevando os custos de produção de um BC. Portanto, é necessário estudar e comparar a eficácia de outra atmosfera.

Tabela 2 - Lacunas bibliográficas de síntese dos biocarvões.

<b>Compósito</b>	<b>Processo de obtenção</b>	<b>Lavagem</b>	<b>Maquinário</b>	<b>Taxa de aquecimento</b>	<b>Tempo estimado de obtenção</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Rendimento</b>	<b>Referência</b>
<b>(palha de arroz, sais férricos).</b>	Impregnação.	(NaOH, CH <sub>3</sub> COOH, FeSO <sub>4</sub> e FeCl <sub>3</sub> )	Agitador magnético com aquecimento.	40 - 60°C/min.	1 horas.	300°C.	Não descrito.	(JIAWEI DAI et al., 2020).
<b>(palha de arroz).</b>	Pirólise	10g em agitação / 12 min.	Agitador Magnético / Centrifuga.	90°C 8h – 20°C/min.	10 horas.	500°C.	Não descrito.	(YIN YUNQIANG et al., 2021).
<b>(resíduos agrícolas e resíduos orgânicos)</b>	Pirólise	Secagem em forno 60°C	Não descrito.	300 - 700°C	2 horas	300 e 700°C.	Não descrito.	(AKHTAR et al., 2021)
<b>(madeira de pinho)</b>	Pirólise.	Água deionizada / seco a 105°C, 6 h.	Pirolisador sob alimentação de gás nitrogênio.	300 a 600°C/min	2 horas	300 e 600°C.	66,4, 46,1, 39,3 e 37,3%.	(VIJAYARAGHAVAN et al., 2021)
<b>(Residual Mg / Fe)</b>	Copirólise.	15,23 g de MgCl <sub>2</sub> e	Forno de resistência	600°C.	2 horas.	600°C.	Não descrito.	(LIU et al., 2021)

		6,77 g de FeCl <sub>3</sub> .	tubular/proteção de N <sub>2</sub> .					
<b>(casca de arroz / MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</b>	Pirólise.	Ausente.	Forno tubular/sob N <sub>2</sub>	600°C.	2 horas	600°C.	Não descrito .	(SHAN et al., 2021).
<b>(resíduos de alimentos/Fe)</b>	Pirólise.	FeCl <sub>3</sub> , 100g/24h	Forno de resistência tubular/proteção de N <sub>2</sub> .	10°C min	1,0 – 2,0 – 4,0 horas.	300-450-600°C.	Não descrito .	(KANG et al., 2021).
<b>(fibra de coco/Mg-Al).</b>	Pirólise.	Ácida e básica.	Forno de resistência tubular/proteção de N <sub>2</sub> .	Não informado.	4,0 horas.	400°C.	Não informado.	(YUAN et al., 2021).
<b>(fruto da Cedrela odorata L)</b>	Pirólise	Não descrito	Forno/atmosfera controlada de O <sub>2</sub>	10°C/min	1 hora	400°C	Não descrito	(SUBRATTI et al., 2021)
<b>(lignocelulosicos)</b>	Pirólise	Não descrito	Maquina rotativa	20°C/min	1 hora	350 – 550°C	Não descrito	(MUIGAI et al., 2020)

Fonte: Próprio Autor

### 3.3.7 A cultura do coco

O coqueiro (*Cocos nucifera L.*) é um membro da família *Arecaceae* que é encontrado em diversas regiões de clima tropical. A espécie é composta por algumas variedades, dentre elas, o coqueiro gigante, o coqueiro anão e o coqueiro híbrido (MOREIRA, 2017). O coco é cultivado e utilizado na Índia e na Ásia continental há pelo menos 3000 anos e chegou ao Brasil pela colonização portuguesa. As regiões de maior produção de coco são: o arquipélago malaio, os países do sudoeste da Ásia, a Índia, Sri Lanka, ilhas do Pacífico e países sul e centro-americanos (ALEJANDRA, 2005).

#### 3.3.7.1 Morfologia do Coco

Possui uma excelente estrutura natural, baixo teor de cinzas é rico em lignina (16-45%), hemicelulose (24-47%) e pectina (2%) (ESMERALDO et al., 2010). Somente 11% da casca do coco costuma ser utilizada para produtos de valor agregado e a casca restante pedaços e miolo são descartados como resíduos (SATHIPARAM et al., 2022).

Quanto à sua classificação botânica, apresenta um sistema radicular fasciculado, um caule do tipo estipe, folhas penadas e uma inflorescência em formato de panícula composta pelo pedúnculo e espigas, as quais são protegidas por uma espata (MEDEIROS, 2022). O fruto, por sua vez, é uma drupa composta pelo epicarpo que envolve o mesocarpo espesso e fibroso, juntamente com o endocarpo. No seu interior, há o albúmen líquido, cuja formação ocorre nos dois primeiros meses após a abertura da inflorescência. Geralmente, o fruto está pronto para a colheita no sétimo mês (ARAGÃO et al., 2002).

O albumen sólido (carne do coco) é rico em gordura, carboidratos e moderada quantidade de proteína. O albumen líquido (água de coco) possui carboidratos, gordura, proteínas e diversos minerais. Os albumens são os principais produtos do coco por serem utilizados para consumo humano. As cascas e a fibras do fruto, subprodutos, são utilizadas para a produção de muitos itens como tecidos, construções e utensílios (LU et al., 2018).

#### 3.3.7.2 Produção de Coco

A produção de coco está concentrada nas áreas costeiras da Ásia tropical países como Indonésia, Filipinas, Índia, Sri Lanka, e Vietnã. A produção anual mundial de cocos foi de 63

milhões de toneladas métricas em 2018-2019 e o crescimento anual foi de 3% (GUANARATHNE et al., 2019).

A produção global de coco atingiu 63,6 milhões de toneladas em 2020, sendo liderada por Indonésia (30,1%), Filipinas (24,7%) e Índia (19,0%). O Brasil ocupa a quarta posição, contribuindo com 4,5% da produção mundial. Com condições climáticas favoráveis, a previsão é que a área de cultivo de coco no Brasil alcance 223 mil hectares, resultando em uma produção de 1,95 bilhão de frutos, conforme dados de BRAINER (2020).

O coco abrange uma área global de aproximadamente 11,8 milhões de hectares, posicionando o Brasil como o sétimo país com maior área plantada, totalizando 188.113 hectares, de acordo com dados da FAOSTAT (2021) e DAIANE (2022). No contexto nacional, o Nordeste desponta como líder, contribuindo com 1,13 bilhão de frutos colhidos em 2019, representando a maior fatia do total de 1,55 bilhão no país. Os estados nordestinos de destaque na produção de coco incluem Bahia, Ceará, Sergipe e Alagoas, que juntos respondem por 187.649 hectares de área colhida, conforme informações do IBGE (2021).

Atualmente, o Ceará ocupa a 1ª posição no ranking dos estados brasileiros que mais produzem o fruto, conforme evidenciado na **Figura 2**. No ano de 2021, fechou um total de 386.112 toneladas de coco. Com base na pesquisa agrícola do IBGE, são aproximadamente 386.112 mil frutos em 40.458 hectares de área plantada. A cidade de Paraipaba, no Ceará, destaca-se como a maior produtora do fruto na região (IBGE, 2021).

Figura 2 - Ranking dos 8 estados que mais produzem coco no Brasil



Fonte: Adaptado o autor IBGE (2021).

Devido à sua alta taxa de produção, a região Nordeste é responsável por grande parte desses resíduos no país. Como solução mitigadora, esses resíduos são queimados ou descartados como lixo em proximidades rurais. Quando queimados, geram gases poluidores do meio ambiente e quando descartados podem abrigar animais peçonhentos, insetos vetores de doenças colocando em risco a saúde humana (SOUZA, 2023).

### 3.3.7.3 Impactos ambientais

O coco possui um alto valor econômico do ponto de vista agroindustrial devido à extração dos seus produtos e subprodutos. No entanto, partes dos seus resíduos ainda não são bem aproveitados e acabam virando descarte (lixo) nos setores industriais.

No processo de extração da fibra em pequena escala é recorrente o descarte da medula do coco em aterros ou corpos d'água. Esses métodos de descarte eventualmente contaminar corpos d'água e lençóis freáticos (HU et al., 2021).

A casca de coco, representando 80-85% da massa bruta do fruto, é uma fonte significativa de fibra. No Brasil, aproximadamente 800 toneladas desse resíduo são descartadas anualmente (RICARDO, 2017). O endocarpo do coco, devido ao descarte inadequado e alta densidade de material conforme visto na **Figura 3**, contribui para impactos ambientais, prejudicando a saúde e bem-estar da população, além de afetar atividades econômicas e as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente (ANINDA, 2020).

Figura 3- Descarte indevido do endocarpo do coco.



Fonte: Moreira (2017)

### 3.3.7.3 Aplicações tecnológicas dos resíduos e biocarvões do coco

A fibra é usada principalmente na conversão e fabricação de produtos como colchões, capachos e tapetes. O uso da fibra de coco na engenharia é vasto. A sua utilização está presente em materiais automotivos (como acolchoados e isolante), geoambiental (biomanta para estabilização de solo) e em materiais construtivos (enchimento de paredes, biomanta termo acústica) (GIRALDELLI et al., 2021).

O endocarpo do coco é composto principalmente por componentes lignocelulósicos (hemicelulose, celulose e lignina) e este apresenta um alto potencial para síntese de BC, pois as modificações térmicas sofridas no processo produzem superfícies porosas que são vistas como um dos pontos principais para o desenvolvimento de materiais com um alto potencial adsorptivo (CRISTINA, 2022).

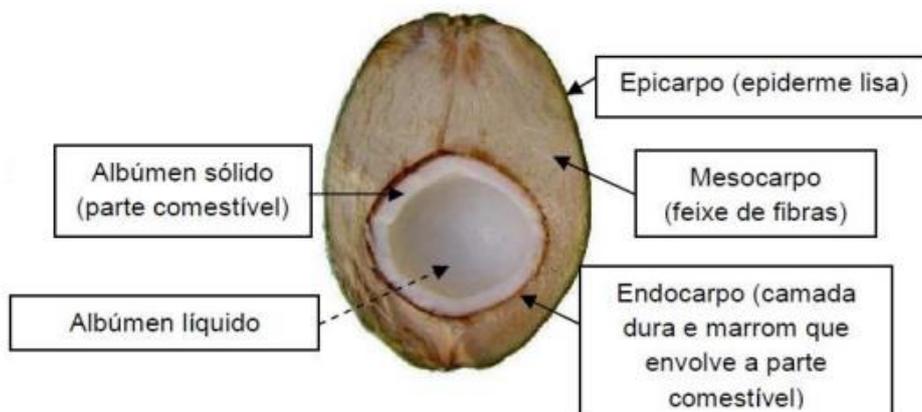
O BC oriundo dos resíduos do fruto possui várias aplicações como a correção do solo, melhorando sua fertilidade, capacidade de reter água e também apresenta eficiência na remoção de metais pesados (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019). Sua elevada área superficial e volume dos microporos são uns dos fatores importantes que justificam sua aplicação em tratamentos de águas residuais com esse tipo de contaminação para reduzir ameaças à saúde humana (HU et al., 2021).

Na construção civil, a fibra do coco pode ser utilizada como aditivo cimentício devido à área superficial de seus microporos (AKHTAR, A; SARMAH, A, 2018). A incorporação da mesma (geralmente dentro de 5% do peso do cimento) nesses materiais de construção aumenta a ductibilidade, tenacidade à flexão e capacidade de absorção de energia (NAVARATNARAJAH et al., 2022).

Segundo OORKALAN et al (2020) outro benefício visível da adição da fibra no concreto é o atraso na propagação de trincas, finos agregados da casca de coco e sílica pirogênica aumentam o poder reativo do concreto. O tamanho da partícula determina a importância do efeito de preenchimento da argamassa, pois atuam distribuindo melhor a umidade dentro da matriz cimentícia (GUPTA et al., 2019).

Como pode ser observado na **Figura 4**, dentre as partes que compõe o coco, o endocarpo se localiza no interior, sendo a parte mais rígida, com teores de lignina em torno de 50%. Nas suas fibras, residem percentuais de 41 – 45% de lignina e 36 – 46% de celulose (MOHANTY, 2005).

Figura 4 - Corte longitudinal do coco



Fonte: Pereira (2012).

### 3.3.8 Lignina

A lignina é uma matéria-prima natural bem pesquisada, é amplamente estudada como emulsificantes de petróleo pesado de craqueamento catalítico (FATIH et al., 2022), enchimentos em compósitos poliméricos, agentes estabilizadores, lubrificantes, aditivos de revestimento, plastificantes, surfactantes (KARAER et al., 2021), espumas de poliuretano e na produção de produtos químicos de valor agregado (LU et al., 2018).

É uma mistura amorfa e heterogênea de polímeros aromáticos e monômeros de fenil propano e é responsável pela resistência à compressão das fibras (TIAN et al., 2016), pela água, inibição de fungos e alta flexibilidade (PEÇAS et al., 2018). Essa alta flexibilidade tem conferido a materiais de construção reforçados com a fibra do coco maior rigidez a fraturas, evitando a descolagem em blocos de concreto e proporcionando um aumento na durabilidade do mesmo (WANG et al., 2022).

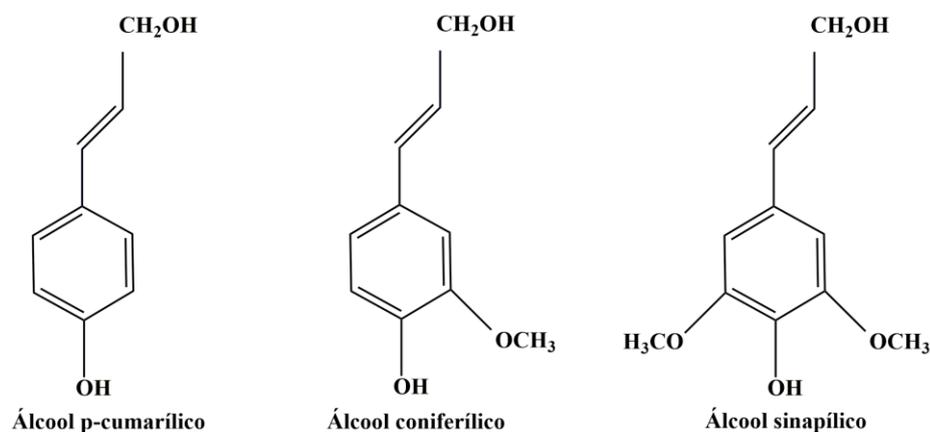
Outra importante aplicação da lignina tem sido na síntese de BCs a partir de materiais lignocelulósicos. Os componentes essenciais da biomassa lignocelulósica são celulose, hemicelulose e lignina (AMALINA et al., 2022). A lignina é encontrada principalmente na camada externa das fibras, o que é crucial para sustentar e dar rigidez estrutural. Cerca de 40% da biomassa lignocelulósica é composta por lignina (CONTESCU et al., 2018).

A pirólise do componente lignina produz cerca de 65% mais BC do que a pirólise de celulose e hemicelulose (VENKATESH et al., 2022). Biomassa lignocelulósica com alto teor de lignina produz um alto rendimento de BC (SANTOS et al., 2020).

No mundo vegetal, a lignina é o segundo composto mais abundante depois da celulose. Trata-se de um polímero ramificado, **Figura 5**, formada através da polimerização de três

precursores primários, que são os álcoois coniferílico, sinapílico e cumarílico, sua composição varia entre os diferentes filios dos vegetais (GUL, 2021).

Figura 5 – Estrutura esquemática da lignina



Fonte: O autor.

Devido à sua baixa reatividade e baixa solubilidade em água a lignina bruta apresenta um desempenho insatisfatório no processo de adsorção (GE, Y; LI, Z, 2018). Tratamentos prévios na matéria bruta podem aumentar seus sítios de adsorção e/ou solubilidade em água, contribuindo assim para uma maior afinidade com íons (LI et al., 2018).

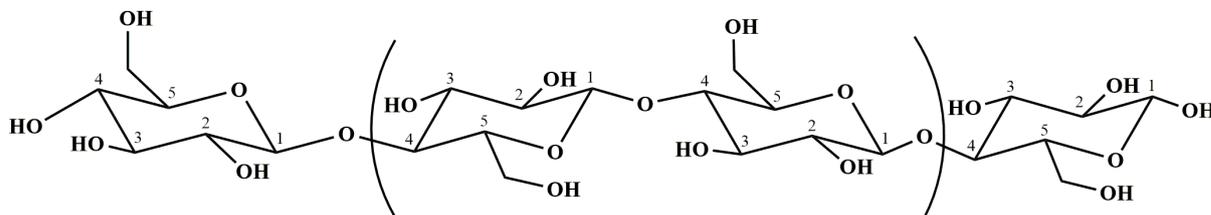
Pesquisas mostraram que a adição de ácido sulfúrico pode oxidar a cadeia lateral do anel aromático na lignina introduzindo assim grupos funcionais carboxilatos extras (LI et al, 2020). BCs funcionalizado por copirólise de lama vermelha e lignina a temperaturas > 700 °C sob condição de CO<sub>2</sub>, apresentam maior eficiência de remoção de Cr (VI) por redução chegando a atingir até 69,7% de eficiência quando comparado com a forma in natura (Yoon et al., 2019).

Ao serem submetidas a um tratamento térmico em diferentes condições, biomassas que apresentam maiores teores de lignina se degradam mais lentamente, favorecendo assim a produção de produtos sólidos. Em contraste, as biomassas com alto conteúdo de celulose apresentaram uma decomposição mais rápida e geraram maior fração de líquido (CHIDI, 2018).

### 3.3.9 Celulose e Hemicelulose

A celulose constitui cerca de 40 – 60 % de toda a biomassa, é o principal componente da parede celular da fibra, sendo um polissacarídeo de cadeia longa linear, **Figura 6**. Este polímero é conectado através de ligações envolvendo átomos de oxigênio, suas cadeias unidas por forças de Van der Waals (ESTELA, 2018).

Figura 6 – Representação esquemática da estrutura da celulose

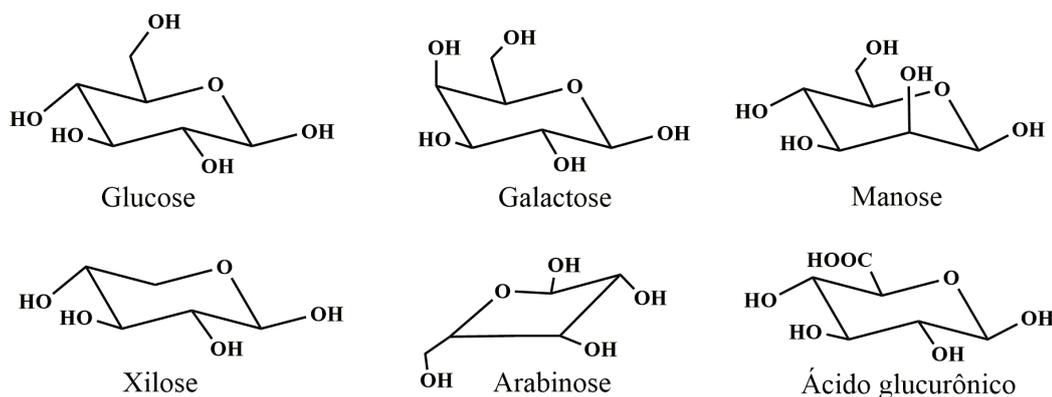


Fonte: O autor.

Verifica-se analisando sua estrutura, múltiplas ligações de hidrogênios, decorrentes da presença de grupos hidroxilas. Tais ligações de hidrogênios conferem à celulose a sua rigidez, insolubilidade em água e em solventes orgânicos, originando as fibras que compõem a parede celular dos vegetais (SILVA, 2010).

Já a hemicelulose, é o segundo polissacarídeo mais importante na parede celular correspondendo entre 15 a 35% da sua composição (YANG et al, 2015). As moléculas de hemicelulose estão presentes em vários polímeros consistindo de pentoses (D-xilose e D-arabinose) e/ou hexoses (D-manose, D-glicose e D-galactose), conforme a **Figura 7**, com a xilose como o açúcar mais abundante (KUMAR, R; SINGH, S, 2008).

Figura 7 – Carboidratos que compõem as unidades da hemicelulose



Fonte: O autor.

A hemicelulose normalmente atua como um elemento de ligação entre a celulose e a lignina, não estando diretamente correlacionada à resistência e dureza das fibras. Algumas têm função de estabilizar a parede celular através de ligações de hidrogênio com a celulose e de ligações covalentes com a lignina. Outras podem ser utilizadas como energia extracelular, como

sistema de armazenagem de produtos brutos e como mecanismo de retenção de água em sementes (WYMAN, 2005).

As cascas de coco consistem em lignina, celulose e hemicelulose. A decomposição térmica desses compostos terá influência direta na natureza superficial que o BC apresentará. Após a pirólise, mais poros são formados na superfície do BC, tornando-a áspera devido à alta carbonização e aromatização (VIJAYARAGHAVAN et al., 2021).

O volume total dos poros e a área superficial também são parâmetros diretamente relacionados com o processo de tratamento térmico ao qual o BC foi submetido, assim como a biomassa utilizada no processo.

Em seus estudos, Kwak et al. (2019) relataram, ao fazerem um comparativo entre a madeira de pinho virgem e seu BC, que o volume de poros na madeira de pinho virgem era menor em comparação ao seu BC. Tanto o volume dos poros quanto a área superficial do BC aumentaram acentuadamente com o aumento na temperatura pirolítica.

O aumento na extensão da superfície ocorre principalmente devido à carbonização aprimorada e à liberação de voláteis orgânicos. Esse processo resulta na decomposição de ésteres alifáticos e grupos alquil, assim como na eliminação de grupos fenólicos de OH e grupos CO aromáticos associados aos núcleos de lignina aromática (HASSAN et al., 2020).

O rendimento dos BCs também é afetado pela decomposição desses compostos, conforme discutido por Akhtar et al. (2021). Os rendimentos dos BCs obtidos por meio das biomassas de casca de arroz, serragem e resíduos de matéria orgânica foram diferentes. Observou-se que a temperatura de pirólise afetou inversamente o BC. A 300 °C, o rendimento do BC foi alto (63,33-73,50%), enquanto a 700 °C, o rendimento diminuiu significativamente, com uma média faixa de 30,16-32,95%. Segundo o mesmo estudo, o tipo de biomassa não apresentou influência no rendimento do BC, e a razão poderia ser a decomposição da lignina e da celulose em temperaturas mais altas.

A decomposição da celulose é outro indicativo da reatividade do BC e de quão amorfo o BC se apresenta, conforme observado em biomassas com altos teores de celulose quando submetidas a temperaturas superiores a 700 °C (KANG et al., 2019).

## 4. Metodologia Experimental

### 4.1 Obtenção e preparação da matéria-prima

A matéria-prima, o endocarpo do coco seco, foi gentilmente doado pela DuCoco Produtos Saudáveis S/A, localizada no município de Paraibapa – CE. Os endocarpos foram secos a 65 °C por 24 h. Posteriormente, eles foram moídos em um moinho de facas piloto (Fritsch Pulverisette 19) e peneirados utilizando uma peneira com uma malha de abertura de poros de 0,5 mm (35 mesh). A caracterização lignocelulósica do endocarpo do coco seco foi realizada utilizando as normas padrão descritas pela *Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI)*. As normas TAPPI T203 cm-99, T204 cm-97, T211 om-02, T413 om-93, T421 om-01 foram utilizadas para a determinação dos teores de umidade, cinzas, extrativos, lignina e alfa-celulose, respectivamente. Os teores de holocelulose e hemicelulose foram determinados utilizando a metodologia descrita por Yokoyama et al. (2002).

### 4.2 Síntese e caracterizações físico-químicas dos biocarvões

#### 4.2.1 Síntese dos biocarvões

Os BCs foram sintetizados sob condições atmosféricas distintas (atmosfera com baixo teor de O<sub>2</sub> e atmosfera inerte de N<sub>2</sub>) e por parâmetros iguais, tais como temperatura e tempo. As reações pirolíticas, onde obteve-se os BCs de coco de pirólise (BCPs), foram realizadas em reator de quartzo inserido em forno tubular horizontal (modelo FTHI/20, EDG). Para tais reações, foram utilizados 5 g de endocarpo do coco, temperaturas de 350, 500 e 700 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, tempos de reação de 30 e 90 minutos, mantidos sob fluxo moderado de N<sub>2</sub>.

Os BCs obtidos na mufla (BCM) seguiram os mesmos parâmetros: temperatura (350, 500 e 700°C), tempo (30 e 90 min), taxa de aquecimento 10°C/min e massa do material igual a 5 g. Os tratamentos térmicos foram realizados em triplicata e a atmosfera com baixo teor de O<sub>2</sub> foi simulada com o auxílio de um cadinho com tampa, como segue na **Figura 8**.

Figura 8 – Preparação do biocarvão no forno mufla com baixo teor de O<sub>2</sub>.



Fonte: O autor.

#### 4.2.2 Rendimento dos biocarvões

Os rendimentos dos biocarvões em ambas as condições (mufla e reator de pirólise) foram obtidos por meio da pesagem realizada antes e depois do tratamento térmico conforme a **Equação 1**. A média percentual das análises em triplicatas deram origem a dados que serviram de embasamento para a amostragem em forma de gráfico do rendimento dos mesmos.

$$n = \frac{m_{final\ do\ (BC)}}{m_{inicial\ (ECS)}} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

- n é o rendimento do processo com o tratamento térmico (%),
- m<sub>inicial (ECS)</sub> é a massa pesada inicialmente do endocarpo do coco seco,
- m<sub>final do (BC)</sub> é a massa final obtida do biocarvão.

#### 4.2.3 pH no ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)

Para a realização desta etapa, foram preparadas soluções de NaCl 0,01mol/L com valores ajustados de pH entre (2,0 – 10,0). O ajuste do pH foi feito através da adição de soluções

ácidas e básicas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NaOH}$  0,1 mol/L, conforme descrito por (AKKAYA; GÜZEL, 2014). Logo em seguida, foi pesada uma massa de 0,1g dos biocarvões (BCMs e BCPs) das condições de 700°C e 30 min, e colocadas em erlenmeyers (50 mL) contendo as soluções de NaCl com os pHs ajustados e mantidas sob agitação mecânica de 150 rpm em uma mesa agitadora (MARCONI – MA140) por 48 h em temperatura ambiente, **Figura 9**. As análises foram realizadas em duplicata. Após o período de agitação, os pHs das soluções foram medidos novamente e seus valores anotados para servir de base para a construção do gráfico de  $\Delta\text{pH}$  versus pH inicial.

Figura 9 – Agitação mecânica pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ).



Fonte: O autor.

#### 4.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise dos grupos funcionais presentes no endocarpo do coco seco e nos biocarvões foram obtidas por meio dos espectros FTIR das amostras, utilizando um espectrômetro modelo Perkin Elmer (FT-IR/NIR FRONTIER) com um acessório de refletância total atenuada (ATR) com cristal ZnSe. Os espectros foram registrados em transmitância na faixa de número de onda de 4000 a 550  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando-se a 16 varreduras.

#### 4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raios – X (EDS)

A natureza morfológica e elemental dos BCs foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), de modelo Quanta 450 FEG – FEI acoplado a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) com voltagem de aceleração de 20 kV. Para tal, as amostras foram fixadas em fitas de carbono e submetidas a uma varredura de área nas ampliações (500, 1000, 2000 e 10 000x). As composições químicas elementares foram obtidas por meio do EDS, com ênfase nas porcentagens dos elementos C e O existentes na amostra.

#### 4.2.6 Difração de raios – X (DRX)

As análises de DRX foram analisadas em um difratômetro D8 Advance da Bruker, a temperatura ambiente, usando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), gerada a 40 mA e 40 kV. O intervalo angular das medidas em ( $2\theta$ ) foi de 5 a 65°, utilizando passos de 0,02° e tempo de acumulação de 1s por passos.

O cálculo do índice de cristalinidade (IC) dos materiais (endocarpo do coco seco e biocarvões) foi realizado conforme a **Equação 2** (SOUZA et al, 2016).

$$IC = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad (2)$$

Onde:

- $I_1$  é a intensidade relacionada a região amorfa.
- $I_2$  é a intensidade máxima relacionada a região cristalina.

#### 4.2.7 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de biocarvão foram adquiridos em um espectrofotômetro Witec Alpha 300R utilizando um laser verde de comprimento de onda de

532 nm. Diversas tentativas foram feitas para a obtenção do espectro do endocarpo do coco seco, porém nenhuma gerou espectros satisfatórios.

#### 4.2.8 Ensaio de triagem com o corante AM

Os ensaios de triagem foram realizados com todos os BCs obtidos em diferentes condições atmosféricas. Os BCs foram submetidos aos testes seguindo os seguintes parâmetros: utilizando uma solução de AM de 10 mg L<sup>-1</sup>, 1,0 g/L<sup>-1</sup> do material adsorvente em sistema batelada em uma incubadora/agitadora, sob agitação de 150 rpm e a uma temperatura de 25 °C, durante 60 minutos.

A eficiência de remoção foi calculada a partir da **Equação 3** e a capacidade adsortiva **equação 4**:

$$EF (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4)$$

Onde:

- $q_e$  será quantidade do soluto adsorvida no equilíbrio por grama de material seco (mg. g<sup>-1</sup>);
- $C_0$  será a concentração do soluto na solução inicial (mg. L<sup>-1</sup>);
- $C_e$  será a concentração do soluto que permanece em solução no equilíbrio (mg. L<sup>-1</sup>);
- $V$  será o volume total da solução (L);  $m$  será a massa do adsorvente (g).

Os experimentos foram realizados em triplicata a fim de selecionar, entre os BCs (BCM e BCP), aqueles com melhor desempenho, com base nos valores de eficiência de remoção e capacidades adsortivas obtidas nesses ensaios. Foi possível selecionar os BCs (BCM 5 e BCP 5) que alcançaram bons resultados e melhores condições otimizadas.

Os valores de capacidade adsortiva dos BCs no tempo "t" foram obtidos por meio da **Equação 5**.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5)$$

Onde:

- $q_t$  será quantidade do soluto adsorvida no tempo  $t$  por grama de material seco (mg. g<sup>-1</sup>);
- $C_0$  será a concentração do soluto na solução inicial (mg. L<sup>-1</sup>);
- $C_e$  será a concentração do soluto que permanece em solução no equilíbrio (mg. L<sup>-1</sup>);
- $V$  será o volume total da solução (L);
- $m$  será a massa do adsorvente (g).

#### 4.2.9 Ensaios de adsorção com o corante AM pós-triagem

O desempenho adsorptivo dos BCs BCM 5 – 700 °C, 30 minutos e BCP 5 – 700 °C, 30 minutos foram analisados. As massas empregadas nos testes foram determinadas com base nos testes de concentração do adsorvente, onde para o BCM 5 a massa com maior eficiência de remoção foi de 0,5 g/L<sup>-1</sup> e para o BCP 5 foi de 3,0 g/L<sup>-1</sup>.

##### 4.2.9.1 Efeito da dosagem do adsorvente

Foram analisadas cinco dosagens distintas para AM (0,25 g/L<sup>-1</sup>; 0,5 g/L<sup>-1</sup>; 1,0 g/L<sup>-1</sup>; 2,0 g/L<sup>-1</sup>; 3,0 g/L<sup>-1</sup>) de ambos adsorventes (BCM 5 e BCP 5) utilizando uma solução de AM de 5 mg L<sup>-1</sup>, em sistema batelada em uma incubadora/agitadora a 150 rpm e 25°C durante 60 minutos. Os experimentos foram realizados em triplicata. A eficiência de remoção e a capacidade adsorptiva foram calculadas de acordo com as **Equações 3 e 4**.

##### 4.2.9.2 Efeito da concentração do adsorbato

Após a determinação da concentração de adsorvente com maior eficiência de remoção de AM, foram realizados ensaios variando a concentração inicial de adsorbato (2,5 mg L<sup>-1</sup>; 5

mg L<sup>-1</sup>; 7,5 mg L<sup>-1</sup>; 10 mg L<sup>-1</sup>). Os ensaios foram realizados em triplicata sob agitação de 150 rpm e temperatura de 25°C durante 60 minutos.

#### 4.2.9.3 Força iônica

Os efeitos da força iônica foram avaliados utilizando a concentração de adsorvente otimizada, sob a concentração inicial de adsorbato de 5 mg L<sup>-1</sup> para o AM em três diferentes concentrações de NaCl (0,001; 0,01; 0,1 mol L<sup>-1</sup>), durante 60 minutos, agitação de 150 rpm e temperatura de 25 °C.

#### 4.2.9.4 Efeito do pH

O efeito do pH foi analisado utilizando a concentração de adsorvente otimizada, sob três diferentes pH's (4, 8 e 10) baseado no pH do ponto de carga zero, com concentração inicial de 5 mg L<sup>-1</sup> para o AM em agitação de 150 rpm e temperatura de 25 °C durante 60 minutos.

## 5. Resultados e discussão

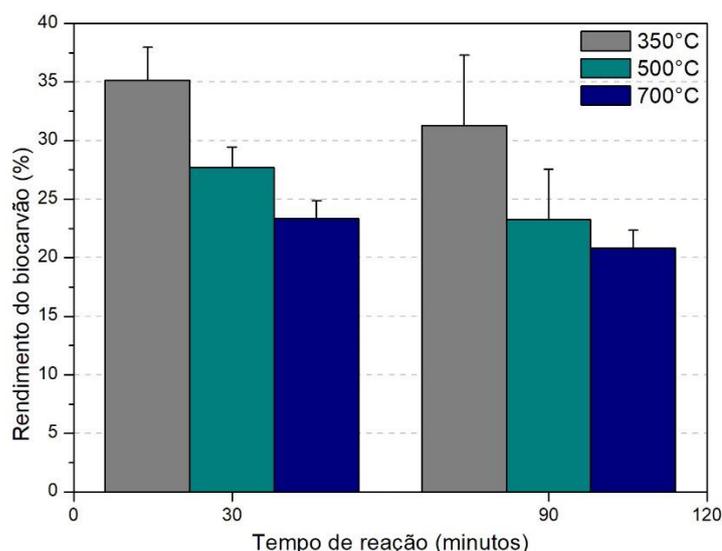
### 5.1 Rendimentos dos biocarvões

Os rendimentos dos BCMs e BCPs foram investigados em função das variáveis temperatura e tempo pré-estabelecidas na metodologia de síntese dos mesmos. Os dados referentes aos dois ambientes (atmosfera limitada de O<sub>2</sub> e atmosfera inerte) foram coletados e dispostos nas **Figuras 10 e 11**. A análise dos resultados complementa o estudo sobre a otimização do processo de síntese dos BCs.

Os resultados presentes na **Figura 10** referentes aos BCMs sintetizados em atmosfera limitada de O<sub>2</sub> mostraram que os parâmetros de síntese influenciaram significativamente no quantitativo total do rendimento. O tempo de retenção, a rampa de aquecimento e a presença da atmosfera oxidativa foram determinantes para as porcentagens obtidas.

Os rendimentos dos BCMs em 30 min foram de 35,1, 27,6 e 23,3 % similares aos encontrados por Zhang et al (2019), os quais obtiveram um percentual de 30 – 60% com BCs produzidos a partir do esterco de vacas (ZANG et al., 2019).

Figura 10 – Rendimento dos BCMs sintetizados sob atmosfera limitada de O<sub>2</sub>.



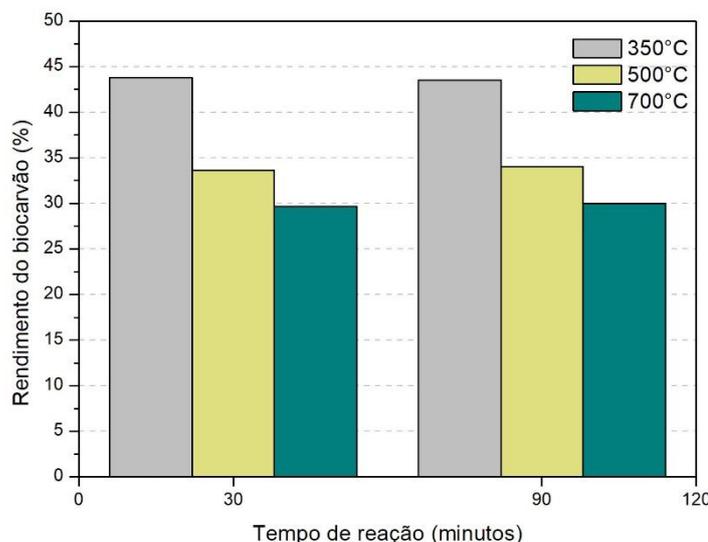
Fonte: O autor

A composição química da matéria-prima irá influenciar diretamente no rendimento final dos BCs. Os materiais lignocelulósicos apresentam um comportamento variado de degradação em função dos parâmetros do tratamento térmico porque seus componentes se degradam em faixas de temperatura diferentes, hemicelulose (220 – 315°C), celulose (315 – 400°C) e lignina (160 – 900°C) (Li et al., 2020).

Outros fatores determinantes são o tempo de residência que o material passa sob determinada temperatura, a atmosfera inerte e os processos de ativação/dopagem in situ (Irfan et al., 2016). Com maiores tempos de retenção, a biomassa é convertida em materiais voláteis, reduzindo assim a produção de biocarvão, algo similar em concordância com essa afirmação pode ser observado na análise dos rendimentos dos BCMs a 90 min (31,2, 23,2 e 20 %).

Analisando as condições atmosféricas de síntese de ambos os BCs, nota-se uma diferença significativa em seus rendimentos. Os BCPs sintetizados no reator de pirólise sob atmosfera inerte, usando como gás de arraste N<sub>2</sub>, tiveram rendimentos percentuais de 43,8, 33,6, e 29,6 % (350 °C, 500 °C e 700°C) em 30 min e 43,5, 34 e 30 % (350 °C, 500 °C e 700°C) em tempos de 90 min.

Figura 11 – Rendimento do BC sintetizado em reator de pirólise N<sub>2</sub>.



Fonte: O autor

Em comparação com a atmosfera convencional, a presença de uma atmosfera ativa afeta significativamente o rendimento do BC, influenciando na quantidade de materiais voláteis produzidos e na degradação térmica dos grupos funcionais presentes (ZHAO et al., 2018).

A lignina é o principal precursor do BC na pirólise de biomassas e possui uma estrutura altamente aromática (SHI et al., 2019). As condições inertes das sínteses dos BCPs no reator pirolítico podem ter favorecido a aromatização destes grupos e consequentemente um maior rendimento em comparação aos BCMs. Os carbonos aromáticos, principais componentes, tem um aumento quantitativo gradual à medida que se aquece a matéria-prima, devido ao aumento na perda de compostos voláteis (VITOR, 2021).

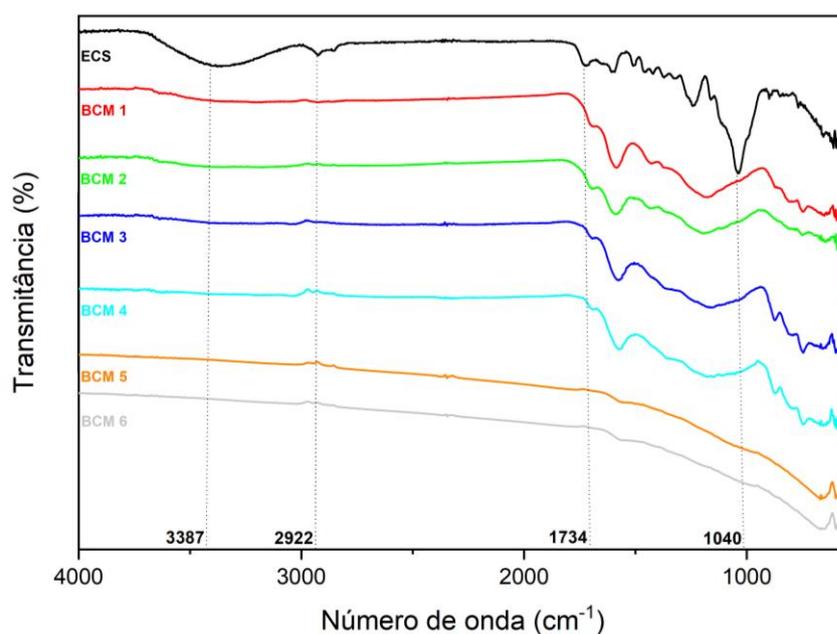
Nota-se que o tempo de retenção longo, associado a uma baixa temperatura favorece aos BCPs um maior rendimento. Um tempo de residência curto não fornece tempo adequado para os voláteis condensarem, resultando assim em baixo rendimento de BC. Em contraste, um longo tempo de residência permite que os vapores se condensem e a biomassa sofre repolimerização (LI et al., 2020)

## 5.2 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

Na **Figura 12**, estão apresentados os espectros na região do infravermelho médio para o endocarpo do coco seco e os biocarvões sintetizados em atmosfera limitada de O<sub>2</sub> (BCM) nas diferentes condições reacionais de temperaturas (350, 500, e 700°C) e de tempos (30 e 90

minutos). As legendas de referência usadas são as seguintes: ECS (endocarpo do coco seco), BCM 1/BCP 1 (350°C, 30 min), BCM 2/BCP 2 (350°C, 90 min), BCM 3/BCP 3 (500°C, 30 min), BCM 4/BCP 4 (500°C, 90 min), BCM 5/BCP 5 (700°C, 30 min) e BCM 6/BCP 6 (700°C, 90 min).

Figura 12 – Espectros de FTIR em atmosfera limitada de O<sub>2</sub> do ECS, BCM 1, BCM 2, BCM 3, BCM 4, BCM 5 e BCM 6.



Fonte: O autor

As bandas observadas nas regiões de 3387, 2922, 1734 e 1040 cm<sup>-1</sup> vistos nos espectros tanto do ECS quanto dos biocarvões sintetizados estão em concordância com a literatura para materiais do tipo lignocelulósicos (SOLOMON et al., 2020). A banda longa e intensa presente em 3387 cm<sup>-1</sup> evidenciada no espectro do ECS é referente ao estiramento de grupos hidroxilas (alifáticas e fenólicas). Pode-se notar que a temperatura do tratamento altera significativamente algumas bandas em comparação com o espectro do ECS, das quais a partir do BCM 1 em diante pode ser visto uma atenuação das suas intensidades, principalmente, para aquelas em 3387, 1734 e 1040 cm<sup>-1</sup>. Esse comportamento sugere uma mudança química nos biocarvões.

O estiramento da ligação C–H é observado em 2922 cm<sup>-1</sup>, enquanto que em 1734 cm<sup>-1</sup>, observa-se o estiramento da ligação C = O de éster na hemicelulose. Os espectros de FTIR dos BCMs sintetizados a 700°C (BCM 5 e BCM 6) revelaram a diminuição drástica na intensidade dessas bandas, enfatizando mudanças superficiais do material sob temperaturas elevadas. As bandas entre 1600 – 1510 cm<sup>-1</sup> são correspondentes às vibrações de esqueletos aromáticos

(SUBRATTI et al., 2021). A banda em  $1040\text{ cm}^{-1}$  refere-se a grupos funcionais contendo ligações do tipo C – O – C (CHEN et al, 2011).

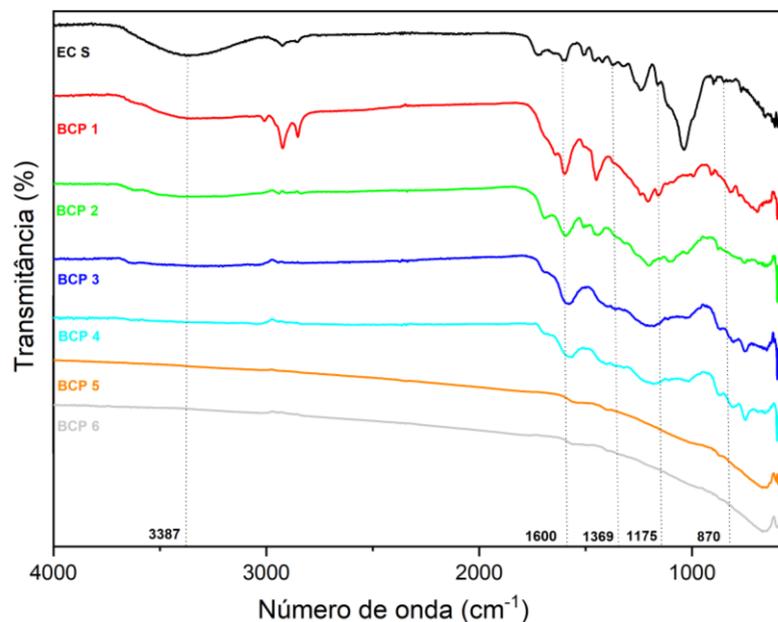
Por meio da análise dos espectros, pode-se notar uma diminuição das bandas supracitadas, principalmente, as que estão em maior evidência no ECS. Tal fato decorre da quebra de ligações do tipo – OH e C = O, nas bandas  $3387$  e  $1734\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. O aumento da temperatura levou a uma maior desidratação e descarboxilação (MUIGAI et al, 2020), fator observado de forma mais expressiva nos espectros BCM 5 e BCM 6, o que confirma mudanças químicas na superfície do material sob a influência da temperatura e do tempo ao qual foram submetidos.

Já para os espectros gerados para os biocarvões produzidos por meio de pirólise (BCP) representados pela **Figura 13**, nota-se a diminuição da intensidade da banda referente ao estiramento – O – H presente entre  $3100$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$ , a qual acontece constantemente conforme as temperaturas de pirólise aumentaram. Esse fato foi também observado para os BCs produzidos em atmosfera limitada de  $\text{O}_2$ , o que pode ser explicado como sendo uma rápida desidratação da biomassa devido a elevadas temperaturas (VIJAYARAGHAVAN et al., 2021).

No espectro BCP 1, observa-se uma banda de intensidade fraca entre  $3000$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$  atribuída a ligações do tipo C-H, são as vibrações simétricas e assimétricas de metil (-  $\text{CH}_3$ ) e metileno (-  $\text{CH}_2$ ), presentes em monômeros de biomassa lignocelulósica (HERYSON et al., 2023). As bandas presentes em  $1600\text{ cm}^{-1}$  referem-se às vibrações de alongamento C=C de anéis aromáticos. Entre  $1100$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , tem-se uma banda intensa que se refere à vibração das hidroxilas aromáticas da lignina e C – O – C da celulose e hemicelulose (WONG, L; MARTINCIGH, B.S, 2013).

De forma análoga, observa-se bandas entre  $870 - 1600\text{ cm}^{-1}$  em que a intensidade do sinal é diminuída no intervalo de temperatura já mencionados. Os sinais nessa faixa são referentes a grupos funcionais presentes na estrutura da lignina (estiramento de ligações C-C em  $1512\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento C-H característico de biopolímeros lignocelulósicos ( $1366 - 1444\text{ cm}^{-1}$ ) e estiramento simétrico de C-O ( $1028\text{ cm}^{-1}$ ) (ZANG et al., 2020).

Figura 13 – Espectros de FTIR obtidos em reator de pirólise do ECS, BCP 1, BCP 2, BCP 3, BCP 4, BCP 5 e BCP 6.



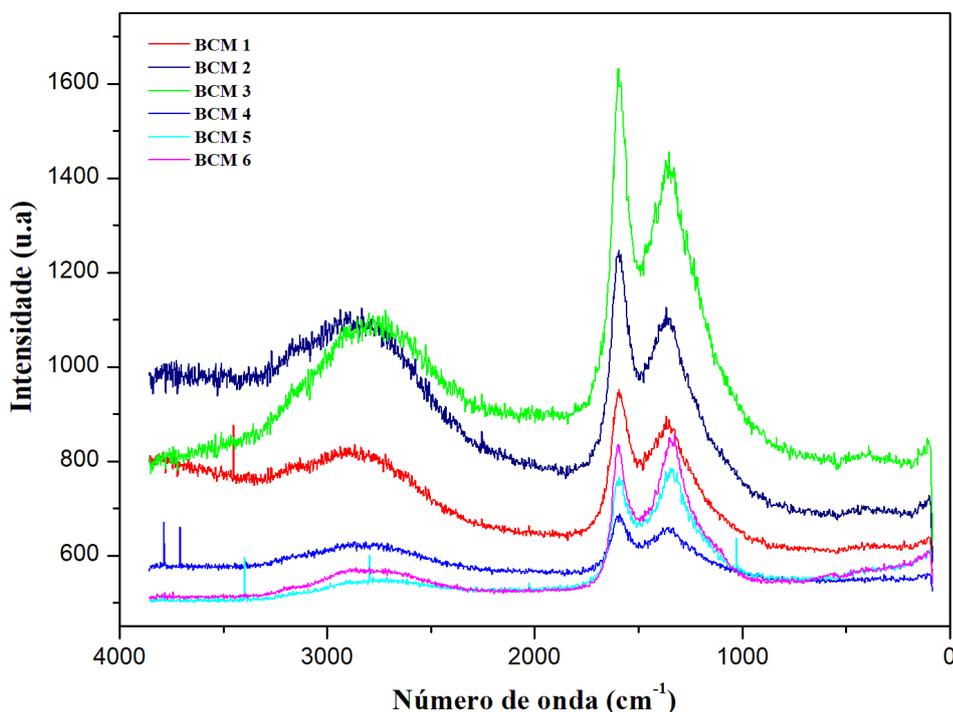
Fonte: O autor

### 5.3 Espectroscopia Raman

Nas **Figuras 14 e 15** são mostrados os espectros RAMAN das amostras de biocarvão sintetizados na mufla (BCM – 350, 500 e 700°C) e no reator de pirólise (BCP – 350, 500 e 700°C). Os espectros mostraram duas bandas em 1360 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  para ambos BCs e são designados como banda D e G. Essas bandas são características de carbono pirogênico na amostra (YIYING et al., 2024).

A parte amorfa do material é ressaltada nos espectros, visto que as linhas largas são um indicativo do quão amorfo o biocarvão se apresenta (PADILHA, 2017) e podem ser confirmadas quando se analisa os valores de IC nos difratogramas de raios x (XRD) das amostras para ambas as condições de síntese. Não foi possível observar bandas no espectro de RAMAN para o ECS do material.

Figura 14 - Espectros RAMAN de biocarvões sintetizados na mufla.

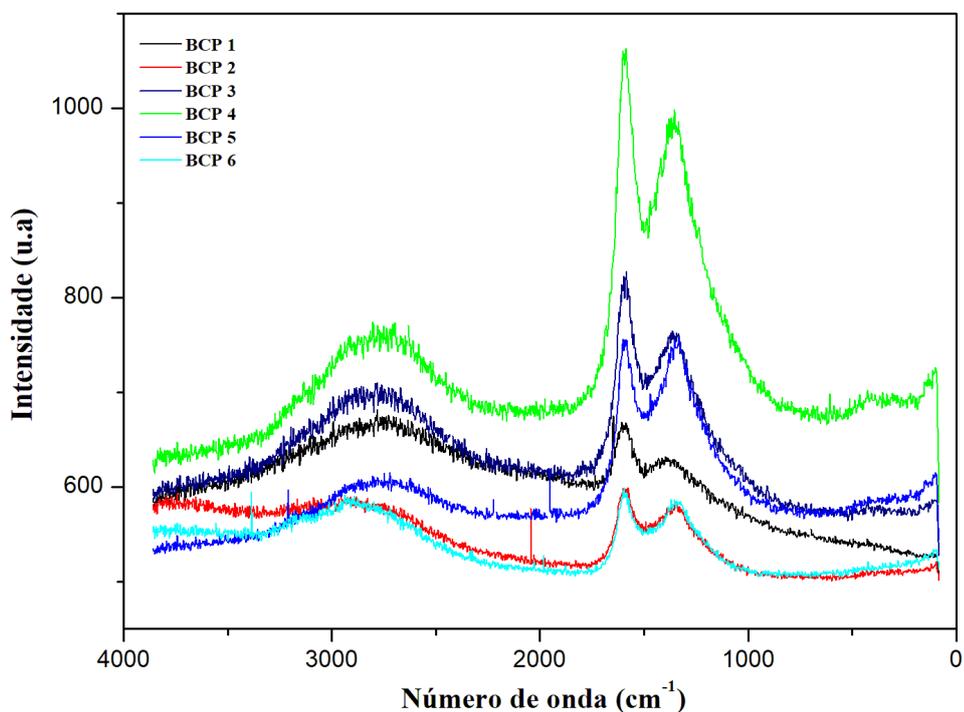


Fonte: O autor.

Grupamentos do tipo -OH, anéis aromáticos e C = C que estão presentes nas estruturas que formam materiais lignocelulósicos vibram em torno de 1500 cm<sup>-1</sup> a 2000 cm<sup>-1</sup> no espectro Raman e como pode ser visto, há uma suavização no perfil dessas curvas nessa região, na qual a amplitude e a largura das bandas diminuem com a elevação da temperatura devido à degradação do material nas condições da mufla gerando uma maior parte amorfa.

Para os espectros Raman do reator de pirólise (BCP), nota-se um comportamento diferente, bandas menos intensas, diferente dos BCMs. A condição da atmosfera inerte produziu menos defeitos ao material, evidenciando um grau de desordem maior, o que possivelmente tem relação com os resultados de IC observados para o material nessas condições.

Figura 15 - Espectros RAMAN de biocarvões sintetizados no reator de pirólise.



Fonte: O autor.

O aumento na desordem e no grau de defeitos é uma parte importante a ser observada nos espectros dos BCs, pois estão relacionadas com a reatividade do biocarvão. A relação de intensidade do pico D para o pico G pode avaliar o grau de defeitos na superfície do biochar.

Linhas mais largas e defeitos de bordas maiores observadas no pico D é um indicativo do empilhamento da estrutura de grafite do material de carbono (ZANG, 2015). Este comportamento é reforçado ao observar o pico G, que faz referência ao grau de grafitação do biochar, ou seja, a rede de grafite ideal (XU et al., 2022).

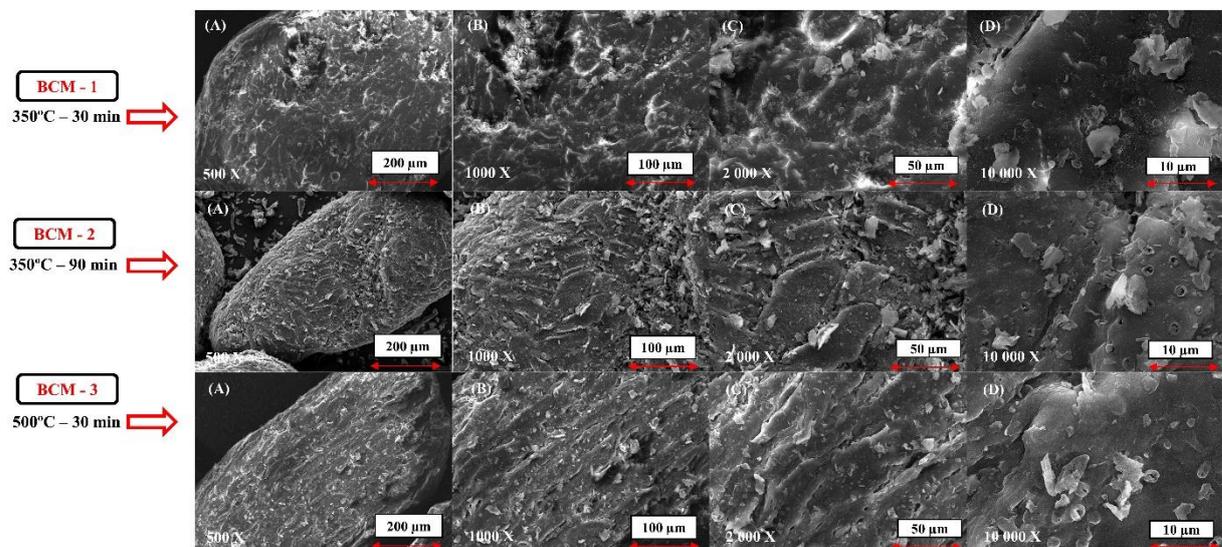
Estes fatores podem sugerir que os BCMs sejam mais reativos devido ao maior número de ligações disponíveis, destacando suas potencialidades de reter íons e contaminantes. Por outro lado, os BCPs podem indicar uma menor tendência a capturar estes compostos por se apresentarem menos amorfos do que os BCMs (MARTINS, 2018).

#### 5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de Raios X (EDS)

As micrografias MEV dos BCs produzidos em atmosfera limitada de O<sub>2</sub> podem ser observadas nas **Figuras 16 e 17**. O estudo sobre as morfologias auxilia na interpretação da modificação estrutural sofrida pelo BC durante o tratamento térmico. Os BCs foram investigados quanto à sua natureza superficial e à influência dos fatores de síntese pré-estabelecidos (tempo e temperatura).

Pode-se notar que a morfologia dos BCs não se apresenta de maneira uniforme, fator que se estende durante toda a faixa de aquecimento. Tal fato pode ser atribuído à maneira como o material se decompõe durante a rampa de aquecimento, causando a presença de estruturas tão irregulares (FERNANDÉZ et al., 2012).

Figura 16 – Micrografias do pó dos BCMs (BCM1, BCM2 e BCM3) sob atmosfera limitada de O<sub>2</sub> em aumentos (A) 500 x, (B) 1000 x, (C) 2 000 x e (D) 10 000 x.



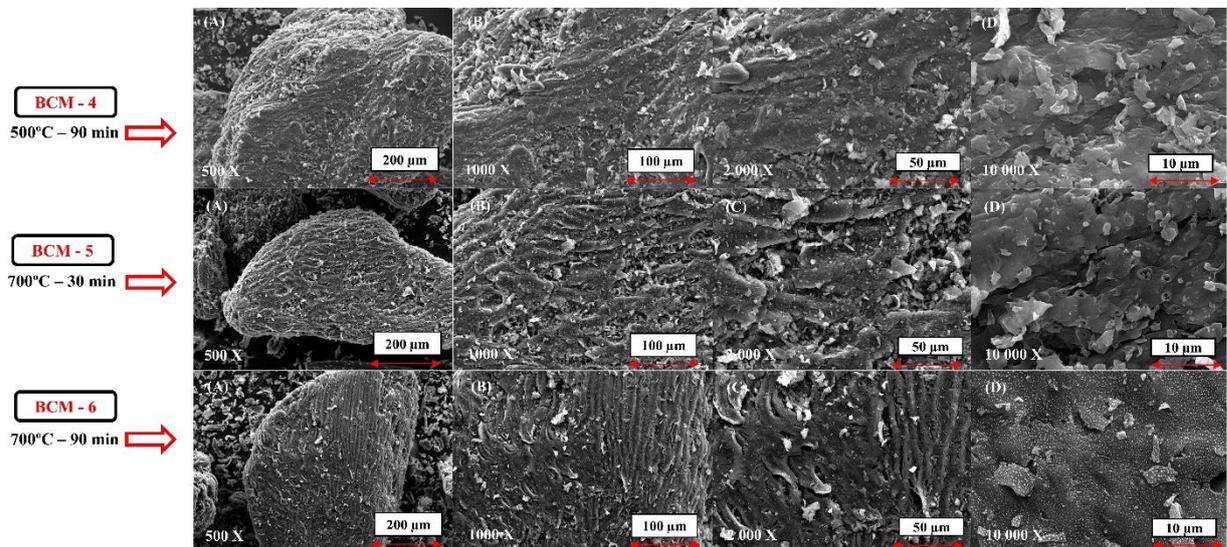
Fonte: O autor (Obtidas na Central Analítica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará).

Os BCs sintetizados em temperaturas mais elevadas apresentaram morfologias mais distinta. Fato que pode ser atribuído à quebra de constituintes lignocelulósicos (SOLOMON, 2020), como foi observado nos espectros FTIR, a diminuição de intensidade das bandas entre 870 – 1600 cm<sup>-1</sup> e 1366 – 1444 cm<sup>-1</sup>, referentes a esses grupos funcionais.

Com o aumento da temperatura e um tempo maior de retenção, os compostos presentes nas biomassas lignocelulósicas começam a se decompor e volatilizar, tornando assim mais visível os diversos tipos de rugosidades e trincas (HASSAN et al., 2020). Observa-se que no

primeiro conjunto de micrografias da **Figura 16** (BCM 1 – 350 °C, 30 min) não há nenhum poro visível e que conforme as condições mudam, a forma da superfície do BC vai se alterando.

Figura 17 – Micrografias do pó dos BCMs (BCM4, BCM5 e BCM6) sob atmosfera limitada de O<sub>2</sub> em aumentos (A) 500 x, (B) 1000 x, (C) 2 000 x e (D) 10 000 x.



Fonte: O autor (Obtidas na Central Analítica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará).

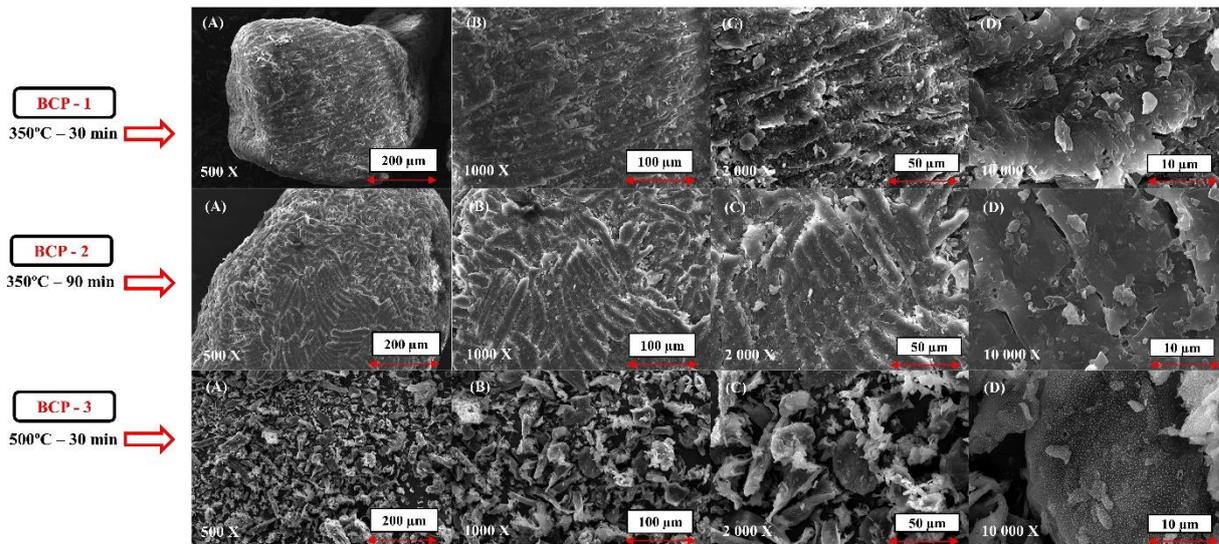
A presença de partículas irregulares aumentou de maneira significativa para os BCs sintetizados no reator de pirólise, conforme visto nas **Figuras 18 e 19**. A heterogeneidade estrutural já observada anteriormente nos BCs sob a atmosfera limitada de O<sub>2</sub> se intensificou para estes. As formas das partículas mudaram conforme o aumento da temperatura, a natureza de degradação de suas estruturas químicas são praticamente as mesmas em ambas as condições de síntese, algo que pode ser confirmado quando seus espectros de FTIR são analisados.

A morfologia irregular dessas partículas se intensificou sob temperaturas de pirólise mais altas (500 – 700 °C), passando a exibir várias formas. A fragmentação dessas partículas pode ser devido à decomposição da celulose e hemicelulose (XIAO et al., 2018).

Nota-se uma diferença significativa em relação ao tamanho médio das cavidades junto à mudança estrutural sofrida pelo material no decorrer do tempo de retenção. As irregularidades superficiais observáveis variam de tamanhos de 3,69 a 5,14 μm (30 a 90 min – 500 °C). De forma similar, nas condições de 700 °C (30 a 90 min), a média entre os tamanhos destas cavidades observadas nas partículas foi de 5,61 μm. Pode-se sugerir um ganho de maior área superficial para os BCs nessas condições (HASSAN et al., 2020).

O resultado das modificações sofridas pelos BCPs no processo de síntese resultou em estruturas que apresentaram superfícies heterogêneas e rugosas, com cavidades cujos tamanhos médios foram superiores aos dos BCMs, conforme detalhado nas **Tabelas 3 e 4**.

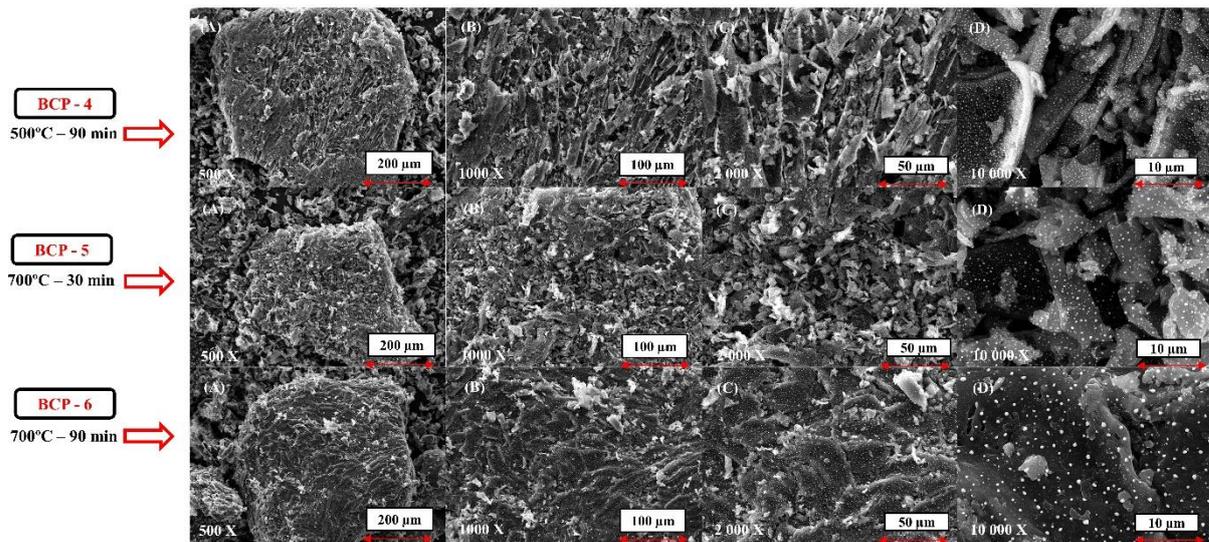
Figura 18 – Micrografias do pó do BCPs (BCP1, BCP2 e BCP3) sintetizados no reator de pirólise em aumentos (A) 500 x, (B) 1000 x, (C) 2 000 x e (D) 10 000 x.



Fonte: O autor (Obtidas na Central Analítica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará).

Essas cavidades visíveis podem se apresentar irregularmente dispostas durante um processo de pirólise lenta, permanecendo de certa forma robustas e resistentes à quebra em temperaturas variando de 300 a 500 °C (DOWNIE et al., 2009). No entanto, sendo propensas a quebras quando se tem uma variação de aquecimento maior (800 – 1200 °C), o que é observado nas ampliações em 10 000 x da **Figura 18**.

Figura 19 – Micrografias do pó do BCPs (BCP4, BCP5 e BCP6) sintetizados no reator de pirólise em aumentos (A) 500 x, (B) 1000 x, (C) 2 000 x e (D) 10 000 x.



Fonte: O autor (Obtidas na Central Analítica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará).

Em síntese, baseado nas propriedades morfológicas, pode-se sugerir que tais materiais apresentam um maior número de partículas com formatos de cavidades fragmentadas sob temperaturas elevadas sendo potencialmente apropriados para uma remediação ambiental. Essas cavidades irregulares formadas na superfície dos BCs aumentam a capacidade de retenção da água (LIU et al., 2017).

### 5.5 Tamanho médio das cavidades nas partículas

As condições de síntese dos BCs influenciaram de maneira significativamente a estrutura morfológica do material, como é visto nas imagens MEV. As condições pré-estabelecidas determinaram a natureza heterogênea das partículas em toda a superfície da amostra. O tamanho médio das cavidades observadas foi estimado por meio do programa ImageJ e os resultados estão expostos nas **Tabelas 3 e 4**.

Observa-se que, com o aumento gradual da temperatura em ambos os ambientes de síntese, há um expressivo aumento no tamanho médio das cavidades presentes nas partículas. Os BCs obtidos em atmosfera limitada de O<sub>2</sub> (500 – 700 °C) deram origem a partículas com cavidades de tamanhos médios variando na faixa de 1,53 a 2,59 µm, sendo este um resultado bastante promissor para a utilização desse material na adsorção de contaminantes emergentes (GUPTA et al., 2020).

Tabela 3 - Tamanho médio das cavidades presentes nas partículas obtidas em atmosfera limitada de O<sub>2</sub>.

<b>TAMANHO MÉDIO DAS CAVIDADES PRESENTES NAS PARTÍCULAS</b>			
<b>Biocarvão (O<sub>2</sub>)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Tamanho médio</b>
<b>BCM 01</b>	350	30	1,03 µm
<b>BCM 02</b>	350	90	0,62 µm
<b>BCM 03</b>	500	30	1,53 µm
<b>BCM 04</b>	500	90	0,97 µm
<b>BCM 05</b>	700	30	2,59 µm
<b>BCM 06</b>	700	90	2,05 µm

Fonte: O autor.

O tratamento térmico também revelou mudanças na estrutura morfológica das partículas dos BCs sintetizados no reator de pirólise, conforme é visto nas micrografias da **Figura 18 e 19**. A atmosfera inerte sob as mesmas condições de temperatura e tempo, deu origem a formas cavidades maiores e mais fragmentadas, em comparação com os BCs obtidos na mufla 500 – 700°C (30 e 90 minutos), os quais obtiveram tamanhos médios de 5,14 e 5,61 µm, demonstrando por tanto que as condições inertes degradaram de forma diferente a estrutura do material, fazendo surgir rugosidades maiores e diversificados.

A remoção dos voláteis presentes no material contribuiu para o surgimento de cavidades maiores e mais definidas, aumentando assim o número de sítios ativos. O menor teor de carbono nos BCMS, conforme evidenciado nas **Figuras 20 e 21**, indica a oxidação do carbono na estrutura da biomassa, o que resulta no colapso da estrutura e na redução de volume dessas cavidades e da área superficial (ANGIN, 2013).

Tabela 4 - Tamanho médio das cavidades presentes nas partículas obtidas em reator de pirólise N<sub>2</sub>.

<b>TAMANHO MÉDIO DAS CAVIDADES DAS PARTÍCULAS</b>			
<b>Biocarvão (N<sub>2</sub>)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Tamanho médio</b>
<b>BCP 01</b>	350	30	2,79 µm
<b>BCP 02</b>	350	90	2,09 µm
<b>BCP 03</b>	500	30	3,69 µm
<b>BCP 04</b>	500	90	5,14 µm
<b>BCP 05</b>	700	30	5,61 µm
<b>BCP 06</b>	700	90	3,32 µm

Fonte: O autor.

### 5.5 Espectroscopia por energia dispersiva – EDS

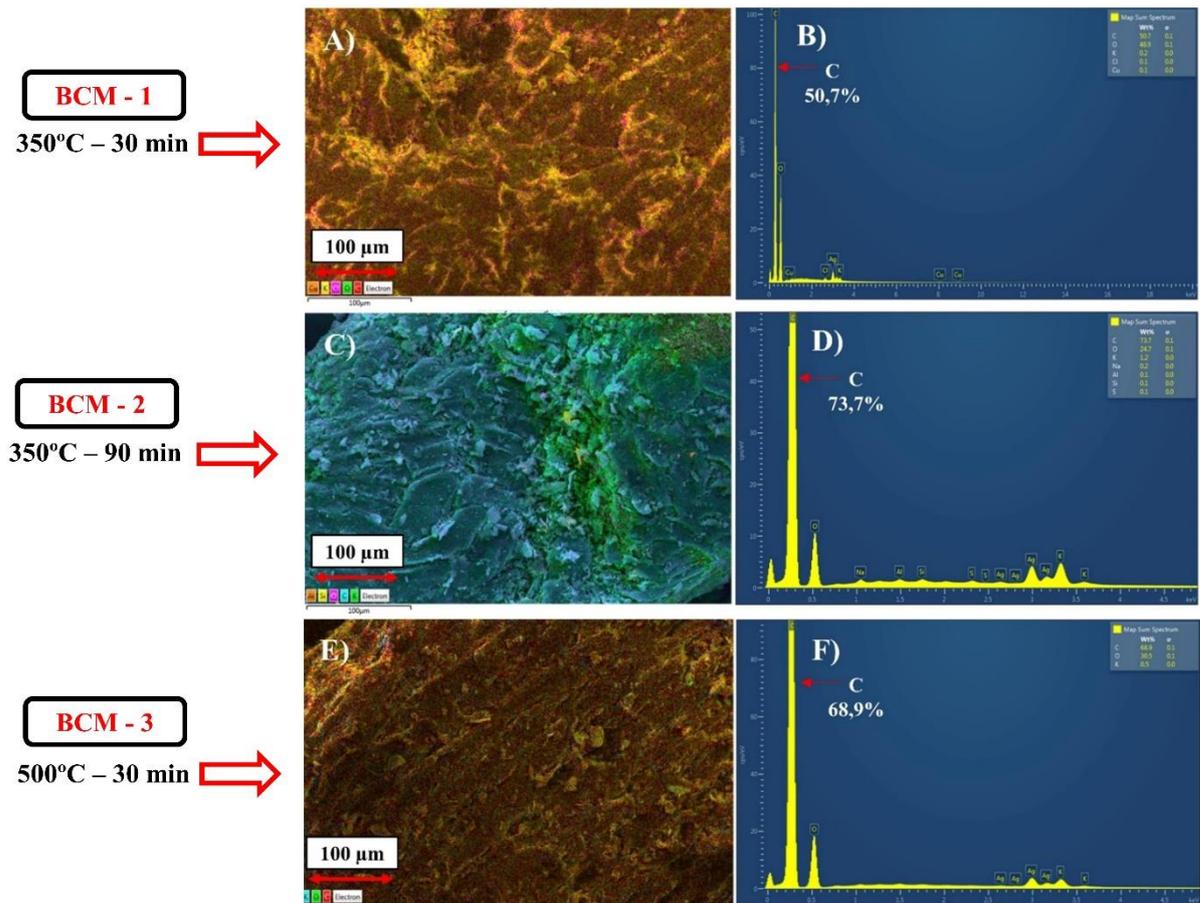
Os mapeamentos e espectros EDS são mostrados nas **Figuras 20 e 21**, referentes aos BCs produzidos em atmosfera limitada de O<sub>2</sub>. Foram analisadas, principalmente, em relação ao teor de carbono presente nas diferentes condições (temperatura e tempo). Biomassas do tipo vegetal apresentam em sua composição química maior quantidade dos elementos carbono, hidrogênio e oxigênio, pois ambos se combinam para formar os polímeros celulose, hemicelulose e lignina (SILVA et al., 2009).

Na **Figura 20**, de modo geral, pode-se verificar em todos os gráficos de composição química, a predominância de C e O com ênfase na % de C, conforme esperado para um material lignocelulósico.

Destaca-se nas **Figuras 20 (C) e (D)** (350 °C e 90 minutos) % de C igual a 73,7 % superior ao obtido em A e B (350 °C e 30 minutos). O aumento percentual de carbono, em comparação com as condições iniciais de síntese do material, sugere que o mesmo apresenta uma rápida degradação quando submetido a um tempo de retenção maior. Esses resultados corroboram com a discussão a respeito da morfologia fragmentada observada na **Figura 16**.

As condições em questão (350 °C e tempos de 30 e 90 minutos) são promissoras para a degradação de biomassas lignocelulósicas. Durante o início do tratamento térmico, observa-se uma rápida decomposição dos compostos voláteis presentes e uma suscetível mudança morfológica na superfície do BC (SOLOMON, 2020). Esses fatores acabam influenciando no rendimento do material, conforme visto na **Figura 10**.

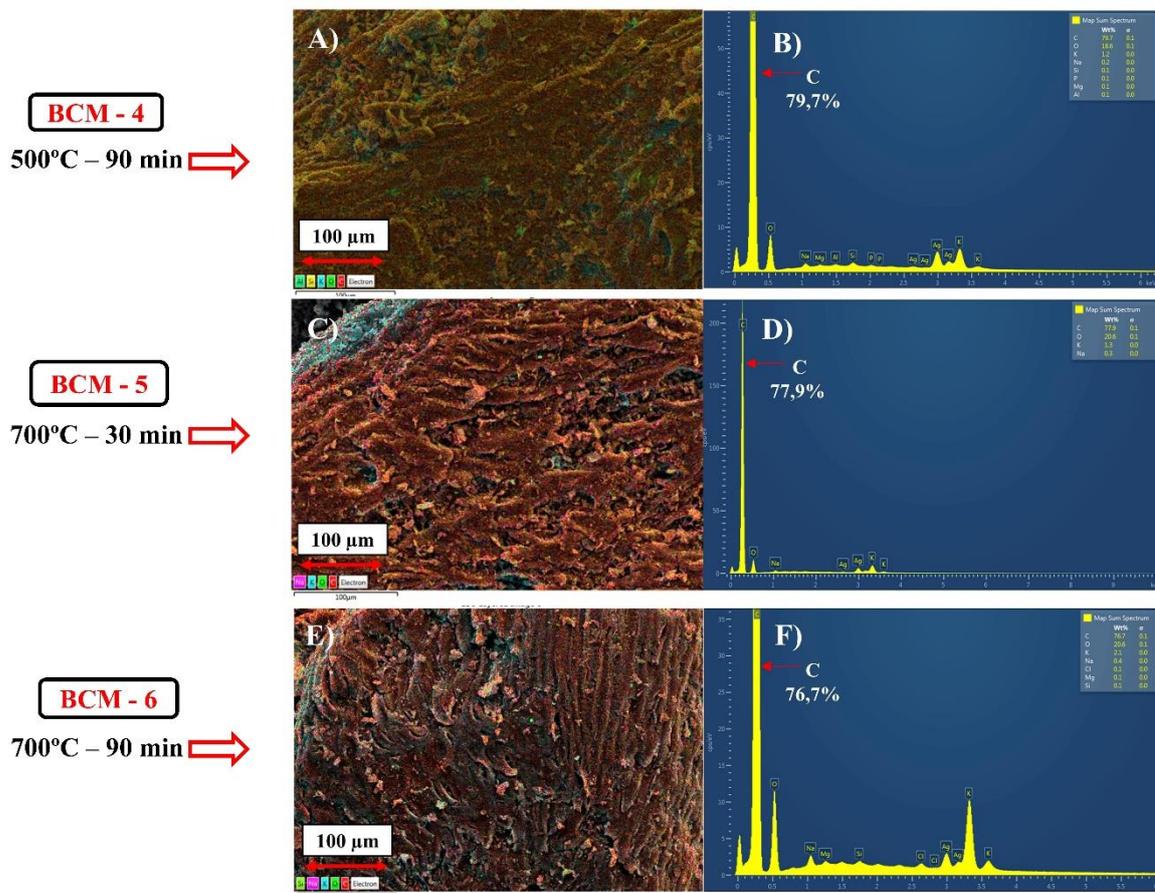
Figura 20 – Mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x dos BCs (BCM 1, BCM 2 e BCM 3) e gráficos de composição química.



Fonte: O autor (Obtidas na Central Analítica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará).

Algo semelhante é observado na **Figura 21**, a % de C atinge seu máximo de 77,9 % nas condições de 700°C e 30 minutos (micrografias C e D) e diferente da análise anterior, a % de carbono apresentou pouca variação no tempo de 90 minutos para esta temperatura. A diferença percentual pode ser de origem da degradação de grupos hemicelulósicos que acabam por se decompor em subprodutos voláteis (MACÊDO, 2012).

Figura 21 - Mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x dos BCs (BCM 4, BCM 5 e BCM 6) e gráficos de composição química.

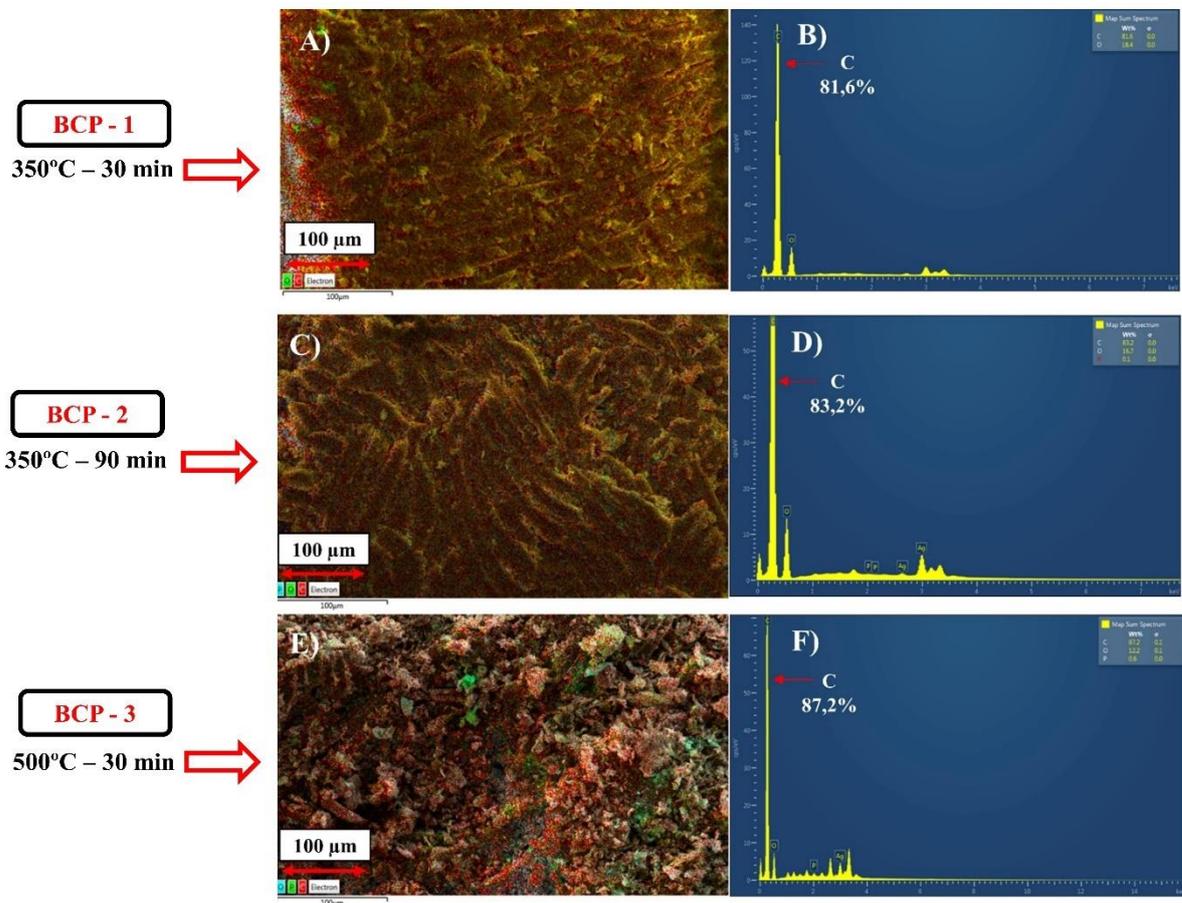


Fonte: O autor (Obtidas na Central Analítica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará).

Já para os BCs obtidos em atmosfera inerte **Figura 22 e 23**, observamos um aumento significativo para a % de C e conseqüentemente uma diminuição da % de O, em comparação com os BCs em condições limitadas de O<sub>2</sub>. Esse comportamento corrobora com a discussão de que os grupos funcionais oxigenados foram deteriorados com mais facilidade na presença de uma atmosfera inerte.

O aumento da temperatura de carbonização resultou em maior grau de carbonização de BC, pois quanto maior a temperatura, maior é a quantidade de material volátil desprendido durante a pirólise, tais como gases condensáveis, não condensáveis e água, restando uma maior concentração de carbono no resíduo sólido (ANTONIO, L; CLAUDIA, M, 2015).

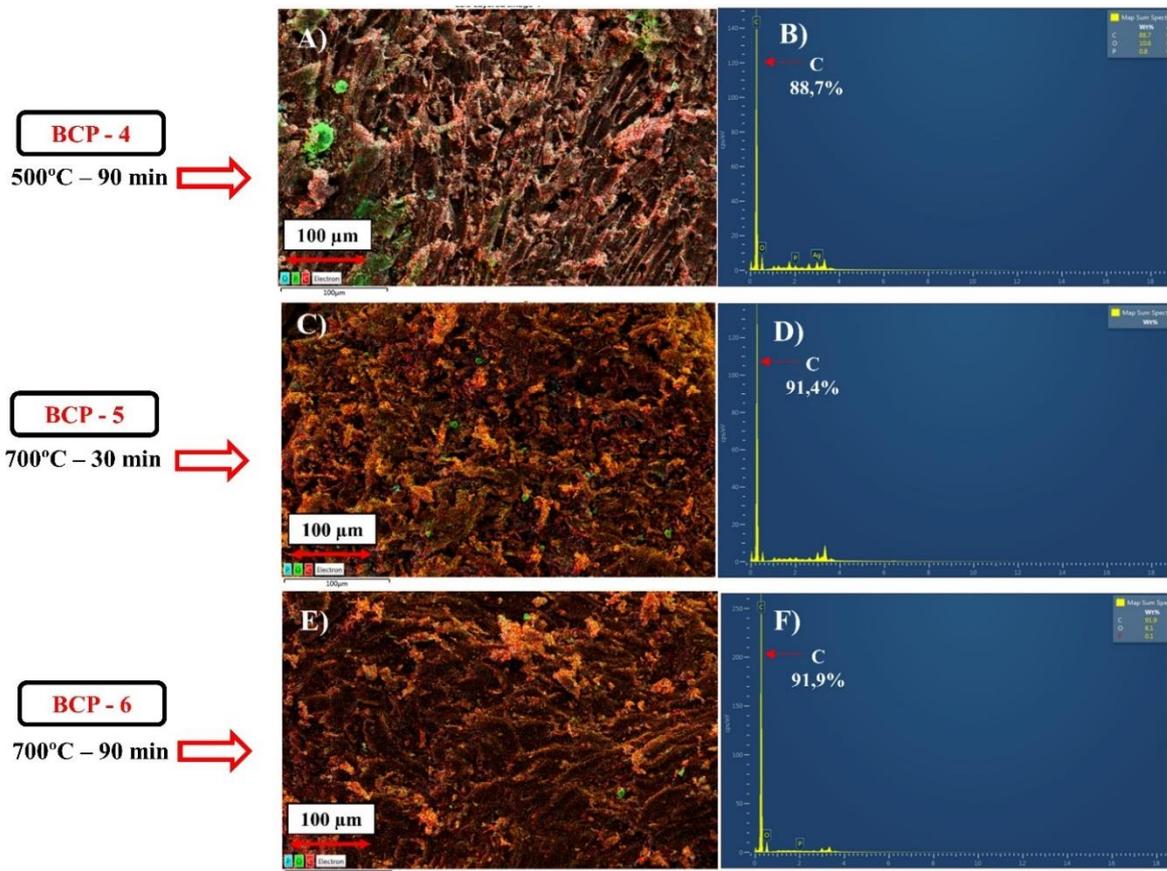
Figura 22 - Mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x dos BCs (BCP 1, BCP 2 e BCP 3) e gráficos de composição química.



Fonte: O autor (Obtidas na Central Analítica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará).

O rendimento do carvão também é afetado pelas condições de pirólise, como pode ser visto na **Figura 11** e de certa forma mantém relação com os teores elevados na porcentagem de carbono, vistos nos gráficos de composição química, a atmosfera inerte favoreceu um maior rendimento dos BCs pois degrada de forma diferente os constituintes da biomassa elevando o percentual de carbono ao longo do processo de síntese favorecendo a formação de resíduo sólido.

Figura 23 - Mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios-x dos BCs (BCP 4, BCP 5 e BCP 6) e gráficos de composição química.



Fonte: O autor (Obtidas na Central Analítica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará).

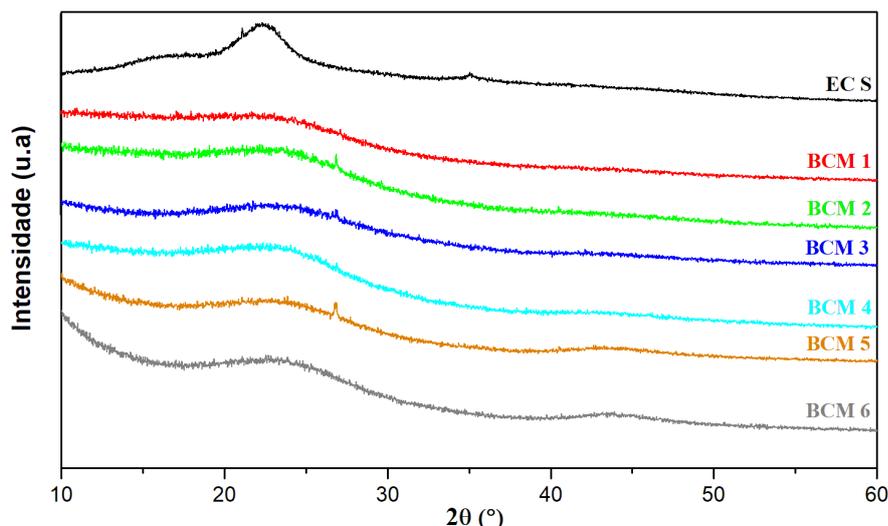
## 5.6 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas mostrados nas **Figuras 24 e 25** representam os BCs sintetizados nas condições da mufla (BCM) e no reator de pirólise (BCP). As informações coletadas permitiram analisar o índice de cristalinidade (IC) dos BCs, assim como deduzir informações estruturais de ambas as condições aos quais foram submetidos.

As amostras apresentaram picos de difração característicos relacionados a celulose I (BONARSKI, 2011) especificamente aqueles em  $2\theta = 16^\circ$  (plano 101),  $22^\circ$  (plano 011) e  $34^\circ$  (plano 002), que fazem referência a cristalinidade das estruturas da celulose (SUBRATTI, 2021). A protuberância evidenciada no BCM 4 (500 °C e 90 minutos) entre 15 e 30° sugere que a fase cristalina da celulose na biomassa original foi decomposta a 500 °C (GUPTA et al., 2020), enquanto a hemicelulose se decompõe completamente a 300 °C a decomposição da celulose ocorre entorno de 400 e 500 °C (SHAABAN et al., 2013).

É típico de um polímero que tenha em sua estrutura a celulose não apresentar picos intensos e estreitos como os materiais mais cristalinos e isso decorre porque apresentam reflexões de Bragg mais alargadas e sobrepostas a um padrão difuso (halo amorfo), deixando em evidência a existência de duas regiões (cristalinas e amorfas) (COSTA, 2020).

Figura 24 - Difratomogramas das amostras (ECS, BCM 1, BCM 2, BCM 3 BCM 4, BCM 5 e BCM 6) para os BCs da mufla.



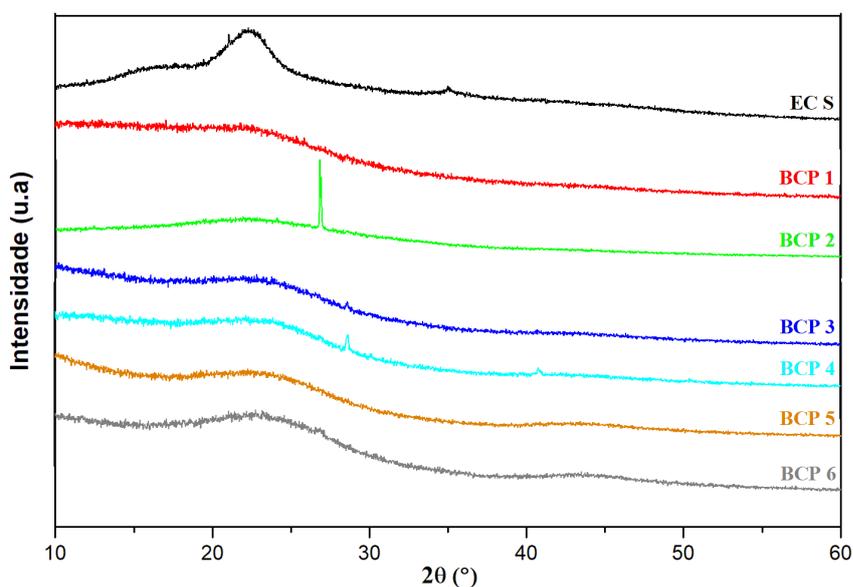
Fonte: O autor.

Ao analisar o comportamento dos picos de difração nos materiais obtidos pela pirólise nota-se uma diminuição na intensidade dos picos de difração, o que pode ser atribuído ao tratamento térmico, pois estruturas poliméricas cristalinas presentes como a celulose I sofrem degradação e, conseqüentemente, redução em suas interações laterais que ocorre em torno de aproximadamente 300°C (DEHKHODA et al., 2014).

Em concordância com os resultados da análise de EDS, o tratamento térmico com temperaturas mais elevadas e tempo de residência maior favorece a formação de resíduos carbonáceos, material predominantemente amorfo que se origina devido à perda de voláteis.

Devido a esse processo de degradação estrutural sofrido, obteve-se difratogramas onde a intensidade dos picos diminui drasticamente, isso reflete nos valores de IC dos materiais, como pode ser visto nas **Tabelas 5 e 6**. A presença de maior formação da porção amorfa revela informações de teores elevados de lignina, já que nas temperaturas avaliadas, principalmente, em 500 e 700 °C, a hemicelulose já não existe mais.

Figura 25 - Difratomogramas das amostras (ECS, BCP 1, BCP 2, BCP 3 BCP 4, BCP 5 e BCP 6) para os BCs do reator de pirólise.



Fonte: O autor.

O IC encontrado no endocarpo do coco seco (ECS) foi de 98,78 % e como esperado, esse valor começa a diminuir à medida que os parâmetros reacionais (tempo e temperatura) variam, indicando a alta degradação da celulose (SHAABAN et al., 2014).

Tabela 5 - Índice de cristalinidade (IC) para as amostras (ECS, BCM 1, BCM 2, BCM 3 BCM 4, BCM 5 e BCM 6) para os BCs da mufla.

AMOSTRA	IC (%)
EC S	98,78
BCM 1	70,22
BCM 2	74,47
BCM 3	91,23
BCM 4	86,96
BCM 5	91,54
BCM 6	87,78

Fonte: O autor.

Os ICs para os BCs sintetizados sob atmosfera limitada de O<sub>2</sub> apresentaram um aumento consecutivo observado até o BCM 3 (500 °C e 30 minutos), tal comportamento reforça a discussão referente a degradação dos componentes amorfos lignina e hemicelulose (ROGÉRIO et al., 2021). Em contraste, os resultados dos ICs para os BCs obtidos em atmosfera inerte no mesmo intervalo observado para o BCM 3 foram superiores.

Como visto anteriormente a atmosfera inerte decompõe os constituintes da biomassa diferente da atmosfera oxidativa, resultando em maior quantidade de carbono formada conforme discutido nos gráficos de mapeamentos elementares (**Figura 22 e 23**).

O aumento do IC para os BCPs pode ter ocorrido devido a recristalização das regiões amorfas na borda das regiões cristalinas da fibra de celulose (NASCIMENTO et al., 2014). Como os grupos hidroxila da celulose podem formar novas pontes de hidrogênio entre eles nos componentes amorfos como resultado da remoção de hemicelulose e lignina (EICHHORN et al., 2010).

Tabela 6 - Índice de cristalinidade (IC) para as amostras (ECS, BCP 1, BCP 2, BCP 3 BCP 4, BCP 5 e BCP 6) para os BCs do reator de pirólise.

AMOSTRA	IC (%)
EC S	98,78
BCP 1	84,83
BCP 2	84,10
BCP 3	90,34
BCP 4	96,96
BCP 5	95,46
BCP 6	94,25

Fonte: O autor.

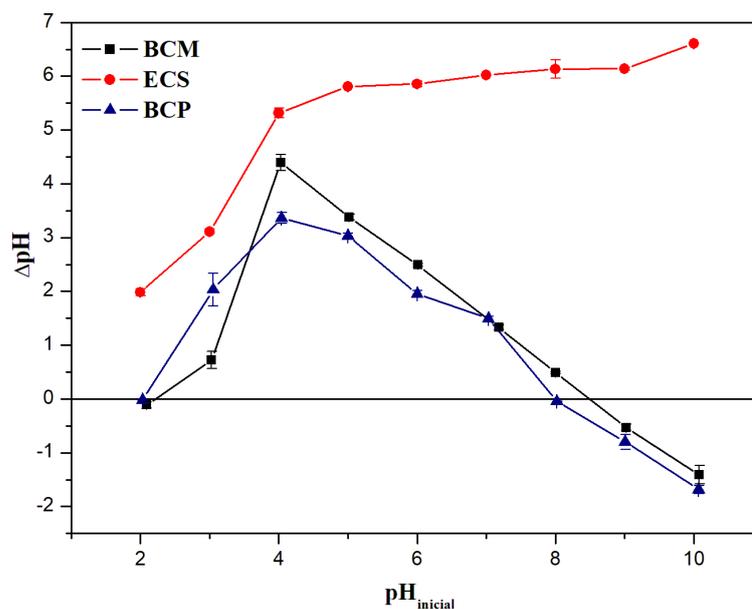
### 5.7 pH no ponto de carga zero (PCZ)

O  $pH_{PCZ}$  é um parâmetro indicativo sobre a natureza das cargas de superfície do material. A análise desses pontos permite fazer uma discussão acerca do processo de adsorção sob um pH de solução específico, com base na carga do adsorbato (VIEIRA et al., 2009)

O  $pH_{PCZ}$  foi determinado para os BCs (BCM 5 e BCP 5), a fim de verificar a distribuição das cargas superficiais em suas superfícies, como pode ser visto na **Figura 26**. O pH de carga zero é dado pelo ponto de inflexão do  $\Delta pH$  (pH final – pH inicial) e o pH inicial das soluções salinas.

Quando  $pH > pH_{pcz}$ , é favorável à adsorção de corantes catiônicos devido à existência de grupos funcionais como  $OH^-$ ,  $COO^-$ . Já quando o  $pH < pH_{pcz}$  a adsorção de corante aniônico é favorecida porque as superfícies dos adsorventes tornam-se carregado positivamente (ZHOU et al., 2019).

Figura 26 - pH no ponto de carga zero (PCZ) BCM, BCP e ECS.



Fonte: O autor.

Dessa forma, tanto o BCM 5 quanto o BCP 5 apresentaram carga negativa em suas superfícies para adsorção catiônica em pHs acima de 2,03 - 8,02 (BCP 5) e 2,09 - 8,45 (BCM 5). Isso representa um resultado favorável para um adsorvente catiônico, indicando que ambos os BCs podem atuar em faixas de pH bastante semelhantes na adsorção de íons catiônicos. Desse modo, espera-se que a adsorção de contaminantes, como o corante azul de metileno, seja favorecida em valores de pH alcalinos, nos quais as superfícies tendem a adsorver cátions (BINGBING et al., 2016).

O tratamento térmico a que os BCs foram submetidos favoreceu os resultados de adsorção. As cargas superficiais do material de partida (ECS) em relação aos BCs são distintas. Não houve uma diferença significativa em relação às cargas superficiais para o BC obtido na condição de atmosfera inerte, pois, como pode ser observado, ambos se comportam praticamente da mesma forma dentro de uma determinada faixa de pH.

### 5.8 Ensaio de adsorção com o corante azul de metileno

A fase dos testes de adsorção com o corante azul de metileno (AM) abordou as variáveis que afetam o processo de adsorção nos BCs. Investigou-se o impacto das concentrações iniciais de AM, da massa dos adsorventes utilizados, da força iônica e do pH da solução de AM

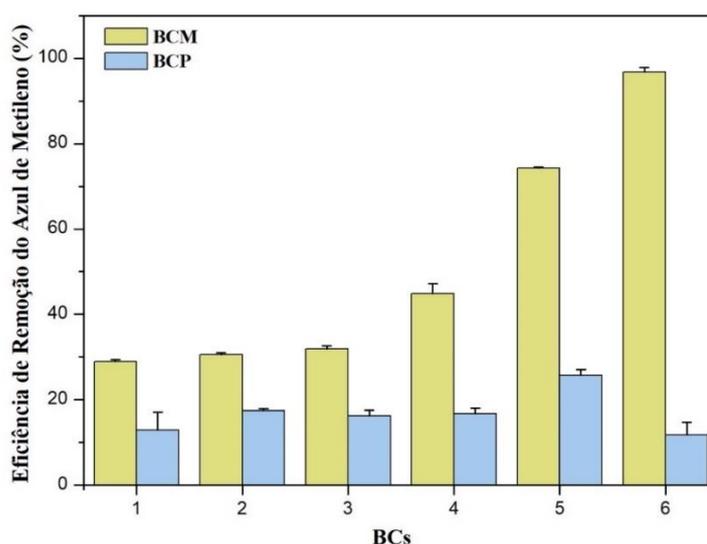
utilizando BCs específicos (BCM 5 – 700 °C, 30 min e BCP 5 – 700 °C, 30 min) produzidos por meio de conversão térmica com condições limitas de O<sub>2</sub> na mufla e atmosfera inerte no reator de pirólise. O intuito era estabelecer a relação entre as propriedades dos BCs e a eficiência de adsorção do AM.

Para auxiliar na escolha dos BCs utilizados nos testes de adsorção, foram empregados os resultados obtidos na etapa de caracterização dos materiais. Onde observou-se superfícies estruturais com maiores quantidades de partículas rugosas e heterogeneidade superficial. Como discutido anteriormente, a quantidade, o formato e a natureza dessas partículas são indicativos da eficiência potencial do BC no processo de adsorção.

### 5.8.1 Ensaios de triagem para a adsorção do Azul de Metileno.

A concentração inicial de 10 mg L<sup>-1</sup> foi testada para analisar a influência da concentração de AM na captação pelos diversos BCs, conforme observado na **Figura 27**. O BCM 6 apresentou a maior porcentagem de remoção, com 96,81%. No caso dos BCPs, aquele que obteve o melhor resultado foi o BCP 5, com 25,71% de percentual de remoção do AM.

Figura 27 - Ensaio de adsorção de triagem com os BCs (0,5 g/L<sup>-1</sup>, pH = 7,0, 10 mg/L<sup>-1</sup> e 60 min).



Fonte: O autor.

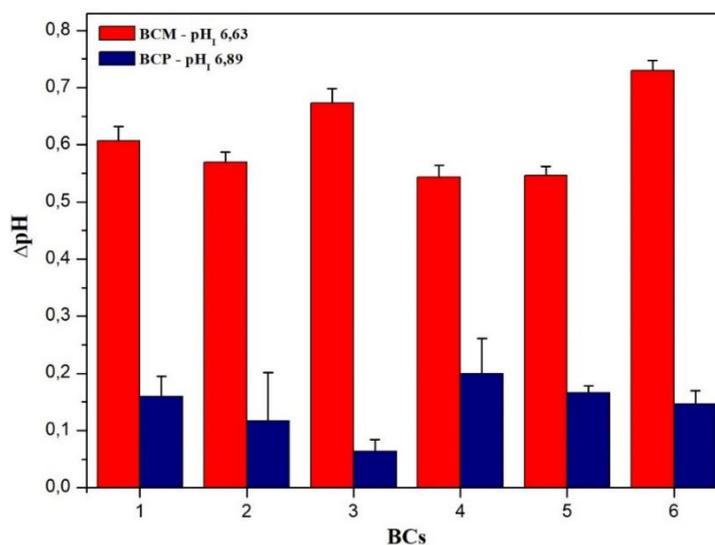
Os resultados obtidos nesta etapa corroboram com a discussão acerca da natureza superficial dos BCs. O potencial adsorptivo do material pode ser influenciado pela quantidade e pela forma que as cavidades superficiais adquirem durante o processo de síntese (GUPTA et

al., 2020). O BCM 6 apresentou uma média nos tamanhos dessas cavidades de 2,05  $\mu\text{m}$ , enquanto o BCP 5 registrou 5,61  $\mu\text{m}$ . Apesar de exibir uma média nos tamanhos das cavidades maiores que o BCM 6, é provável que os sítios ativos presentes no material tenham sofrido algum tipo de impedimento, visto que os BCPs apresentaram uma maior porcentagem de carbono conforme os mapeamentos e gráficos de composição química da superfície estrutural do BCP 5.

### 5.8.2 $\Delta\text{pH}$ ( $\text{pH}_i$ e $\text{pH}_f$ ) vs BCs

A **Figura 28** mostra o teste de triagem realizado para analisar a variação do pH da solução de AM ( $\Delta\text{pH}$ ) em comparação com os BCs. Com esses resultados, é possível investigar e compreender a distribuição de cargas superficiais presentes nos BCs e a influência delas no processo de adsorção. O pH inicial da solução de AM para os BCMs foi de 6,63. Os maiores valores de  $\Delta\text{pH}$  são observados nos BCMs 3 e 6, sendo 0,67 e 0,73, respectivamente.

Figura 28 - Variação do pH da solução AM ( $\Delta\text{pH}$ ) vs BCs



Fonte: O autor.

Os resultados referentes ao  $\Delta\text{pH}$  obtidos nos BCPs foram inferiores aos dos BCMs. O pH inicial observado nos BCPs foi de 6,89, e a maior diferença no  $\Delta\text{pH}$  é destacada no BCP 4, sendo 0,2. Dado que as atmosferas de síntese degradam os compostos presentes nos materiais de maneira diferente, é provável que a pequena variação nos valores de  $\Delta\text{pH}$  para os BCPs seja resultado de menos sítios de adsorção disponíveis nesses materiais (EICHHORN et al., 2010).

Um valor de pH mais elevado na solução indica um aumento na presença de íons  $\text{OH}^-$  no meio, o que, por sua vez, torna a superfície do BC negativa. Isso promove a atração eletrostática entre os íons carregados positivamente de corantes catiônicos e a superfície de BC carregada negativamente (BINGBING et al., 2016).

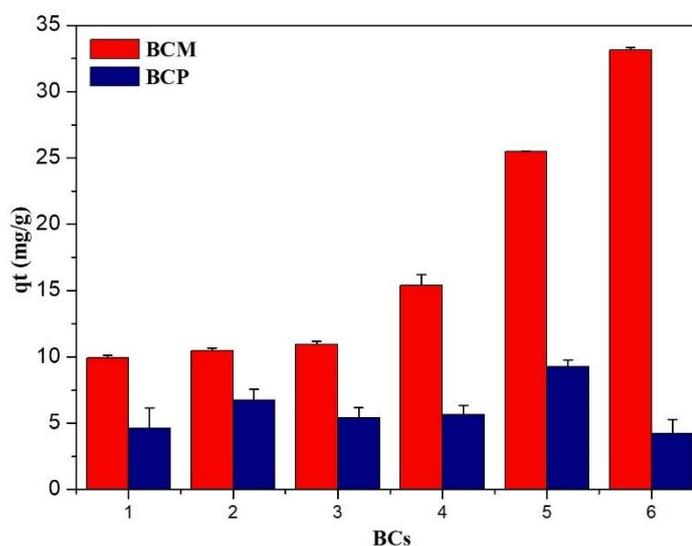
Compreender a variação do pH no meio, resultante da natureza superficial do material adsorvente, é de fundamental importância para a compreensão dos mecanismos de adsorção do BC. Uma vez que o mecanismo de adsorção de corante no BC é uma combinação de interação eletrostática, ligação de hidrogênio, interação de grupos funcionais e forças de Van der Waals (FATIH et al., 2022).

### 5.8.3 Quantidade máxima de adsorbato adsorvida em um tempo t

O tempo de contato representa um dos parâmetros utilizados para compreender como o processo de adsorção está ocorrendo e contribui para elucidar os resultados, justificando o potencial adsorptivo do material.

A capacidade de adsorção dos BCs, obtida por meio da triagem, é apresentada na **Figura 29**. Os resultados indicam que a quantidade de soluto adsorvida para os BCs aumenta gradualmente. Os BCs 5 e 6 registraram valores de  $q_t$  equivalentes a 12,76 e 16,58  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente, alcançando eficiências de remoção de 74,30% e 96,72%.

Figura 29 - Capacidade adsorptiva no tempo t dos BCs ( $1,0 \text{ g/L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7,0$ ,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e 60 min)



Os resultados expressivos de adsorção registrados para os BCMs são atribuídos ao tratamento térmico sofrido pelo material, conforme discutido anteriormente. A morfologia apresentada pelo material exibe características de um adsorvente com alto potencial adsorptivo, rugosidades e superfícies estrutural heterogênea (XIAO et al., 2018).

Com o tratamento térmico sofrido pelo material, a porção amorfa (lignina, hemicelulose e extrativos) presente na estrutura do endocarpo do coco foi removida (PENG et al., 2021; BHATTACHARJEE et al., 2020; THORESEN et al., 2020).

Observa-se um aumento gradual na capacidade adsorptiva do material à medida que as condições do tratamento térmico são alteradas. É provável que a degradação sofrida pelo material, em temperaturas e tempos de residência maiores, tenha ocasionado um aprimoramento na superfície do BC. Isso melhora os sítios ativos para adsorção do corante AM e, conseqüentemente, aumenta os resultados de qt (IGHALO et al., 2023).

Em contrapartida, os BCPs seguiram um padrão diferente dos BCMs. Os resultados de qt para esses materiais foram irregulares e inferiores aos BCMs. Do conjunto dos BCPs, aquele que obteve o melhor resultado em relação à quantidade adsorvida ao longo do tempo (qt) foi o BCP 5, com um valor de  $qt = 9,29 \text{ mg. g}^{-1}$  e uma eficiência de remoção de 25,96 %.

A presença de uma maior porção amorfa no material pode ter relação com a baixa quantidade de soluto removida ao longo do tempo "t". A maior quantidade de carbono formado no processo de síntese, conforme evidenciado nos mapeamentos e gráficos de composição química na **Figura 23**, pode ter diminuído a ação dos sítios ativos presentes no material.

#### 5.8.4 Testes de adsorção do corante AM pós-triagem

Após um estudo minucioso dos resultados de caracterização dos materiais e dos ensaios de adsorção realizados na etapa de triagem, foram selecionados os BCs (BCM 5 – 700 °C, 30 min e BCP 5 – 700 °C, 30 min) que apresentaram as melhores condições operacionais. Os BCs mencionados foram submetidos a testes, com ênfase nos parâmetros amplamente estudados na literatura ao buscar o desenvolvimento de materiais adsorventes de baixo custo com alto potencial adsorptivo.

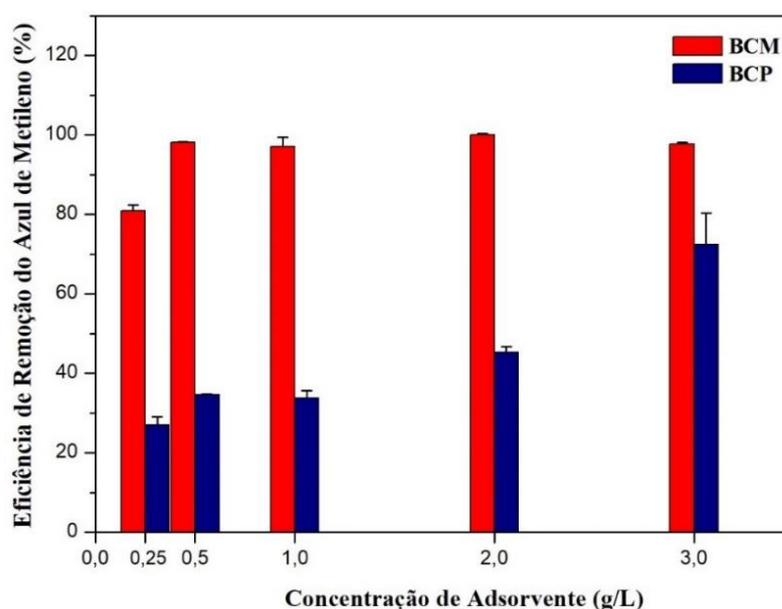
#### 5.8.4.1 Eficiência de remoção e dosagem do adsorvente

A **Figura 30** apresenta a eficiência de remoção do AM (5 ppm) em diferentes dosagens dos BCs ( $0,25 \text{ g/L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ g/L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ g/L}^{-1}$ ,  $2,0 \text{ g/L}^{-1}$  e  $3,0 \text{ g/L}^{-1}$ ). Observa-se que, ao variar a concentração do adsorvente, a eficiência de remoção é mais alta para os BCM 5. Nota-se, ainda, que a partir da concentração de  $0,5 \text{ g/L}^{-1}$  de adsorvente, a eficiência de remoção variou pouco ( $80,81 \%$ ,  $98,51 \%$ ,  $96,90 \%$ ,  $99,78 \%$  e  $97,56 \%$ ).

Tais resultados são promissores, pois demonstram que, com uma menor concentração de material adsorvente, o BCM 5 possibilita alcançar uma eficiência de remoção satisfatória. Isso implica na redução do gasto com material adsorvente pelas estações de tratamento, viabilizando o seu emprego.

Resultados análogos foram previamente descritos por Konneh et al. (2021), nos quais um aumento na massa do BC de coco de  $0,5 \text{ g/L}^{-1}$  para  $1,5 \text{ g/L}^{-1}$  resultou em variações mínimas na capacidade adsorvente do material para os compostos  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ . Esses resultados exibiram um comportamento no gráfico peculiar, caracterizado por variações percentuais mínimas em torno de 75% (KONNEH et al., 2021).

Figura 30 - Eficiência de remoção vs concentração dos adsorventes (BCs dosagem =  $0,25 \text{ g/L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ g/L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ g/L}^{-1}$ ,  $2,0 \text{ g/L}^{-1}$ , e  $3,0 \text{ g/L}^{-1}$ ;  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de AM,  $t = 60$  minutos;  $150 \text{ rpm}$  e  $\text{pH} = 7,0$ )



Fonte: O autor.

A variação da concentração do BCP 5 revelou um comportamento oposto ao observado com o BCM 5. Além de apresentar uma eficiência de remoção inferior ao BCM 5 em todas as concentrações do adsorvente, o BCP 5 obteve resultados abaixo de 80%. O melhor desempenho do BCP 5 foi alcançado com uma concentração do material de  $3,0 \text{ g/L}^{-1}$  (72,86%), o que, consequentemente, resulta em um aumento nos gastos com o material.

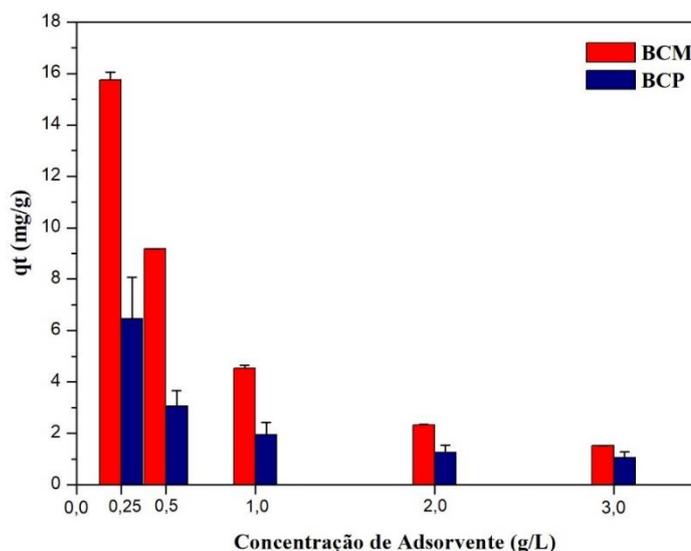
A escassa variação evidenciada na concentração do BCP 5 provavelmente decorre da quantidade de sítios ativos. Isso resulta na necessidade de utilizar quantidades maiores de BCP 5 para atingir uma eficiência de remoção superior (GORZIN et al., 2018).

Estes resultados reforçam a ideia de que a degradação dos grupos constituintes em ambos os materiais devido ao tratamento térmico ocorreu de maneira diferente, pois sob as mesmas condições os BCs apresentam diferenças significativas em seus potenciais adsorptivos.

#### 5.8.4.2 Quantidade máxima de adsorbato adsorvida em um tempo $t$ e a concentração do adsorvente

A relação entre as quantidades máximas de corante AM adsorvidas ao longo de um tempo ( $t$ ) e as concentrações dos BCs foi investigada e apresentada de acordo com o que foi observado na **Figura 31**. Nota-se que as concentrações dos BCs (BCM 5 e BCP 5) de  $0,25 \text{ g/L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ g/L}^{-1}$  resultaram nos melhores desempenhos em termos de quantidade máxima adsorvida de AM. O BCM 5 alcançou valores de  $15,80 \text{ mg. g}^{-1}$  para  $0,25 \text{ g/L}^{-1}$  e  $9,22 \text{ mg. g}^{-1}$  para  $0,5 \text{ g/L}^{-1}$  de BC. Enquanto isso, o BCP 5 registrou valores de  $6,45 \text{ mg. g}^{-1}$  para  $0,25 \text{ g/L}^{-1}$  e  $3,09 \text{ mg. g}^{-1}$  para  $0,5 \text{ g/L}^{-1}$  do material adsorvente.

Figura 31 - Quantidade máxima adsorvida no tempo  $t$  vs concentração dos BCs (5 mg/L<sup>-1</sup> de AM, pH = 7,0, 0,25 g/L<sup>-1</sup>, 0,5 g/L<sup>-1</sup>, 1,0 g/L<sup>-1</sup>, 2,0 g/L<sup>-1</sup> e 3,0 g/L<sup>-1</sup>, 60 min)



Fonte: O autor.

Os resultados obtidos estão em conformidade com algumas pesquisas que reportaram uma maior quantidade adsorvida de AM ao longo de um tempo em concentrações baixas de adsorvente. Kong et al. (2019) empregaram uma massa de BC de 0,2 g/L<sup>-1</sup> em sua investigação, obtida por meio da pirólise da casca do dendezeiro, e alcançaram uma capacidade máxima adsorvida de AM entre 5 e 20 mg. g<sup>-1</sup> (KONG et al., 2019). O autor também observou que o desempenho satisfatório do material em concentrações baixas de BC pode ser atribuído à sua maior área superficial BET, que atingiu até 410 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

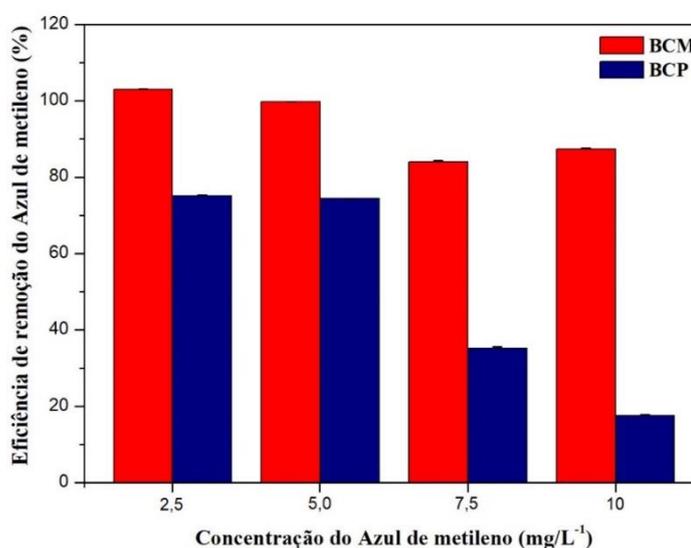
No estudo conduzido por Lonappan et al. (2016), que empregou BCs sintetizados a partir de madeira de pinho, esterco de porco e resíduos de papel como matéria-prima, foi observado um aumento expressivo na quantidade adsorvida ao longo de um tempo ( $qt$ ) para concentrações variando de 0,1 a 0,5 mg. g<sup>-1</sup> (LONAPPAN et al., 2016). O BC derivado de madeira de pinho registrou um aumento na quantidade adsorvida de aproximadamente 9 vezes com um aumento de 5 vezes na dosagem do adsorvente.

A análise dos resultados obtidos para a quantidade adsorvida ao longo de um tempo ( $qt$ ) de AM, em função das diferentes dosagens de BCs, indica que o BCM 5 demonstra um potencial significativamente maior na quantidade adsorvida. Este é superior em cerca de 5 vezes quando comparado ao BCP 5. Tais resultados refletem na escolha da dosagem mínima do material adsorvente utilizada nos testes.

### 5.8.4.3 Efeito da concentração do AM

Foram realizados ensaios variando a concentração inicial de adsorbato ( $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $7,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e massas de  $0,5 \text{ g/L}^{-1}$  para o BCM 5 e  $3,0 \text{ g/L}^{-1}$  para o BCP 5. Os ensaios foram realizados em triplicata sob agitação de 150 rpm e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 min. Os resultados a respeito da eficiência de remoção obtida nos testes são mostrados na **Figura 32**.

Figura 32 - - Eficiência de remoção vs concentração do AM (BCs dosagem =  $0,5 \text{ g/L}^{-1}$  BCM 5 e  $3,0 \text{ g/L}^{-1}$  BCP 5;  $t = 60$  minutos; 150 rpm e  $\text{pH} = 7,0$ )



Fonte: O autor.

Os resultados mostram que, aumentando a concentração do adsorbato, a eficiência de remoção do corante AM foi mais expressiva para o BCM 5 em todas as concentrações ( $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $7,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ), apresentando uma eficiência de remoção acima de 80%. De maneira contrária, os BCPs tiveram melhores desempenhos com as concentrações menores de AM ( $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), com uma eficiência de remoção de 75,03% e 74,39%, respectivamente.

A eficiência de remoção diminui para o BCP 5. Isso se deve ao fato de ocorrer a saturação do material, deixando indisponíveis ou impedidos os locais de adsorção (SAHU et al., 2020). As altas eficiências de remoção observadas em concentrações baixas de corante também foram relatadas por Subratti et al. (2021), os quais alcançaram, com o BC da Cedrela

odorata L, uma porcentagem de eficiência de remoção do corante AM de 89% usando aproximadamente  $0,03 \pm 0,01 \text{ g/L}^{-1}$  do adsorvente.

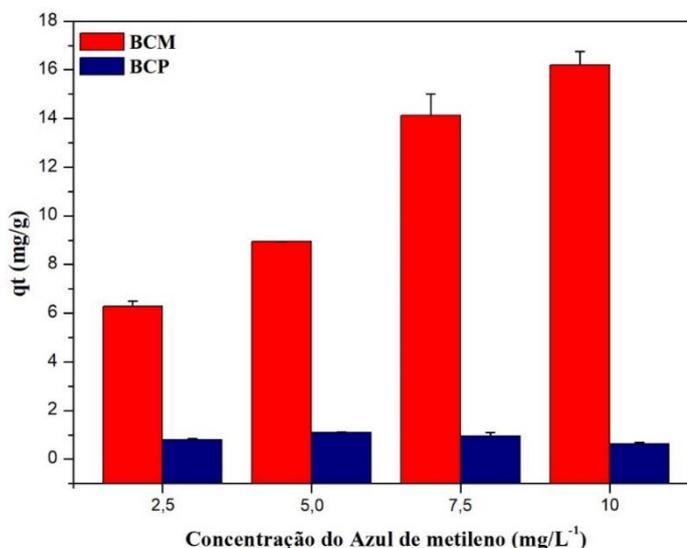
É importante considerar que uma grande quantidade de corante gera uma alta força motriz, facilitando sua difusão em direção à superfície adsorvente, resultando em uma rápida saturação dos locais de adsorção e atingindo mais prontamente o máximo potencial adsorptivo do material (FATIH et al., 2022).

5.8.4.4 Quantidade máxima de adsorbato adsorvida em um tempo  $t$  e a concentração do adsorbato

A capacidade adsorptiva ao longo de um tempo ( $t$ ) é apresentada na **Figura 33**, na qual a capacidade de adsorção para o BCM 5 ( $0,5 \text{ g/L}^{-1}$ ) aumenta proporcionalmente às concentrações crescentes do AM. Os resultados assemelham-se significativamente aos obtidos na fase de triagem, destacando que o BCM 5 atingiu uma capacidade máxima de  $16,22 \text{ mg. g}^{-1}$ , representando cerca de 76,02% para a concentração inicial de 10 ppm do AM.

Observa-se que as quantidades adsorvidas do AM ao longo de um tempo ( $qt$ ) aumentaram com uma concentração inicial mais elevada do AM. Este incremento é atribuído ao preenchimento de mais sítios ativos na superfície do adsorvente, conforme discutido por Ângela et al. (2018) (ÂNGELA et al., 2018).

Figura 33 - Quantidade máxima adsorvida no tempo  $t$  dos BCs ( $0,5 \text{ g/L}^{-1}$  BCM 5 e  $3,0 \text{ g/L}^{-1}$  BCP 5,  $2,5 \text{ mg/L}^{-1}$ ,  $5,0 \text{ mg/L}^{-1}$ ,  $7,5 \text{ mg/L}^{-1}$  e  $10 \text{ mg/L}^{-1}$ , 60 min)



Ao analisar os resultados obtidos pelo BCP 5 ( $3,0 \text{ g/L}^{-1}$ ), observa-se que a máxima quantidade adsorvida ao longo de um tempo ( $t$ ) ocorre na concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de AM, totalizando aproximadamente  $1,07 \text{ mg. g}^{-1}$  de corante removido. O aumento nas concentrações de AM resultou em uma saturação mais rápida da superfície do BCP 5, evidenciando a presença de um número limitado de sítios ativos no material.

Uma estratégia para aprimorar o desempenho do BCP 5 seria aumentar a concentração em massa do adsorvente; no entanto, é crucial ressaltar que, como anteriormente enfatizado, o uso de uma maior quantidade de material adsorvente acarreta um aumento no custo-benefício global da técnica de tratamento.

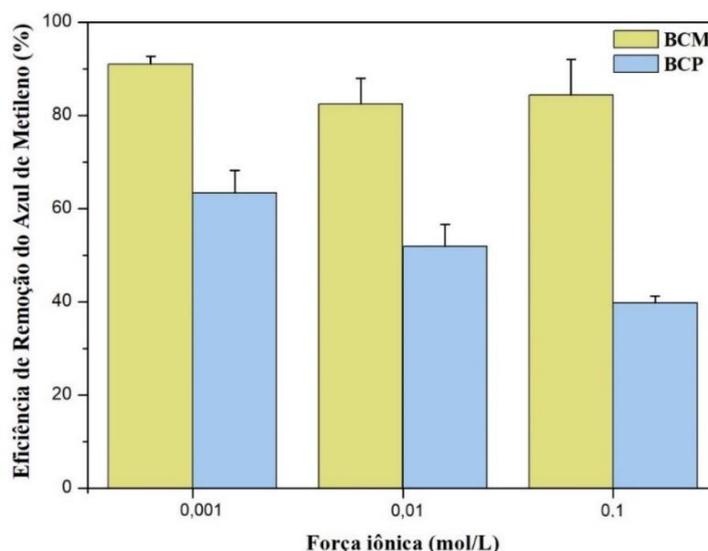
#### 5.8.4.5 Efeito da força iônica na adsorção do AM

A avaliação do efeito da força iônica foi realizada com o objetivo de examinar as eficiências de remoção do corante em sistemas mais complexos, simulando assim um ambiente real da indústria têxtil, onde sais são comumente utilizados para facilitar o processo de tingimento.

Os efeitos da força iônica foram avaliados utilizando as concentrações dos adsorventes otimizadas (BCM 5 -  $0,5 \text{ g/L}^{-1}$  e BCP 5 -  $3,0 \text{ g/L}^{-1}$ ), sob a concentração inicial de adsorbato de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  para o AM em três diferentes concentrações de NaCl ( $0, 0,001; 0,01; 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), durante 60 minutos, agitação de 150 rpm e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

O BCM 5 apresentou os maiores resultados de ER%  $90,73 \%$  e  $84,17 \%$  como mostra a **Figura 34**, essa ocorrência pode ser atribuída ao fato de que a superfície estrutural do BCM 5 pode apresentar uma estrutura com mais grupos funcionais disponíveis, o que poderia fornecer mais locais de ligações para o AM (YAASHIKA et al., 2019).

Figura 34 - Variação da força iônica na eficiência de remoção do AM (BCs dosagem = 0,5 g/L-1 BCM 5 e 3,0 g/L-1 BCP 5; t = 60 minutos; 150 rpm e pH = 7,0)



Fonte: O autor.

Nota-se que a variação da força iônica quase não interferiu na eficiência de remoção para o BCM 5 um ponto positivo sugerindo que o efluente não precisa passar por nenhum tratamento prévio para correção de sua composição iônica nessa faixa de força iônica avaliada.

Já para o BCP 5 obtém-se um comportamento contrário, com o aumento da força iônica a ER% cai de 63 % em  $0,001 \text{ mol/L}^{-1}$  para 39,80 % em  $0,1 \text{ mol/L}^{-1}$ . Este resultado pode ser atribuído à blindagem ou redução efeito dos cátions na carga negativa da superfície, que diminuiu a atração eletrostática entre AM e a superfície do BC, induzindo assim um declínio na adsorção de AM (WANG et al., 2017).

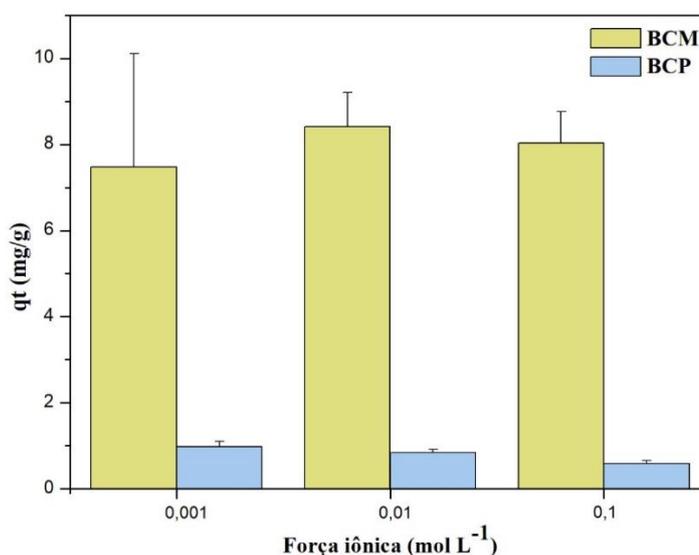
Além disso, efeitos de competição entre os cátions e o AM carregados positivamente para os locais ricos em elétrons nos adsorventes também podem levar à influência adversa da força iônica na adsorção de AM (LI et al., 2018).

#### 5.8.4.6 Efeito da força iônica na capacidade adsortiva do AM

A capacidade adsortiva dos BCs vista na **Figura 35** em relação a força iônica apresentou um comportamento similar a ER%, o aumento da força iônica teve pouca influência sobre o BCM 5, suas capacidades adsortivas variaram entre  $7,46 \text{ mg. g}^{-1}$  ( $0,001 \text{ mol/L}^{-1}$ ),  $8,43 \text{ mg. g}^{-1}$  ( $0,01 \text{ mol/L}^{-1}$ ) e  $8,03 \text{ mg. g}^{-1}$  ( $0,1 \text{ mol/L}^{-1}$ ), reforçando a potencialidade do BCM 5 em soluções com altas concentrações iônicas.

O BCP 5 obteve resultados bem inferiores condizentes com a ER%, com o aumento da força iônica a capacidade adsortiva diminui significativamente de  $1 \text{ mg. g}^{-1}$  ( $0,001 \text{ mol/L}^{-1}$ ),  $0,86 \text{ mg. g}^{-1}$  ( $0,01 \text{ mol/L}^{-1}$ ) até  $0,60 \text{ mg. g}^{-1}$  ( $0,1 \text{ mol/L}^{-1}$ ), uma explicação para este comportamento estaria ligada com o fato de ter ocorrido alguma disputa eletrostática atribuída ao aumento das cargas de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  entre as moléculas do AM e a superfície do adsorvente, dificultando a adsorção (DAI et al., 2021).

Figura 35 - Efeito da força iônica na capacidade adsortiva (BCs dosagem =  $0,5 \text{ g/L}^{-1}$  BCM 5 e  $3,0 \text{ g/L}^{-1}$  BCP 5;  $t = 60$  minutos;  $150 \text{ rpm}$  e  $\text{pH} = 7,0$ )



Fonte: O autor.

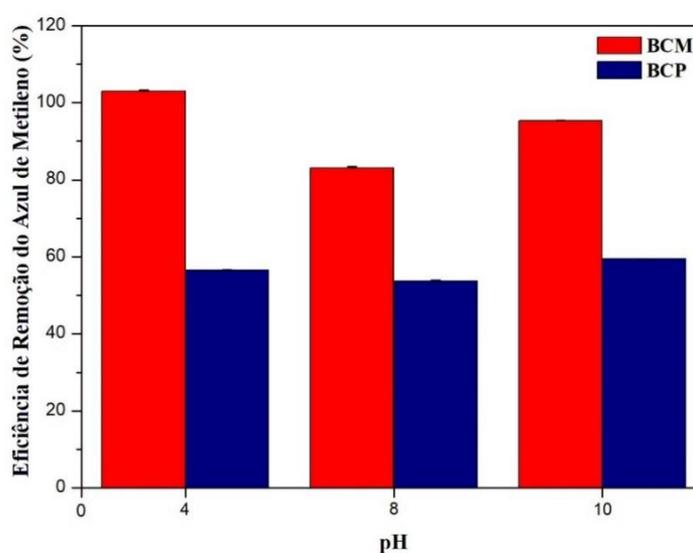
#### 5.8.4.7 Efeito do pH na adsorção do AM

O impacto do pH na eficiência de remoção do corante AM foi avaliado por meio da utilização dos BCs (BCM 5 e BCP 5) em sistemas mais complexos. A análise baseou-se nos resultados do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , considerando os pontos de  $\text{pH}$  2, 8 e 10. Este procedimento foi realizado para analisar a variação na eficiência de remoção em uma faixa específica de  $\text{pH}$ , reproduzindo uma situação real e identificando a eventual necessidade de ajuste de  $\text{pH}$ , conforme necessário.

O  $\text{pH}$  do meio de trabalho é sempre essencial, pois influencia não apenas a estrutura dos corantes, mas também as propriedades químicas dos materiais de adsorção, como carga superficial e dissociação de grupos funcionais (LI et al., 2018).

A **Figura 36** apresenta a ER% conforme a variação do pH em um sistema simulado de corante AM, utilizando os parâmetros pré-estabelecidos nos ensaios anteriores. Conforme observado na faixa de pH (4-10), o BCM 5 demonstrou a melhor ER% em pH mais ácido, aproximadamente 100%. Isso sugere que ações como ligação de hidrogênio (GUZEL et al., 2017; ALTINTIG et al., 2017), interação ácido-base de Lewis (TAN et al., 2015) e interação de dispersão  $\pi$ - $\pi$  (LIU et al., 2012) podem predominar neste caso.

Figura 36 - Eficiência de remoção sob efeito do pH, 5 mg/L<sup>-1</sup> AM, 0,5 g/L<sup>-1</sup> de BCM 5 e 3,0 g/L<sup>-1</sup> BCP 5, 150 rpm e 1 hora

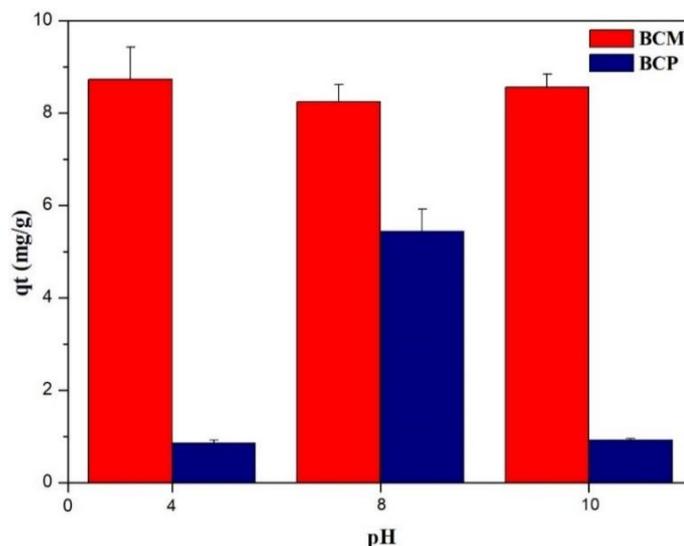


Fonte: O autor.

O BCP 5 apresentou pouca variação em sua taxa de eficiência de remoção (ER%). O melhor resultado foi alcançado em um pH mais básico, atingindo cerca de 60% de ER. Provavelmente houve competição entre o íon H<sup>+</sup> presente na solução ácida e a molécula do corante AM. O BCP 5 pode apresentar menos locais de sorção do que o BCM 5, o que consequentemente resulta em menos atração eletrostática com o aumento do pH, exibindo, portanto, o comportamento observado no gráfico (HUAIYAN et al., 2023).

O BCM 5 apresentou valores de capacidade adsortiva superiores a 8,0 mg. g<sup>-1</sup> de AM em toda a faixa de pH investigada. Esse resultado sugere uma adsorção do AM eficiente em soluções cujo o pH varia entre 4, 8 e 10. Um comportamento semelhante já foi observado em outros materiais, como compósitos de carbono, compósitos magnéticos e BC de palha de trigo (WANG et al., 2017).

Figura 37 - Efeito do pH na capacidade adsortiva (BCs dosagem =  $0,5 \text{ g/L}^{-1}$  BCM 5 e  $3,0 \text{ g/L}^{-1}$  BCP 5;  $5 \text{ mg/L}^{-1}$  AM,  $t = 60$  minutos; 150 rpm e pHs = 4, 8 e 10)



Fonte: O autor.

Observa-se que o BCP 5 apresenta, dentro da faixa de pH investigada, uma melhor capacidade adsortiva em  $\text{pH} = 8$ , atingindo  $5,45 \text{ mg. g}^{-1}$  de AM. Isso sugere que o BCP 5 demonstra maior eficácia na adsorção do corante AM em soluções com pH em torno de 7 a 8. Apesar dos testes de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  terem determinado que ambos os BCs podem atuar em faixas de pH bastante semelhantes na adsorção de íons catiônicos, como no caso do AM, para alcançar uma eficiência máxima no processo, é recomendado realizar um tratamento prévio ajustando o pH da solução do meio para obter resultados mais significativos.

Devido à escassez de cargas superficiais negativas e outros parâmetros previamente observados na etapa de caracterização do material, os quais podem influenciar no processo de adsorção do AM, é provável que, em pH baixo, com altas concentrações de íons de hidrogênio em solução, ocorra competição pelos locais de adsorção com o AM. Com o aumento do pH até 8,0, o número de íons de hidrogênio diminuiu, aliviando assim a competição (LI et al., 2021).

## 6. Conclusões

A partir da análise dos resultados, é possível inferir que uma rota sintética alternativa foi desenvolvida com sucesso para a obtenção de biocarvão (BC) a partir do endocarpo do coco seco, fazendo uso de uma atmosfera com baixo teor de O<sub>2</sub>, em contraste com o método tradicional de pirólise. As condições reacionais de síntese, previamente estabelecidas (temperatura, tempo e atmosfera), demonstraram alterações significativas nas propriedades químicas, morfológicas e estruturais dos BCs, proporcionando diversas possibilidades para a obtenção de materiais com potencial utilização na descontaminação de efluentes.

O tratamento e compilação dos resultados provenientes das caracterizações físico-químicas dos materiais, juntamente com os testes de adsorção utilizando o corante azul de metileno, evidenciaram condições promissoras favoráveis de um potencial adsorvente.

Os BCs proveniente do tratamento térmico na mufla com teor limitado de O<sub>2</sub> (BCM) exibiram características morfológicas distintas dos BCs obtidos pelo reator de pirólise (BCP), conforme discutido na sessão 5.4, o que em concordância com a literatura é algo vantajoso quando se busca adsorventes alternativos para o tratamento de efluentes contaminados com o corante AM.

A técnica empregada para obtenção dos mesmos é outro fator positivo destacado na discussão que reforça as potencialidades dos BCMs, o uso da mufla e as condições que limitaram o O<sub>2</sub> consolidam os objetivos desta pesquisa no que diz respeito a propor um método alternativo de baixo custo com BCs para o tratamento de efluentes contaminados com o corante AM, projetando ideias futuras de pesquisas voltadas para outros tipos de corantes.

As contribuições deste trabalho destacam a importância de explorar materiais lignocelulósicos através da valorização de rejeitos agroindustriais, como foi abordado com o endocarpo do coco seco. Isso levanta uma discussão interessante de viés ambiental sobre a grande disponibilidade desse material em nossa região, resultante do descarte inadequado.

Conclui-se que a metodologia de síntese dos BCs proposta por este estudo contribuiu para fortalecer a aplicação de adsorventes alternativos no tratamento de efluentes, enriquecendo a discussão sobre o reaproveitamento do endocarpo do coco seco frequentemente descartado pelas indústrias. Destaca-se a relevância do uso de materiais de baixo custo, de fácil manuseio e com praticidade tecnológica para emprego em larga escala. Essa abordagem torna o processo de obtenção final mais viável quando comparado a outras técnicas comumente utilizadas.

## Referências

ALEWABEL, M. et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. **Biores. Technol**, v.131, Janeiro 08, 2013.

AGENCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Atlas Esgotos, 2022. Página inicial. Disponível em: <http://atlasesgotos.ana.gov.br/> . Acesso em: 23/10/2022.

ALEJANDRA, G. H. P. **Biossorção de metais pesados utilizando o pó da casca do coco verde (cocos nucifera)**. 2005. p. 103. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Pontíficia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

ADORNA J. et al. Coconut shell derived activated biochar – manganese dioxide nanocomposites for high performance capacitive deionization. **Desalination**, v.492, n.114602, 2020.

ANINDA, S. Effects of pyrolysis temperature on production and physicochemical characterization of biochar derived from coconut fiber biomass through slow pyrolysis process. **Springer-Verlag**, v.12, Novembro 04, 2020.

AKHTAR, L. et al. Biochars' adsorption performance towards moxifloxacin and ofloxacin in aqueous solution: Role of pyrolysis temperature and biomass type. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, n. 101912, 2021.

AKKAYA, G.; GÜZEL, F. Application of Some Domestic Wastes As New Low-Cost Biosorbents for Removal of Methylene Blue: Kinetic and Equilibrium Studies. **Chemical Engineering Communications**, v. 201, n. 4, p. 557–578, 2014.

AKATHAR, A.; SARMAH, A. Novel biochar-concrete composites: Manufacturing, characterization and evaluation of the mechanical properties. **Science of The Total Environment**. v.616 – 617, p. 408 – 416, Março, 2018.

ADAMSON, A. W. & Gast A. P. 1997. **Physical chemistry of surfaces**. A Wiley-Interscience Publication, New York, 784p.

AMALINA, F. et al. Advanced techniques in the production of biochar from lignocellulosic biomass and environmental applications. **Cleaner Materials**, v. 6, n. 100137, Dezembro, 2022.

ANTUNES, M. L. P. et al., Estudo da utilização de serragem de madeira como adsorvente para tratamento de efluentes têxteis. **Revista de Estudos Ambientais (Online)**, Sorocaba, v. 12, n. 2, p. 6-14, jul./dez. 2010. Disponível em: <https://proxy.furb.br/ojs/index.php/rea/article/view/1697/1446>. Acesso em: 23/03/2023.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOQLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v.55, ed.1, p.35-43, abril de 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.ez13.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0045653503010609>. Acesso em: 23/03/23.

ANTONIO, L.; CLAUDIA, M. Biochar a partir de biomassa de miscanthus e quebracho, produzido em forno tubular em sistema aberto e sob fluxo de nitrogênio. **Comunicado Técnico – EMBRAPA**, 2015.

AFOLALU, S. et al. Waste pollution, wastewater and effluent treatment methods – An overview. **Materials Today: Proceedings**, v.62, p. 3282-3288, 2022.

AMALIA, F. et al. Advanced techniques in the production of biochar from lignocellulosic biomass and environmental applications. **Cleaner Materials**, v. 6, n. 100137, Agosto 11, 2022.

AFOLALU, S.; O.M. Ikumapayi, A.; Abioye, O.; Yusuf, M.E. Emeterere, Evaluation of starch-biopolymer synthesized from chaffs of common beans (*Phaseolus Vulgaris*), **Int. J. Des. Nat. Ecodynam.** v.16 (5) (2021) p. 551–556, <https://doi.org/10.18280/ijdne.160509>.

ÂNGELA, D. et al. Improving the surface properties of municipal solid waste-derived pyrolysis biochar by chemical and thermal activation: Optimization of process parameters and environmental application. **Waste Management**, v. 72, p. 255-264, 2018.

AJIEN, A. et al. Coconut shell and husk biochar: A review of production and activation technology, economic, financial aspect and application. **Waste Management & Research**, v.41, p.37-51, 2022.

ADENIYI, A.G.; ABDULKAREEM, S.A.; ADEYANJU, C.A. et al. Recovery of metallic oxide rich biochar from waste chicken feather. **Low-carbon Mater. Green Constr**, v. 1, (2023).

ALTINTIG, E. et al. Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 122, p. 151-163, 2017.

AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, 2014.

ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake, **Bioresource Technology**, v.128, p.593-597, 2013.

ARAGÃO, W. M. et al. Cultivares de coqueiro para a produção de coco seco: coqueiro Gigante vs híbridos. Fundamentos tecnológicos para a revitalização das áreas cultivadas com coqueiro gigante no nordeste do Brasil. **Embrapa Tabuleiros Costeiros**, Aracaju, p. 37-60, 2009.

BRUSCHWEILER, B. J.; MERLOT, C. **Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet.** **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 88, p. 214-226, 2017.

BRASIL. Resolução CONAMA no 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br> . Acesso em: 24/10/2022.

BRASIL. Resolução CONAMA no 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br> . Acesso em: 24/10/2022.

BRITO, N. **Adsorção de fármacos a partir do resíduo da casca da acácia-negra (*Acácia mearnsii De Wild*) moído, tratado e transformado em carvão ativado**. 2022. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2022.

BRIONES, M. Soil fauna and soil functions: a jigsaw puzzle. **Frontiers in Environmental Science**, v. 2, 2014.

BRONDANI, F.; LEONARDO, W. Biossorção: uma revisão sobre métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais. **SciELO**, 2022, <https://doi.org/10.1590/S1517-707620220002.1312>.

BHATTACHARJEE, C.; DUTTA, S.; SAXENA, V. K. A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent. **Environmental Advances**, v. 2, p. 100007, 2020.

BEATRIZ, M.; CRUZ, M. Bioadsorventes produzidos a partir de resíduos orgânicos para remoção de corantes: uma revisão, **Research, Society and Development**, v. 11, n.3, 2022.

BERRADI, M. et. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, n. 11, 2019.

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

BUSSEMAKER, M; TROKANAS, N, KOO, L, CECELJA, F. Ontology Modelling for Lignocellulosic Biomass: Composition and Conversion. In: Friedl A, Klemeš JJ, Radl S, Varbanov PS, Wallek T, editors. Computer Aided Chemical Engineering, vol. 43, **Elsevier**, p. 1565–70, 2018.

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

BEHERA, B. et al. Algal biodiesel production with engineered biochar as a heterogeneous solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, v. 310, n.123392, 2020.

BONARSK, J. T.; W. OLEK, Application of the crystalline volume fraction for characterizing the ultrastructural organization of wood, *Cellulose* 18 (2011) 223–235, <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9486-7>.

BRAINER, M. S. C. R.; XIMENES, L. F. Produção de coco – soerguimento das áreas tradicionais do Nordeste. **Caderno setorial Etene**, ano.5, n.127, 2020.

CARRIER, A.J. et al. Probing surface functionality on amorphous carbons using X-ray photoelectron spectroscopy of bound metal ions. **J. Phys. Chem**, v. 121, p. 26300–26307, 2017.

CHIDI, E. et al. Influence of heating rates on the products of high-temperature pyrolysis of waste wood pellets and biomass model compounds. **Waste Management**, v.76, Maio 26, 2018.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Green Adsorbents for Pollutant Removal Innovative materials. v1. 2018. **Innovative Materials**, v.1, 2018. Disponível em < <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92162-4>>. Acesso em: 30/03/2023.

COSTA, C. **Obtenção de celulose extraída de resíduos lignocelulósicos provenientes do estróbilo feminino da Araucaria angustifolia via hidrólise ácida**. 2020. Trabalho de conclusão de curso (Graduação). Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2020.

CRESPILHO, Frank Nelson; SANTANA, Claudemir Gomes; REZENDE, Maria Olímpia Oliveira. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 387-392, Junho 2004.

CAROLINE, D. **Síntese e caracterização de compósitos à base de polianilina modificado com quitosana e octacetato de sacarose aplicado à adsorção do corante sintético preto de remazol**. 2022. Dissertação (Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco – UFPB, Recife, 2022.

CONTESCU, C. et al. Activated Carbons Derived from High-Temperature Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. **Journal of Carbon Research**, v. 3, n. 51, Setembro 10, 2018.

CRISTINA, S. R. S. **Adsorção de corantes têxteis em materiais naturais e residuais de matriz inorgânica**, 2009. p. 222. Tese (Doutorado em engenharia química e biológica) – Departamento de engenharia química. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2009.

CRISTINA, D. **Estudo das potencialidades dos resíduos de biomassas da Amazônia legal para o aproveitamento tecnológico, social e ambiental**. 2022. p.70. Dissertação (Ciências do Ambiente) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2022.

CHEN, X. et al. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Biores. Technol**, v.102, n.19, Junho 20, 2011.

CHEN, R.; LI, Q.; XU, X.; ZHANG, D. Comparative pyrolysis characteristics of representative commercial thermosetting plastic waste in inert and oxygenous atmosphere. **Fuel**, vol. 246, p. 212-221, 2019.

CHOI, Y. et al. Evaluation for Simultaneous Removal of Anionic and Cationic Dyes onto Maple Leaf-Derived Biochar Using Response Surface Methodology. **Appl. Sci**, v. 10, 2020.

CAVALI, M. et al. A review on hydrothermal carbonization of potential biomass wastes, characterization and environmental applications of hydrochar, and biorefinery perspectives of the process. **Science of the Total Environment**, v. 857, n. 159627, Outubro 17, 2022.

DEHKHODA, A.M., Ellis, N., Gyenge, E., 2014. Electrosorption on activated biochar: effect of thermo-chemical activation treatment on the electric double layer capacitance. **Journal of Applied Electrochemistry**. v.44, 141–157, Agosto 25, 2014.

DANESH, P. et al. Biochar Production: Recent Developments, Applications, and challenges. **Fuel**. v. 337, 2023.

DELMA, G. **Síntese e caracterização dos fotocatalisadores SnO<sub>2</sub>, NiO e SnO<sub>2</sub>/NiO-5%, aplicados na degradação do potencial poluente orgânico azul de metileno.** Dissertação (Licenciatura em Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022.

DAIANE, K. Produção e produtos à base de coco (*Cocos nucifera* L.): uma revisão. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.8, n.5, 2022.

DAI, K. et al. Magnetic mesoporous sodium citrate modified lignin for improved adsorption of calcium ions and methylene blue from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105180, 2021.

DE OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; DE MELO, E. I. Evaluation of the adsorption process using green coconut mesocarp for removal of methylene blue dye. **Revista Materia**, v. 23, n. 4, 2018.

DOWNIE A. et al. Biochar for environmental management: science and technology. **Earthscan**, London, pp 13–32, 2009.

DU, J. et al. Thermal conversion of a promising phytoremediation plant (*Symphytum officinale* L.) into biochar: Dynamic of potentially toxic elements and environmental acceptability assessment of the biochar. **Bioresource Technology**, v.274, p. 73 – 82, 2019.

ESCRITÓRIO TÉCNICO DE ESTUDOS ECONOMICOS DO NORDESTE – ETENE. **Caderno Setorial – Indústria Têxtil**. Disponível em: [https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/1462/1/2022\\_CDS\\_253.pdf](https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/1462/1/2022_CDS_253.pdf). Acesso em: 16/03/2023.

EMBRAPA. Tecnologia para a biodegradação da casca de coco sem gerar resíduos. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/372403/tecnologia-para-biodegradacao-da-casca-de-coco-sem-gerar-outros-residuos> . Acesso em: 31/10/2022.

EICHHORN, S. J. et al. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, p.1–33, 2010.

ESMERALDO, M. et al. Dwarf-green coconut fibers: a versatile natural renewable raw bioresource. Treatment, morphology, and physicochemical properties. **Bioresources**, v. 5, p. 2478-2501, 2010.

FAOSTAT - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura). Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/> . Acesso em: 07/04/2023.

FERNANDÉZ, RG., García CP., Lavín AG. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. **Fuel Process Technol**, Prod. 103, p. 16 – 26, Novembro, 2012.

FATIH, G. et al. A comprehensive comparative study on methylene blue removal from aqueous solution using biochars produced from rapeseed, whitewood, and seaweed via different thermal conversion technologies. **Fuel**, v. 330, 2022.

FERNANDES, L. **Avaliação do potencial de uso de materiais geopoliméricos para a adsorção no tratamento de efluentes**. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP, 2022.

FERNANDES, F. G. et al. Adsorção do corante verde de malaquita utilizando casca de banana e sabugo de milho como adsorvente. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**. v. 05, n. 2, p. 124 – 139, Maio 05, 2020.

FEN, L. et al. Dynamic variation in nitrogen removal of constructed wetlands modified by biochar for treating secondary livestock effluent under varying oxygen supplying conditions. **Journal of Environmental Management**, v. 260, n. 110152, Abril 15, 2020.

FERNANDES, S. et al. Adsorção de corantes têxteis em serragem de MDF (*Medium – Density Fiberboard*). **Brazilian Journal of Development**. v. 5, n. 9, p. 14776-14789, Setembro 12, 2019.

FERREIRA, R. N. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Ceara: Universidade Federal do Ceara - UFC, 2014.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ \_ Azul de Metileno. Labsynth. nº 102, 2017.

GRAND VIEW RESEARCH. **Textile Market Size, Share & Trends Analysis Report By Raw Material (Cotton, Wool, Silk, Chemical), By Product (Natural Fibers, Nylon), By Application (Technical, Fashion), By Region, And Segment Forecasts, 2022 – 2030**. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/textile-market>. Acesso em: 16/03/2023.

GUANARATHNE, D. et al. Resource recovery from bio-based production processes in developing Asia, **Sustain Prod Consum**. v. 17, p. 196-214, 2019.

GIRALDELLI, M. et al. Properties of Coconut Fiber: Systematic Review, **UNICIÊNCIAS**. v. 24, p. 34-38, 2021.

GUPTA, S.; KUA, W. Carbonaceous micro-filler for cement: Effect of particle size and dosage of biochar on fresh and hardened properties of cement mortar, **Science of The Total Environment**. v.662, p.952 – 962, Abril 20, 2019.

GAO, Y. et al. Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni (II). **adsorption. Chem Eng J**, v. 217, p. 345–35, 2013.

GORZIN, F. et al. Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution by adsorbent prepared from paper mill sludge: Kinetics and thermodynamics studies. **Adsorption Science & Technology**, v. 36, 2018.

GUZEL, F. et al. Optimal oxidation with nitric acid of biochar derived from pyrolysis of weeds and its application in removal of hazardous dye methylene blue from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 144, p. 260-265, 2017.

GUPTA, S. et al. Application of biochar from coconut and wood waste to reduce shrinkage and improve physical properties of silica fume-cement mortar, **Construction and Building Materials**, v. 262, n. 120688, 2020.

GUANGQUAN, T. et al. Removal of Pb (II) ions from aqueous solution by manganese oxide coated rice straw biochar single bond A low-cost and highly effective sorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 84, p. 85 – 92, Março, 2018.

GUL, E. et al. Production and use of biochar from lignin and lignin-rich residues (such as digestate and olive stones) for wastewater treatment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.158, n. 105263, Julho 09, 2021.

GE, Y.; LI, Z. Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water: A Review. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v.5, n.6, Março 29, 2018.

GOMES, E. M. **Imobilização de uma peroxidase de raízes de *Moringa Oleifera* em quitosana ativada com divinil sulfona para a degradação de corantes têxteis**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceara, Brasil, 2020.

HASSAN, M. et al. Influences of feedstock sources and pyrolysis temperature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: A meta-analysis, **Science of the Total Environment**, v. 744, n. 140714, 2020.

HUSSAIN MI.; Muscolo A.; Farooq M.; Ahmad W. Sustainable use and management of non-conventional water resources for rehabilitation of marginal lands in arid and semiarid environments. *Agric Water Manag* v. 221, p. 462–476, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2019.04.014>.

HEMAVATHY, R. et al. Adsorptive separation of Cu (II) ions from aqueous medium using thermally/chemically treated Cassia fistula based biochar, **Journal of Cleaner Production**, v. 249, Março, 2020.

HUAIYAN, L. et al. Mechanisms and adsorption capacities of ball milled biomass fly ash/biochar composites for the adsorption of methylene blue dye from aqueous solution, **Journal of Water Process Engineering**, v.53, n.103713, 2023.

HERYSON, T.L. et al. Effect of activated biochar as a low-cost catalyst on the quality of catalytic intermediate co-pyrolysis oil from waste polystyrene and green coconut pericarp, **Fuel Processing Technology**, v. 240, n. 107539, 2023.

HERATH, A.; LAYNE, C.; PEREZ, F. KOH- activated high surface area Douglas Fir biochar for adsorbing aqueous Cr(VI), Pb(II) and Cd(II), **Chemosphere**, v. 269, n. 128409, Abril, 2021.

HU, Q et al. Biochar industry to circular economy. **Science of the Total Environment**, v.757, Fevereiro 25, 2021.

IGHALO, O et al. Biochar from coconut residues: An overview of production, properties, and applications. **Industrial Crops & Products**, v. 240, 2023.

IRFAN, M et al. Co-production of biochar, bio-oil and syngas from halophyte grass (*Achnatherum splendens* L.) under three different pyrolysis temperatures. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 457 – 463, Julho, 2016.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5457#notas-tabela> . Acesso em: 07/04/2023

Q. Bingbing, T. Xuedong, W. Hao, L. Wenke, D. Xiang, C. Huaqiang, Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 155 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105081>.

JIANG, C. et al. Converting waste lignin into nano-biochar as a renewable substitute of carbon black for reinforcing styrene-butadiene rubber. **Waste Management**, v. 102, p. 732 – 742, Fevereiro 1, 2020.

JODEH, S.; Hamed, O.; Melhem, A.; Salghi, R.; Jodeh, D.; Azzaoui, K.; Benmassaoud, Y.; Murtada, K. Magnetic nanocellulose from olive industry solid waste for the effective removal of methylene blue from wastewater. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 2018, 25, 22060–22074.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. **Biotechnol Left**, v. 10 , n. 2, 1988.

KASINATHAN, K. et al. Photodegradation of organic pollutants RhB dye using UV simulated sunlight on ceria based TiO<sub>2</sub> nanomaterials for antibacterial applications. **Scientific Reports**, v. 6, n. September, p. 1–12, 2016.

KONG, S.-H. et al. Self-purging microwave pyrolysis: an innovative approach to convert oil palm shell into carbon-rich biochar for methylene blue adsorption. **J. Chem. Technol. Biotechnol**, v. 94, p.1397-1405, 2019.

KWAK, H. et al. Biochar properties and lead (II) adsorption capacity depend on feedstock type, pyrolysis temperature, and steam activation. **Chemosphere**, v. 231, p. 393-404, 2019.

KARAER, H; KAYA, I. Synthesis and characterization of magnetic ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon produced from coconut shell for the adsorption of methylene blue. **Journal of Molecular Structure**, v. 1232, 2021.

KONNEH, M. et al. Adsorption and desorption of nutrients from abattoir wastewater: modelling and comparison of rice, coconut and coffee husk biochar. **Heliyon**, v.7, n. 11, 2016.

KUSUMANINGTYAS, et al. Design and Construction of Microwave-Assisted Pyrolysis of Waste Coconut Shell for the Isolation of Pyroligneous Acid. **KnE Social Sciences**, v. 3, n. 18, p.544-553, 2019.

KUMAR, P.S., Varjani, S.J., Suganya, S., 2018. Treatment of dye wastewater using an ultrasonic aided nanoparticle stacked activated carbon: Kinetic and isotherm modelling. **Bioresour. Technol.** 250, 716–722.

KUMAR, R.; SINGH, S. Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, n.5, Maio 1, 2008.

KWEINOR, T.; S. Rathilal, M. Chetty, E. Kwaku Armah, D. Asante-Sackey, Treatment of water and wastewater for reuse and energy generation-emerging technologies, in: M. Eyvaz (Ed.), **Water and Wastewater Treatment, IntechOpen**, 2019.h

LARGERGREN, S. 1898. About the theory of so - called adsorption of soluble substances. **Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar**, 244: 1-39.

LIN, J. et al. Effect of calcium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium. **Science Direct**, n. 309, p. 118-129, 2017.

LIU, Y. et al. Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption. **Desalin. Water Treat**, v. 43, p. 115-123, 2012.

LI, Y. et al. A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 312, n. 123614, 2020.

LI, L. et al. Chapter 8 - An Introduction to Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis: Versatile Techniques for Biomass Conversion. **New and Future Developments in Catalysis**, p. 173 – 208, 2013.

LI, Z. et al. Preparation of hydrochar with high adsorption performance for methylene blue by co-hydrothermal carbonization of polyvinyl chloride and bamboo. **Bioresource Technology**, v. 337, 2021.

LIU, R, Liu, G., Yousaf, B., Abbas, Q. Operating conditions-induced changes in product yield and characteristics during thermal-conversion of peanut shell to biochar in relation to economic analysis. **J. Clean, Prod.** 193, 479 e 490, 2018.

LIU Z, Dugan B, Masiello CA, Gonnermann HM. Biochar particle size, shape, and porosity act together to influence soil water properties. **Plos One**, Junho 09, 2017.

LONAPPAN, L, Rouissi, T., kaur, S. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 386 – 394, 2018.

LONAPPAN, L. et al. Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. **Waste Management**, v. 49, p. 537-544, 2016.

LIMA, R. S. **Adsorção de azul de metileno em biocarvão do endocarpo do fruto do ouricuri (Syagrus coronata (Mart) Becc.) reativado por reação de fento**, Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Alagoas, 2017.

LI, L. et al. Production of bioadsorbent from phosphoric acid pretreated palm kernel shell and coconut shell by two-stage continuous physical activation via N<sub>2</sub> and air. **R. Soc. open sci**, v. 5, 2018.

LAZZARI, L. K.; SILVA, M. P.; ZIMMERMANN, M.; PERONDI, D.; RESTELATTO, D.; ZATERRA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Aerogéis de carbono a partir de biomassa para utilização como isolante térmico. **Anais do 23 ° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMAT)**, Foz do Iguaçu, 2018.

LUO, X. et al. Development of high-performance biodegradable rigid polyurethane foams using all bioresource-based polyols: Lignin and soy oil-derived polyols. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.115, p. 786 – 791, Agosto, 2018.

LI, R. et al. An overview of carbothermal synthesis of metal–biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution. **Carbon**, v. 129, p. 674 – 687, Abril, 2018.

LI, Y. et al. A lignin-biochar with high oxygen-containing groups for adsorbing lead ion prepared by simultaneous oxidization and carbonization. **Bioresource Technology**, v. 307, n. 123165, Julho, 2020.

LI, Y. et al. Reed biochar supported hydroxyapatite nanocomposite: Characterization and reactivity for methylene blue removal from aqueous media. **Journal of Molecular Liquids**, v. 263, p. 53-63, 2018.

LEHMANN, M. et al. Pulse of the Fashion Industry 2018 Boston Consulting Group Global Fashion Agenda. / s.l: s.n.]. Disponível em: <https://globalfashionagenda.org/product/pulse-of-the-fashion-industry-2017/> . Acesso em: 17/03/2023.

MACÊDO, L. **A influência de composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação**. 2012. Dissertação (Mestrado). Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

MAREDDY, A. Technology in EIA, in: Environmental Impact Assessment, **Elsevier**, 2017, p. 421–490. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811139-0.00012-8> .

MARQUES, I. **Estudo da adsorção no tratamento de corantes presentes em efluentes têxteis. “Uma revisão sistemática das monografias da UFRN”**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química). Universidade do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2020.

MANIKANDAN, G.; KUMAR, P.; SARAVANAN, A. Modelling and analysis on the removal of methylene blue dye from aqueous solution using physically/chemically modified Ceiba pentandra seeds. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 62, p. 446 – 461, Junho 25, 2018.

MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces**. 1. ed. Estados Unidos da America - USA: John Wiley Professio, 1996.

MUIGAI, H. et al. A comparative study on synthesis and characterization of biochars derived from lignocellulosic biomass for their candidacy in agronomy and energy applications. **Energy Research**, v.45, n. 4765 – 4781, Setembro 24, 2020.

MA, Z. et al. Evolution of the chemical composition, functional group, pore structure and crystallographic structure of bio-char from palm kernel shell pyrolysis under different

temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, p. 350 – 359, Setembro, 2017.

MARTINS, H. **Caracterização e efeitos de biocarvões para uso agrônômico em solo arenoso**. 2018. 150 f. Dissertação (Doutorado em Agricultura Tropical) – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá – MT, 2018.

MEDEIROS, M. **Fisiologia e produção do coqueiro (*cocos nucifera*, L) submetido a irrigação e fertilização no nordeste paraense**. 2022. 122 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém – PA, 2022.

MOREIRA, J. **Avaliação da fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.) como adsorvente para a remoção do agrotóxico parationa metílica de meio aquoso**. 2017. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão, 2017.

MOHANTY, K.; DAS, D.; BISWAS, M. N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by  $ZnCl_2$  activation. **Chemical Engineering Journal**, 2005, 115, 121.

MULABAGAL, V. et al. Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation. **Springer International Publishing**, v. 2, 2020.

MATSUDA, T. **Comparação entre o método físico-químico de coagulação e floculação utilizando o coagulante de policloreto de alumínio (PAC) com o processo de eletrocoagulação utilizando eletrodos de aço inox em efluentes têxteis**. 2018. 66 f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campo Mourão, 2018.

NAVARATNARAJAH, S. et al. Sustainable use of coco pith in cement-sand mortar for masonry block production: Mechanical characteristics, durability and environmental benefit. **Journal of Cleaner Production**, v. 360, n. 132243, 2022.

NASCIMENTO, D.M. et al. A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 456 – 463, 2014.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. 2. ed. Fortaleza: [s. n.], 2020. E-book.

NURYANA, D.; ALIMA, MFR.; YAHYU, M. et al. Methylene blue removal using coconut shell biochar synthesized through microwave-assisted pyrolysis. **Jurnal Teknologi**, v.82, p.31–41, 2020.

NOOR, M. et al. Temperature effect on biochar properties from slow pyrolysis of coconut flesh waste. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 15, p. 153-158, 2019.

OLIVEIRA, Janaina L. **Fotodegradação de Corantes Têxteis e Aplicação da Quitosana como Tratamento Terciário destes Efluentes**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

OLIVEIRA, A. P. et al. Características e utilização do azevém (*lolium multiflorum* L.) Na alimentação de ruminantes – revisão de literatura. **Revista Científica Rural**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 245–259, 2019.

OORKALAN, A; CHITHRA, S. Effect of coconut coir pith as partial substitute for river sand in eco-friendly concrete. **Materials Today: Proceedings**, v. 21, n. 1, p. 488 – 491, 2020.

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

OLUGBENGA, A. et al. Co-pyrolysis of lignocellulosic and macroalgae biomasses for the production of biochar – A review. **Bioresource Technology**, v. 297, 2020.

OLÍMPIO, J. et al. Síntese, caracterização e aplicação de Ca-MOFs na remoção do azul de metileno por adsorção. *Química Nova*, v. 45, n. 5, 2022.

PEIXOTO, F; MARINHO, G; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **In: HOLOS**, Ano 29, Vol. 5: 2013.

PEÇAS, P.; CARVALHO, H.; SALMAN, H.; LEITE, M. Natural fibre composites and their applications: A review. **J. Compos. Sci**, v. 66, Novembro 17, 2018.

PORMAZAR, S. M; DALVAND, A. Adsorption of Direct Red 23 dye from aqueous solution by means of modified montmorillonite nanoclay as a superadsorbent: mechanism, kinetic and isotherm studies. **Korean J Chem Eng**, v. 37, p. 2192–2201, Outubro 27, 2020.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **HOLOS**, Ano 29, v.5, p.98-106, 2013. Disponível em: <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1239/729>. Acesso em: 23/03/23.

PIRES, I. C. S. A.; NAKASHIMA, G. T.; PADILLA, E. R. D.; SANTOS, L. R. O.; VARANDA, L. D.; ALESI, L. S.; YAMAJI, F. M. Biochar de palha de cana-de-açúcar: Caracterização e estudo do processo. **Revista Virtual de Química**, vol. 10, n. 4, 2018.

PIERANGELI, P. et al. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **SciELO**, v. 36, n. 8, p. 1077-1084, 2001.

PACHECO, I. D. S. **Remoção Dos Contaminantes Emergentes Diclofenaco E Ibuprofeno Por Adsorção Em Argilas Aniônicas: Processo Em Batelada**. 2019. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

PENG, D. et al. Biosorbent with superhydrophobicity and superoleophilicity for spilled oil removal. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 209, p. 111803, 2021.

QURESHI, M. et al. Optimization of palm shell pyrolysis parameters in helical screw fluidized bed reactor: Effect of particle size, pyrolysis time and vapor residence time. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, 2021.

ROGÉRIO, J.M.; RENAN, K.; AVELINO, F. Parametric and modeling studies of Rhodamine-B adsorption using coconut coir-based materials as eco-friendly adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 2021.

ROBERTS, G. et al. Life Cycle Assessment of Biochar Systems: Estimating the Energetic, Economic, and Climate Change Potential. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 2, p.827-833, 2020.

RAMOS, M. D. N. et al. Análise Crítica das Características de Efluentes Industriais do Setor Têxtil no Brasil. **Revista Virtual de Química**, v.12. 913 – 929, 2020.

RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review. **Industrial Crops and Products**, v.128, p.405 – 423, 2019.

RICARDO, C. **Análise prévia e estudo de caso do beneficiamento da casca de coco verde para fins energéticos**. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Mecânica) – Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, São Mateus, 2017.

RIZWAN, M. et al. Mechanisms of biochar-mediated alleviation of toxicity of trace elements in plants: a critical review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 3, p. 2230–2248, 2016.

SOARES, I. **Reagentes alternativos a lixiviação do ouro: estudo de adsorção do ouro em carvão ativado**. 2020. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente) - Faculdade de Engenharia de Universidade do Porto, 2020.

SOLOMON, O. et al. Ibuprofen removal using coconut husk activated biomass. **Chemical data Collections**, v.29, n.100533, Agosto 27, 2020.

SALMAN, M., ATHAR, M., FAROOQ, U. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using indigenous and modified lignocellulosic materials. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 14, n. 2, p. 211-228, Feb. 2015.

SALAHAT, A. et al. Olive Industry Solid Waste-Based Biosorbent: Synthesis and Application in Wastewater Purification. **Polymers**, n. 15, p. 797, 2023, <https://doi.org/10.3390/polym15040797>

R. Silva, S. Haraguchi, E. Muniz; A. Rubira, Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites. *Quím. Nova*, 32 (2009). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300010>.

SANTOS, E. et al. Review on recent advances of carbon-based adsorbent for methylene blue removal from waste water. *Mater. Today Chem*, v. 16, n. 100233, Junho, 2020.

SAHU, S. et al. Adsorption of methylene blue on chemically modified lychee seed biochar: Dynamic, equilibrium, and thermodynamic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 315, 2020.

SHAABAN, A.; S.-M. SE, N.M.M. Mitan, M.F. Dimin, Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups, **Procedia Eng.** 68 (2013) 365–371.

SATHYA, K. et al. A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources. **Applied Water Science**, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01594-7>.

SIEBEN, M. et al. Biochar from pyrolysis of cellulose: An alternative catalyst support for the electro-oxidation of methanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 25, Julho 6, 2016.

SOUZA, N. et. Fibrous residues of palm oil as a source of green chemical building blocks, **Ind. Crops Prod.** 94 (2016) 480–489, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.012>.

SOUZA, M. et al. Obtenção de celulose a partir do aproveitamento de resíduos de coco (*Cocos nucifera* Linnaeus, 1753) para a produção de papel. Revista Principia - Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB, João Pessoa, v. 60, n. 1, p. 1-20, mar. 2023. ISSN 2447 - 9187. Disponível em: <<https://periodicos.ifpb.edu.br/index.php/principia/article/view/5876>>. Acesso em: 13/Abril/ 2023. doi:<http://dx.doi.org/10.18265/1517-0306a2021id5876>.

SINGH, M. et al. Comparative assessment for removal of anionic dye from water by different waste-derived biochar vis a vis reusability of generated sludge. **Biochar**, v.4, n. 13. 2022.

SOUZA, C. Biochar da casca de coco verde como atenuador do estresse salino em soja. 2021. p. 73. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Agrônoma) - **Universidade Federal do Ceará – UFC**, 2021.

SHI, Y.; LIU, G.; WANG, L.; ZHANG, H. Activated carbons derived from hydrothermal impregnation of sucrose with phosphoric acid: remarkable adsorbents for sulfamethoxazole removal. **RSC Advances**, v. 9, p. 17841 – 17851, 2019.

SILVA, N.L.C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose**. 2010. 109 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - **Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - UFRJ**, 2010.

SATHIPARAM, N. et al. Sustainable use of coco pith in cement-sand mortar for masonry block production: Mechanical characteristics, durability and environmental benefit. **Journal of Cleaner Production**, v. 360, 2022.

SAHU, A. et al. Adsorption of methylene blue on chemically modified lychee seed biochar: Dynamic, equilibrium, and thermodynamic study. **Journal of Molecular Liquids**, v.315, n.113743, Julho 1, 2020.

SIMÕES, M. **Avaliação do tratamento de efluentes por adsorção em materiais lignocelulósicos**. 2022. p. 73. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química). **Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia – IFBA**, Salvador, 2022.

SINGH, N. B. et al. Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology and Innovation**, v. 11, p. 187–240, 2018.

SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. Active carbon: manufacture, properties and applications. New York: Elsevier, 1970.

SHORE, J. Colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties. **Bradford: Society of Dyers and Colorists**, v.1. 2.ed, 2002.

SUBRATTI, A. et al. Preparation and characterization of biochar derived from the fruit seed of Cedrela odorata L and evaluation of its adsorption capacity with methylene blue. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v.21, n.100421, Março 3, 2021.

SENOL, Z.M.; Gül, Ü.D.; Şimşek, S. Assessment of Pb<sup>2+</sup> removal capacity of lichen (Evernia prunastri): Application of adsorption kinetic, isotherm models, and thermodynamics. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 2019, 26, 27002–27013.

SHAABAN, A., Se, S.-M., Merry, N., Mitan, M., Dimin, M.F., 2013. Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups. **Procedia Engineering**, v.68, 365 e 371, Abril 12, 2014.

THAIS, G. et al. Resíduo da indústria cervejeira: potencial de uso como biossorvente de fármacos de águas residuais, **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**. v.4, n.1, p. 1361 – 1368, jan/mar, 2021.

TAN, X. et al. Cadmium removal potential by rice straw-derived magnetic biochar. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 19, p. 761 – 774, Abril, 2017.

TANG, Y. et al. Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 209, p. 927 – 936, Fevereiro 1, 2019.

TIAN, H.; ZHANG, Y.X.; YANG, C.; DING, Y. Recent advances in experimental studies of the mechanical behaviour of natural fibre-reinforced cementitious composites. **Struct. Concr**, v. 17, p. 564 – 575, 2016.

TAN, F. et al. Facile synthesis of size-controlled MIL-100(Fe) with excellent adsorption capacity for methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 360-367, 2015.

THORESEN, P. P. et al. Recent advances in organosolv fractionation: Towards biomass fractionation technology of the future. **Bioresource Technology**, v. 306, p.123189, 2020.

TIMÓTEO, V. et al. Activated carbon from macauba endocarp (Acrocomia aculeate) for removal of atrazine: Experimental and theoretical investigation using descriptors based on DFT. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, n.105155, Janeiro 29, 2021.

UDAY, U. S. P.; BANDYOPADHYAY, T. K.; BHUNIA, B. Bioremediation and Detoxification Technology for Treatment of Dye(s) from Textile Effluent. **Textile Wastewater Treatment**, p. 75-92, 2016.

VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Application of pinewood waste-derived biochar for the removal of nitrate and phosphate from single and binary solutions. **Chemosphere**, v. 278, n. 130361, Março 1, 2021.

VENKATESH, G. et al. Characterization of Biochar Derived from Crop Residues for Soil Amendment, Carbon Sequestration and Energy Use. **Sustainability**, v. 14, n. 2295, Fevereiro 11, 2022.

VARJANI, S.; KUMAR, G.; RENER, R. Developments in biochar application for pesticide remediation: current knowledge and future research directions, **J. Environ. Manage.** v. 232 p. 505–513, Fevereiro 15, 2019.

VITOR, V. Obtenção de biochar a partir da pirólise catalítica do resíduo lignocelulósicos das pontas e palhas da cana-de-açúcar do etanol. 2021. p. 89. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). **Universidade Federal de Alagoas – UFAL**, Maceió, 2021.

VON SPERLING, M.; **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, 4a. ed., UFMG: Belo Horizonte, 2014.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P. de; SILVA FILHO, E. C. da; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272 – 1278, 2009.

VINÍCIUS, A. Estudo da produção e caracterização de biochar oriundo da pirólise do resíduo de maçã e suas aplicações. 2021. p. 87. Dissertação (Mestrado em Química). **Universidade Federal de Uberlândia – UFU**, Uberlândia – MG, 2021.

WANG, Y. et al. Preparation of novel biochar containing graphene from waste bamboo with high methylene blue adsorption capacity. **Diamond & Related Materials**, v.125, n.109034, Abril 9, 2022.

WANG, J., WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002 – 1020, 2019.

WANG, B.; YAN, L.; KASAL, B. A review of coir fibre and coir fibre reinforced cement-based composite materials (2000–2021). **J. Clean. Prod**, v.338, Janeiro 24, 2022.

WANG, G. et al. Surface-bound humic acid increased rhodamine B adsorption on nanosized hydroxyapatite. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 38, p. 632-641, 2017.

WYMAN, C.E.; DALE, B.E.; ELANDER, R.T.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M.R.; LEE, Y.Y. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, Essex, v. 96, p. 1959-1966, 2005.

WU, J., WANG, T. A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar: Enhanced the ion exchange and precipitation capacity. **Science of The Total Environment**, n. 142150, v. 754, 2021.

WONG, S.L; MARTINCIGH, B.S. Sugar cane plant fibres: separation and characterisation, **Ind. Crop. Prod.** 47 (2013) 1–12, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.02.017>.

XIE, Y. et al. **Physical and chemical treatments for removal of perchlorate from water—A review.** [s.l.] Institution of Chemical Engineers, 2018. v. 116.

XIAO, X. et al. Insight into multiple and multilevel structures of biochars and their potential environmental applications: a critical review. **Environmental science & technology** v. 52, p. 5027–5047, 2018.

XU, Y. et al. Study on Efficient Adsorption Mechanism of  $Pb^{2+}$  by Magnetic Coconut Biochar. **International Journal of Molecular Sciences.** v. 23, n. 14053, 2022.

YOKOYAMA, T.; Kadla JF.; CHang H.M. Microanalytical method for the characterization of fiber components and morphology of woody plants. **J Agric Food Chem** 50:1040–1044. doi:10.1021/jf011173q, 2002.

YAN, L. et al.  $ZnCl_2$  modified biochar derived from aerobic granular sludge for developed microporosity and enhanced adsorption to tetracycline. **Bioresource Technology**, v.297, n.122381, 2020.

YENKIE, S. Burnham, J. Dailey, H. Cabezas, F. Friedler. Generating Efficient Wastewater Treatment Networks: an integrated approach comprising of contaminant properties, technology suitability, plant design, and process optimization, in: Computer Aided Chemical Engineering, v. 46. **Elsevier Masson SAS**, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818634-3.50268-X>.

YANG, W. et al. A novel bifunctional GH51 exo- $\alpha$ -L-arabinofuranosidase/endo-xylanase from Alicyclobacillus sp. A4 with significant biomass-degrading capacity. **Biotechnology for Biofuels and Bioproducts**, v.8, n. 197, Novembro 30, 2015.

YOON, K. et al. Synthesis of functionalised biochar using red mud, lignin, and carbon dioxide as raw materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 1597 – 1604, Abril, 2019.

YAASHIKAA, P.R. et al. Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. **Bioresource Technology**, v. 292, n. 122030, 2019.

YAP, M.W. et al. Microwave induced synthesis of magnetic biochar from agricultural biomass for removal of lead and cadmium from wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 45, p. 287-295, 2017.

YIYING, W. et al. Carbon deposition behavior on biochar during chemical vapor deposition process. **Chemical Engineering Journal**, v. 485, 2024.

YU, Y.; ZHANG, N.; KIM, J.D. Impact of urbanization on energy demand: An empirical study of the Yangtze River Economic Belt in China. **Energy Policy**, v. 139, n. 111354, 2020.

ZION MARKET REASERCH. **Global Textile Market Is Expected To Reach Around USD 1,207 Billion By 2025**. Disponível em: <https://www.zionmarketresearch.com/news/textile-market>. Acesso em: 16/03/2023.

ZHANG, X., Zhang, P., Yuan, X., Li, Y., Han, L., 2020. Effect of pyrolysis temperature and correlation analysis on the yield and physicochemical properties of crop residue biochar. **Bioresour Technol**, v. 296, n.122318, Janeiro 1, 2020.

ZANG, J et al. Crayfish shell biochar modified with magnesium chloride and its effect on lead removal in aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 9582–9588, 2020.

ZANG, X et al. Adsorption-reduction removal of Cr (VI) by tobacco petiole pyrolytic biochar: Batch experiment, kinetic and mechanism studies, **Bioresource Technology**, v.268, p. 149 – 157, 2018.

ZHAI, S et al. Cyano and acylamino group modification for tannery sludge bio-char: Enhancement of adsorption universality for dye pollutants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 2021.

ZANG, Z et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by vegetable biochar/layered double oxides: Fast removal and mechanistic studies, **Bioresource Technology**, v.284, p. 65 – 71, 2019.

ZHAO, T., Yao, Y., Li, D., Wu, F., Zhang, C., Gao, B., 2018. Facile low-temperature one-step synthesis of pomelo peel biochar under air atmosphere and its adsorption behaviors for Ag(I) and Pb(II). **Sci. Total Environ.** 640-641, 73–79.

ZHANG, J.; LÜ, F.; ZHANG, H.; SHAO, L.; CHEN, D.; HE, P. Multiscale visualization of the structural and characteristic changes of sewage sludge biochar oriented towards potential agronomic and environmental implication. **Scientific Reports**, v.5, p. 9406, 2015.