

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

ANDERSON FIALHO MAACHAR

**PRODUÇÃO DE BIOCHAR A PARTIR DE RESÍDUO
AGROINDUSTRIAL DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*),
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE SUA CAPACIDADE
DE ADSORÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES**

DOURADOS, MS
2025

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

ANDERSON FIALHO MAACHAR

**PRODUÇÃO DE BIOCHAR A PARTIR DE RESÍDUO
AGROINDUSTRIAL DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*),
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE SUA CAPACIDADE
DE ADSORÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES**

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em
Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal
da Grande Dourados – UFGD como requisito para a
obtenção do título de Doutor na área de concentração de
Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Rozanna M. Muzzi.
Coorientador: Prof^º. Dr^º. Robson C. de Andrade

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Rozanna Marques Muzzi
Orientadora PGCTA – UFGD

Prof^ª. Dr^ª. Luciana Nuñez
Externo ao programa - UFGD

Prof^º. Dr^º. Lucas Pizzuti
Externo ao programa – UFGD

Prof^º. Dr^º. Lincoln Carlos Silva de Oliveira
Externo ao programa – UFMS

Prof^º. Dr^º. Heberth Juliano Vieira
Vinculado ao programa PGCTA – UFGD

DOURADOS
2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

M111p Maachar, Anderson Fialho

PRODUÇÃO DE BIOCHAR A PARTIR DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DA
MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*), CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE SUA
CAPACIDADE DE ADSORÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES [recurso eletrônico] /
Anderson Fialho Maachar. -- 2025.

Arquivo em formato pdf.

Orientadora: Rozanna Marques Muzzi.

Coorientador: Robson Carlos de Andrade.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da Grande
Dourados, 2025.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. biomassa. 2. pirólise. 3. biocarvão. 4. Contaminantes Emergentes. 5. BPA. I. Muzzi, Rozanna
Marques. II. Andrade, Robson Carlos De. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



TERMO DE APROVAÇÃO

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a tese intitulada: "PRODUÇÃO DE BIOCHAR A PARTIR DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*), CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE SUA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES", de autoria de Anderson Fialho Maachar, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

Documento assinado digitalmente



ROZANNA MARQUES MUZZI
Data: 16/12/2025 20:11:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Rozanna Marques Muzzi
Presidente da Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente



LINCOLN CARLOS SILVA DE OLIVEIRA
Data: 17/12/2025 15:56:45-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^o. Dr^o. Lincoln Carlos Silva de Oliveira
Membro Examinador (UFMS – externo ao programa)

Documento assinado digitalmente



LUCIANA NUNEZ
Data: 16/12/2025 23:32:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Luciana Nuñez
Membro Examinador (UFGD – externo ao programa)

Documento assinado digitalmente



LUCAS PIZZUTI
Data: 17/12/2025 16:12:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^o. Dr^o. Lucas Pizzuti
Membro Examinador (UFGD – externo ao programa)

Documento assinado digitalmente



HEBERTH JULIANO VIEIRA
Data: 16/12/2025 21:04:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^o. Dr^o. Heberth Juliano Vieira
Membro Examinador (UFGD – vinculado ao programa)

Dourados/MS, 12 de dezembro de 2025.

Aos meus familiares e amigos queridos.

AGRADECIMENTOS

Foi um verdadeiro desafio no qual tive oportunidade de contar com ajuda e o apoio de muitas pessoas - nunca me esquecendo do apoio maior, que foi o de Deus.

Sou grato aos meus pais Abrão e Yvone e às minhas irmãs Carolynne e Danielle, os quais foram meus maiores encorajadores.

À amiga e orientadora Prof^{ra}. Dr^a. Rozanna Marques Muzzi pelos ensinamentos, orientação, paciência e dedicação, que foram imprescindíveis para a continuidade e êxito desta pesquisa. Sua orientação transcendeu o ensino propriamente dito, pois diante de minhas dificuldades e inseguranças, conduziu-me respeitando a maturação do processo de aprendizado e a evolução de nossa pesquisa - depositando votos de confiança com certa liberdade e ao mesmo tempo cobrando nos momentos oportunos; se mostrou uma excepcional orientadora, a qual tenho honra e orgulho de chamar também de amiga.

Aos professores, colaboradores e colegas da UFGD e de demais instituições envolvidas, pelo ensino, suporte logístico de equipamentos e materiais – em especial aos professores Robson Andrade e Luciana Nunez e às colegas de laboratório Roberta de França e Mikale Simplice.

Aos meus amigos e familiares - em especial à minha tia Cleide, pelo incentivo ao longo de toda pesquisa, e à Maiara pelo companheirismo nesta reta final.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), pela oportunidade.

À Prefeitura Municipal de Dourados pela licença para capacitação concedida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pela bolsa de estudos concedida.

Por fim, sou grato a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente.

“[...] a simplicidade permite obter custos mais baixos, maior acessibilidade e menor consumo de energia, entre outros. Assim, surge *Simple is beautiful*.” (Kobiyama; Mota; Corseuil, 2008)^[1].

RESUMO

MAACHAR, A. F. **Produção de biochar a partir de resíduo agroindustrial da Macaúba (*Acrocomia aculeata*), caracterização e avaliação de sua capacidade de adsorção na remoção de contaminantes**. 2025. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), Dourados, MS, 2025.

Este trabalho relata a produção de biochar à diferentes temperaturas, por procedimento simplificado e de baixo custo, com vistas a obter um adsorvente capaz de remover poluentes em soluções aquosas, sendo testados o Azul de Metileno (MB) e o Contaminante Emergente (CE) Bisfenol A (BPA). Foram produzidos biochars a partir da carbonização de biomassa às temperaturas de 300 °C (BC-300), 400 °C (BC-400), 500 °C (BC-500), 600 °C (BC-600), 700 °C (BC-700) e 800 °C (BC-800), por 2 h, em forno elétrico, tipo mufla, sem purga e em condições limitadas de oxigênio (atmosfera não inerte), sem pré-tratamento nem mesmo pós-tratamento ou ativação. Foi utilizado como precursor o endocarpo (EDP) da Macaúba (*Acrocomia aculeata*), que é um material lignocelulósico com características físicas e químicas favoráveis à carbonização, além de ser acessível e de baixo custo. As mudanças nas propriedades físicas e químicas da biomassa precursora e das diferenças entre os próprios biochars, foram evidenciadas pelas análises e técnicas de caracterização de TG/DTG, MEV, FT-IR e DRX, comprovando assim a influência da temperatura na transformação da biomassa. Os resultados obtidos de rendimento gravimétrico (η_G) e das capacidades de adsorção de MB (q_{e-MB}) e BPA (q_{e-BPA}) foram submetidos à Análise de Variância de 2 fatores (ANOVA-2), seguido do teste de Tukey ($p < 0,05$). O η_G , produzido nessas condições ficou na faixa de 11,05% a 35,98% e houve influência significativa da interação dos fatores avaliados (Temperatura de Carbonização X Condição de Atmosfera), cujo os níveis foram 6 (seis) temperaturas entre 300~800 °C e 2 (duas) condições Com Tampa (CT) e Sem Tampa (ST); o método CT apresentou melhor rendimento em todas as temperaturas testadas. Todos os biochars produzidos foram capazes de remover MB e BPA, com melhores resultados na remoção do MB – para o qual q_{e-MB} variou entre 5,37 e 35,13 mg.g⁻¹ enquanto q_{e-BPA} entre 0,92 e 23,17 mg.g⁻¹; foi significativa a interação dos fatores avaliados (Tipo de Adsorvente X Concentração do Adsorvente); foram 7 (sete) níveis para os tipos de adsorventes (EDP e os biochars) e 4 (quatro) níveis para concentrações dos adsorventes (entre 0,25 e 1,00 g.L⁻¹) para ensaios do MB, já para os ensaios com BPA foram 5 (cinco) níveis - entre 0,50 e 5,00 g.L⁻¹; para todos os adsorvatos testados, BC-700 e BC-800 foram superiores aos demais. Complementarmente, BC-700 e BC-

800 foram submetidos à caracterização textural por adsorção de N₂ e apresentaram quantidade máxima adsorvida de 81,89 cm³.g⁻¹ e 69,34 cm³.g⁻¹, respectivamente; BC-700 também foi superior em termos de área superficial específica BET com 189,72 m².g⁻¹ e BC-800 com 137,51 m².g⁻¹. As isotermas obtidas para ambos materiais apresentaram formas e ciclos de histerese característicos de materiais mesoporosos com uma fração significativa de microporos. Contudo, observou-se que com este método de baixo custo e simplificado de carbonização do EDP da Macaúba é possível produzir, com rendimento equivalente à outros métodos, adsorventes capazes de remover MB e BPA em solução aquosa; destacando-se como mais eficientes os carbonizados às mais altas temperaturas, 700 °C e 800 °C, sendo BC-700 ligeiramente melhor.

Palavras-chave: biomassa; carbonização; pirólise; biocarvão; Contaminantes Emergentes; BPA.

ABSTRACT

MAACHAR, A. F. **Production of biochar from Macaúba (*Acrocomia aculeata*) agro-industrial residue: characterization and evaluation of its adsorption capacity for contaminant removal.** 2025. Thesis (Doctorate in Environmental Science and Technology) – Federal University of Grande Dourados (UFGD), Dourados, MS, 2025.

This work reports the production of biochar at different temperatures, using a simplified and low-cost procedure, aiming to obtain an adsorbent capable of removing pollutants in aqueous solutions; Methylene Blue (MB) and the Emerging Contaminant (EC) Bisphenol A (BPA) were tested. Biochars were produced from the carbonization of biomass at temperatures of 300 °C (BC-300), 400 °C (BC-400), 500 °C (BC-500), 600 °C (BC-600), 700 °C (BC-700), and 800 °C (BC-800), for 2 hours, in a standard electric muffle furnace, without purge and under limited oxygen conditions (non-inert atmosphere), with no pre-treatment, post-treatment or activation. The precursor used was Macaúba (*Acrocomia aculeata*) endocarp (EDP), a lignocellulosic material with physical and chemical characteristics favorable to carbonization, besides being accessible and low-cost. The changes in the physical and chemical properties of the precursor biomass and the differences between the biochars themselves were evidenced by TG/DTG, SEM, FT-IR, and XRD analysis and characterization techniques, thus confirming the influence of temperature on the biomass transformation. The results obtained for gravimetric yield (η_G) and the adsorption capacities of MB (q_{e-MB}) and BPA (q_{e-BPA}) were submitted to two-factor Analysis of Variance (ANOVA-2), followed by the Tukey test ($p < 0.05$). The η_G produced under these conditions ranged from 11.05% to 35.98%, and there was a significant influence of the interaction between the evaluated factors (Carbonization Temperature x Atmosphere Condition), whose levels were 6 (six) temperatures between 300 ~ 800 °C and 2 (two) conditions With Lid (CT) and Without Lid (ST); the CT method presented better yields at all tested temperatures. All biochars produced were able to remove MB and BPA, with better results for MB removal – for which q_{e-MB} ranged from 5.37 to 35.13 mg.g⁻¹ and q_{e-BPA} from 0.92 to 23.17 mg.g⁻¹; a significant interaction of the evaluated factors (Type of Adsorbent x Adsorbent Concentration) was observed; there were 7 (seven) levels for the types of adsorbents (EDP and the biochars) and 4 (four) levels for adsorbent concentrations (between 0.25 and 1.00 g.L⁻¹) for the MB trials, while for BPA trials there were 5 (five) levels – between 0.50 and

5.00 g.L⁻¹; for all tested adsorbates, BC-700 and BC-800 were superior to the others. Complementarily, BC-700 and BC-800 were submitted to textural characterization via N₂ adsorption and exhibited maximum adsorbed quantity of 81.89 cm³.g⁻¹ and 69,34 cm³.g⁻¹, respectively; BC-700 was also superior in terms of specific BET surface area with 189.72 m².g⁻¹ and BC-800 with 137.51 m².g⁻¹. The isotherms obtained for both materials exhibited shapes and hysteresis loops characteristic of mesoporous materials with a significant fraction of micropores. However, it was observed that with this low-cost and simplified carbonization method of Macaúba EDP, it is possible to produce, with yields equivalent to other methods, adsorbents capable of removing MB and BPA in aqueous solution; with those carbonized at the highest temperatures, 700 °C and 800 °C, being the most efficient, with BC-700 slightly better.

Keywords: biomass; carbonization; pyrolysis; biochar; Emerging Contaminants; BPA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais componentes da Biomassa.	17
Figura 2 – Estrutura da celulose.	18
Figura 3 – Estruturas de alguns dos principais monômeros da hemicelulose: D-Glicose (a), D-Ácido Glucurônico (b), D-Galactose (c), D-Manose (d), D-Xilose (e) e L-Arabinose (f).	18
Figura 4 – Constituintes da lignina: álcool p-cumarílico (a), álcool coniferílico (b) e álcool sinapílico (c).	19
Figura 5 – Estratificação do fruto da Macaúba.....	20
Figura 6 – Etapas de processamento do fruto da Macaúba para obtenção do endocarpo: (a) secagem em estufa; (b) fruto após despolpa mecanizada; (c) endocarpo separado da amêndoa.	29
Figura 7 – Ilustração esquemática (a) e fotografia (b) dos cadinhos de porcelana, com e sem tampa, no interior da mufla durante carbonização.	30
Figura 8 – Cadinhos com tampa (CT) e sem tampa (ST), contendo o material obtido após carbonizações do endocarpo da Macaúba.	37
Figura 9 – Teste comparativo de Tukey – rendimento gravimétrico da carbonização do endocarpo da Macaúba em função da interação dos fatores: Condição X Temperatura..	39
Figura 10 – a) Curvas TG-DTG deconvolvida do EDP da Macaúba - condições: razão de aquecimento = 10 °C.min ⁻¹ , fluxo de N ₂ = 100 mL.min ⁻¹ . b) Curvas TG-DTG do EDP - condições: razão de aquecimento = 10 °C.min ⁻¹ , fluxo de ar sintético (60% ar atm e 40% de N ₂) = 100 mL.min ⁻¹	41
Figura 11 – Sobreposição das curvas TG do endocarpo da Macaúba (EDP) e dos biochars produzidos e curva DTG do EDP a) razão de aquecimento = 10 °C.min ⁻¹ , fluxo de N ₂ = 100 mL.min ⁻¹ . b) razão de aquecimento = 10 °C.min ⁻¹ , fluxo de ar sintético (60% ar atm e 40% de N ₂) = 100 mL.min ⁻¹	42
Figura 12 – Micrografias com magnificação de 2500x e 5000x, do EDP e dos biochars.....	43
Figura 13 – Sequência de espectros de FT-IR dos biochars obtidos na carbonização do endocarpo da Macaúba, comparativamente ao seu material precursor.	45
Figura 14 – Sequência de difratogramas do EDP e dos biochars obtidos na carbonização do endocarpo da Macaúba.	46
Figura 15 – Curva analítica do azul de metileno (MB).	48

Figura 16 – Médias da remoção e da capacidade de adsorção do azul de metileno (MB), em função dos tipos e concentrações dos diferentes adsorventes.	50
Figura 17 – Teste comparativo de Tukey da influência da interação dos 2 fatores na capacidade de adsorção do Azul de Metileno (MB): Concentração do Adsorvente e Tipo de Adsorvente.	52
Figura 18 – Curva analítica do Bisfenol A (BPA).....	55
Figura 19 – Médias da remoção e da capacidade de adsorção do Bisfenol A (BPA), em função dos tipos e concentrações dos diferentes adsorventes.	57
Figura 20 – Teste comparativo de Tukey da influência da interação dos 2 fatores na capacidade de adsorção do Bisfenol A (BPA): Concentração do Adsorvente e Tipo de Adsorvente.....	59
Figura 21 – Curvas de distribuição e volume dos poros calculados pelo método de BJH - adsorção.	63
Figura 22 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos BC-700 e BC-800.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Períodos de aquecimento do endocarpo da Macaúba durante carbonização.....	31
Tabela 2 – Rendimento gravimétrico médio da produção do biochar obtido a partir do EDP da Macaúba.....	38
Tabela 3 –ANOVA-2 do rendimento gravimétrico em função dos fatores: condição de carbonização (CT ou ST), temperatura (300 °C~800 °C) e ambos em simultâneo (cond. x temp.).....	39
Tabela 4 – Resultados dos ensaios de adsorção do Azul de Metileno (MB).....	48
Tabela 5 –ANOVA-2 dos ensaios de adsorção do MB em função dos fatores: tipo de adsorvente e concentração de adsorvente.....	51
Tabela 6 – Resultados dos ensaios de adsorção do Bisfenol A (BPA).....	55
Tabela 7 – ANOVA-2 dos ensaios de adsorção do BPA em função dos fatores: tipo de adsorvente e concentração de adsorvente.....	58
Tabela 8 – Propriedades texturais dos biochars BC700 e BC-800.....	61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo Geral	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Biomassa da Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>)	17
3.2	Produção de Biochar.....	22
3.3	Adsorção na remoção de Contaminantes Emergentes (CEs)	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1	Obtenção do endocarpo da Macaúba	29
4.2	Produção do Biochar	30
4.2.1	Carbonização	30
4.2.2	Moagem e peneiramento	31
4.2.3	Rendimento Gravimétrico	31
4.3	Caracterização	32
4.3.1	Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	32
4.3.2	Morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV).....	33
4.3.3	Grupos Funcionais (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FT-IR).....	33
4.3.4	Análise Estrutural (Difratometria de Raios X - DRX)	33
4.4	Ensaio de Adsorção.....	33
4.5	Análise Textural (Analisador de Área Superficial e Porosidade – ASAP)	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	Rendimento Gravimétrico (η_G) da Produção do Biochar	37
5.2	Caracterização	41

5.2.1	Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	41
5.2.2	Morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV).....	43
5.2.3	Grupos Funcionais (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FT-IR).....	45
5.2.4	Análise Estrutural (Difratometria de Raios X - DRX)	46
5.3	Ensaio de Adsorção.....	47
5.3.1	Adsorvato Azul de Metileno (MB).....	47
5.3.2	Adsorvato Bisfenol A (BPA).....	54
5.4	Análise Textural (Analisador de Área Superficial e Porosidade – ASAP)	61
6	CONCLUSÃO.....	65
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por soluções ambientalmente sustentáveis, especialmente no contexto da bioeconomia, tem impulsionado o interesse científico pela valorização de biomassas residuais provenientes de cadeias agroindustriais ^[2,3]. Dentre essas biomassas, destaca-se a Macaúba (*Acrocomia aculeata*), uma palmeira oleaginosa amplamente distribuída e capaz de gerar diferentes subprodutos com potencial aproveitamento industrial ^[4,5]. O aproveitamento integral do fruto tem despertado atenção devido ao seu potencial de materiais de maior valor agregado como o biochar, ao mesmo tempo em que contribui para a mitigação de impactos ambientais associados ao descarte inadequado de resíduos agroindustriais ^[2].

O endocarpo da Macaúba apresenta características físicas e químicas favoráveis, como alto teor de carbono fixo, elevada densidade e baixo teor de cinzas, tornando-se uma fonte de insumo promissora para a produção de biochar ^[6]. Essas propriedades facilitam sua conversão termoquímica e favorecem altos rendimentos de carbonização, como já demonstrado em estudos comparativos com outras partes do fruto ^[7]. Além disso, o potencial do endocarpo como biomassa para produção de biochar já foi demonstrado em aplicações agrícolas e energéticas, reforçando sua versatilidade no contexto da economia circular ^[8-10].

O biochar, por sua vez, é um material sólido carbonáceo obtido por processos termoquímicos em atmosfera anóxica ou com limitação de oxigênio ^[11-13], resultando em um produto altamente estável e com elevada recalcitrância quando comparado à biomassa precursora ^[14,15]. A pirólise é o método mais utilizado para sua carbonização, decompondo a biomassa em frações sólida, líquida e gasosa ^[16,17], sendo o biochar a fração sólida de maior interesse para aplicações ambientais. Suas propriedades físicas e químicas — como porosidade, área superficial e composição funcional — são fortemente influenciadas pelos parâmetros de produção, especialmente pela temperatura de carbonização, reconhecida como um dos fatores mais críticos na formação da estrutura final do material ^[15,18-20], assim como afetam diretamente o rendimento gravimétrico ^[8,15,21].

Embora o uso da carbonização seja geralmente conduzida sob atmosfera inerte, o método simplificado em atmosfera não inerte - com presença de oxigênio - realizado em forno mufla, ganha relevância devido ao seu baixo custo operacional e simplicidade. Esse método já apresentou resultados favoráveis na produção de biochars aplicados à remoção de poluentes,

como íons metálicos e corantes orgânicos — a exemplo de cobre (Cu) e Violeta de Metila — utilizando diferentes biomassas agrícolas [22,23].

Paralelamente aos avanços na produção de biochars, cresce a preocupação mundial com a contaminação de corpos hídricos por compostos orgânicos persistentes. O Bisfenol A (BPA), um Contaminante Emergente presente em diversos produtos plásticos e associado a efeitos tóxicos e desregulação endócrina [24,25], representam classes distintas de poluentes que desafiam os métodos convencionais de tratamento de água [26,27]. No Brasil, a presença de BPA já foi registrada em águas superficiais, água potável, esgotos brutos e tratados [27], reforçando a urgência de tecnologias acessíveis para sua remoção.

A adsorção tem se destacado como uma técnica eficiente e de baixo custo para a remoção desses poluentes, inclusive utilizando adsorventes derivados de biomassa, como o biochar [14,28,29]. Sua eficiência está associada à combinação de mecanismos como preenchimento de poros, interações eletrostáticas e afinidade da superfície carbonácea [30].

O Azul de Metileno (MB), corante catiônico amplamente utilizado na indústria têxtil, de papel e couro [31,32] é largamente utilizado como molécula modelo em estudos de adsorção [33], enquanto o BPA representa uma molécula de relevância ambiental crescente [34]. Testar o desempenho dos biochars frente a esses dois contaminantes permite avaliar a versatilidade do material em remover moléculas de diferentes características físico-químicas (polar e apolar).

Portanto, a lacuna reside na produção de baixo custo de biochar por meio da carbonização do endocarpo da Macaúba, em atmosfera não inerte - limitada de oxigênio - e sem tratamento ou mesmo ativação; avaliar o efeito das diferentes temperaturas de carbonização na produção e em suas propriedades, assim como validar os adsorventes no que tange à capacidade e versatilidade frente a poluentes de naturezas distintas (polar e apolar; molécula orgânica conhecida e um Contaminante Emergente) como MB e BPA.

O método de carbonização em condições limitadas de oxigênio, foco deste estudo, posiciona-se como um equilíbrio entre a viabilidade de baixo custo e a obtenção de um rendimento gravimétrico intermediário e aceitável de um adsorvente para remoção de poluentes em soluções aquosas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir biochar de baixo custo e baixa complexidade a partir do endocarpo da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) à diferentes temperaturas e em condições limitadas de oxigênio (atmosfera não inerte), sem pré-tratamento, pós-tratamento ou ativação.

2.2 Objetivos Específicos

Estudar a influência das diferentes temperaturas e condições de carbonização (cadinhos com e sem tampa), sobre o rendimento gravimétrico da produção do biochar;

Analisar a influência da temperatura de carbonização sobre as propriedades estruturais e morfológicas dos biochars produzidos;

Testar a remoção e a capacidade de adsorção de cada biochar produzido e do EDP no processo de adsorção do Azul de Metileno (MB) e do Contaminante Emergente (CE) Bisfenol A (BPA), em função de diferentes concentrações de adsorvente;

Complementar a caracterização dos biochars que se destacaram nos ensaios de adsorção com análise de suas propriedades texturais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

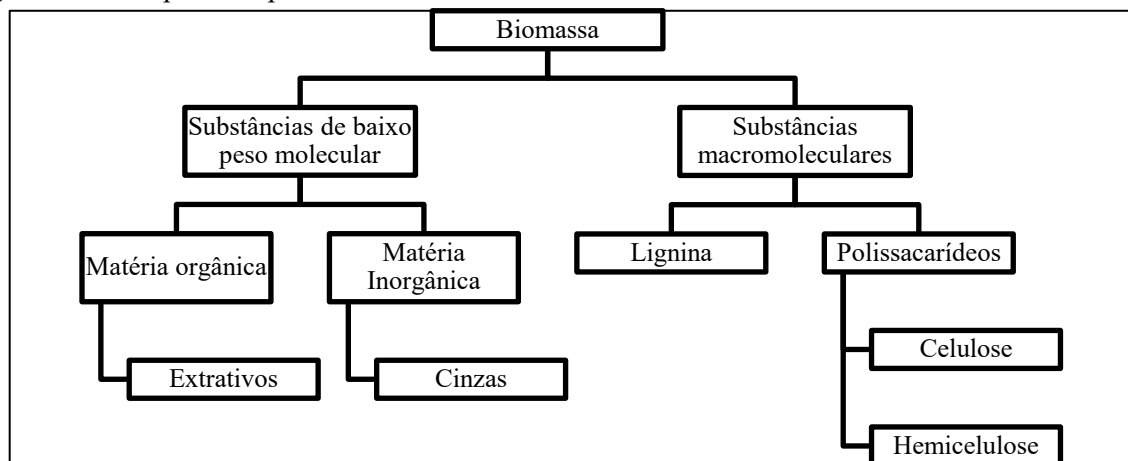
3.1 Biomassa da Macaúba (*Acrocomia aculeata*)

A busca por fontes de biomassa sustentáveis e de baixo custo, visando a transição para uma economia de base biológica (bioeconomia), tem direcionado a atenção para a valorização integral de cadeias produtivas agroindustriais ^[2,35] e as espécies vegetais oleaginosas são destacadas nos setores de produção rural e industrial devido à crescente demanda mundial por fontes de energias renováveis ^[36].

A biomassa é composta principalmente por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio - até mesmo podendo conter enxofre ^[37]; ela é formada usando a energia solar, por meio do processo de fotossíntese, processo no qual as plantas convertem gás carbônico e água em oxigênio e glicose – que são armazenados na forma de polímeros como hemicelulose, amido ou celulose ^[38].

Na Figura 1 são apresentados os principais constituintes da biomassa fibrosa, sendo os estruturais a celulose, hemicelulose e lignina; e os não estruturais, em quantidades menores, são os extrativos orgânicos e minerais inorgânicos ^[39].

Figura 1 – Principais componentes da Biomassa.

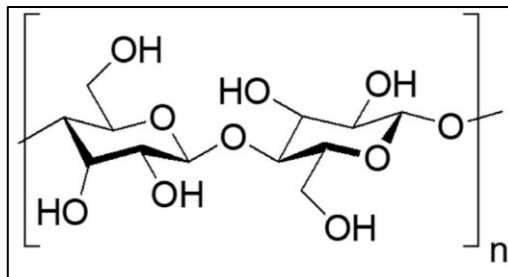


Fonte: modificado pelo autor ^[40].

A celulose é um polímero linear composto por unidades de β -(1-4)-D-glicopirranose e seu monômero consiste em duas unidades de anidroglicose, denominadas celobiose (Figura 2) que forma longas cadeias que são unidas entre si por uma extensa rede de ligações de hidrogênio ^[40]. A ligação das moléculas adjacentes ocorre por ligações de Hidrogênio (H) e forças de van

der Waals e resulta em um alinhamento paralelo, como lâminas de glicopirranose dispostas em planos, sucessivas e empilhadas umas sobre as outras formando fibrilas elementares ^[11].

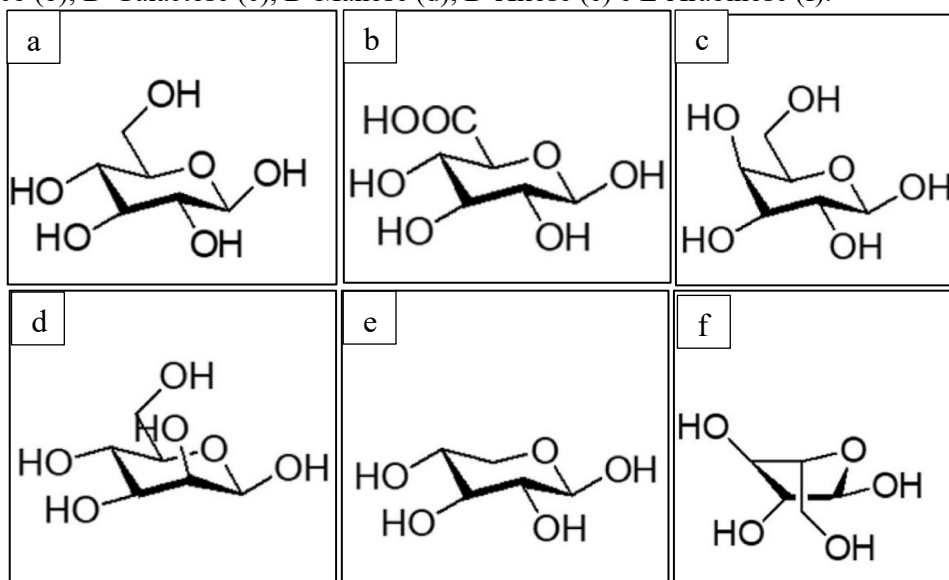
Figura 2 – Estrutura da celulose.



Fonte: modificado pelo autor ^[41].

A hemicelulose é um polissacarídeo frequentemente associado à celulose, com cadeias curtas e grau de polimerização baixo. A cadeia molecular da hemicelulose (Figura 3) é composta por unidades de açúcar furanoses (açúcar de cinco carbonos) e piranoses (açúcar de seis carbonos) ^[41]. Enquanto a celulose possui apenas glicose em sua estrutura - formada por 5.000 a 10.000 monômeros, a hemicelulose tem uma composição de heteropolissacarídeos e a quantidade de monômeros de sacarídeos repetidos é de apenas 150 ^[40].

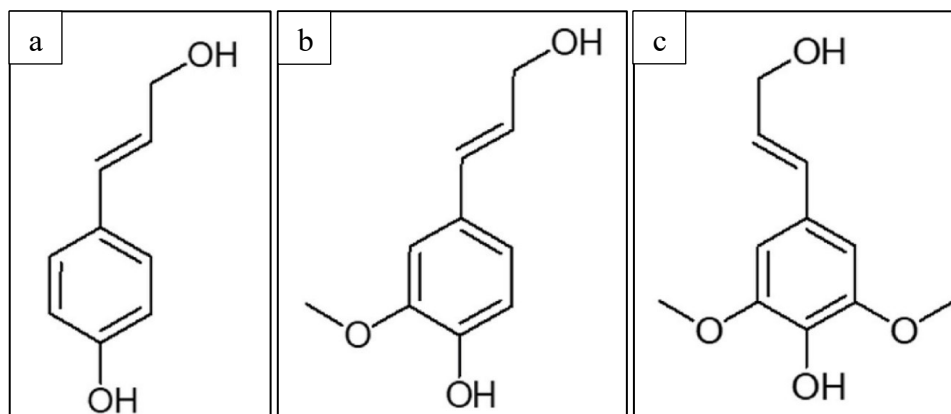
Figura 3 – Estruturas de alguns dos principais monômeros da hemicelulose: D-Glicose (a), D-Ácido Glucurônico (b), D-Galactose (c), D-Manose (d), D-Xilose (e) e L-Arabinose (f).



Fonte: modificado pelo autor ^[41].

A lignina é um polímero não linear e polifenólico derivado da polimerização de três estruturas fenilpropanóides (Figura 4); sua estrutura é altamente ramificada e amorfa que preenche o espaço entre a celulose e a hemicelulose e promove a ligação à outros polímeros, formando complexos ^[41,42], desempenhando um papel vital no suporte biomecânico da planta, auxiliando na proteção contra patógenos e no transporte de água ^[43,44].

Figura 4 – Constituintes da lignina: álcool p-cumarílico (a), álcool coniferílico (b) e álcool sinapílico (c).



Fonte: modificado pelo autor ^[41].

As ligações éter predominam entre as unidades de lignina e as covalentes ocorrem entre a lignina e os polissacarídeos; processo no qual as fibrilas elementares de celulose estão imersas em uma matriz de hemicelulose e a lignina, que está localizada principalmente na superfície externa das microfibrilas, se liga à hemicelulose - impregnando a parede celular, reduzindo o tamanho dos poros, protegendo os polissacarídeos e contribuindo para a recalcitrância da lignocelulose ^[11].

A composição e distribuição de celulose, hemicelulose e lignina na biomassa determinam sua cristalinidade e estrutura de poros ^[45]. Sua composição química, geralmente contém 40 a 60% de celulose, seguido de 20 a 40% de hemicelulose, 10 a 25% de lignina ^[46] e uma pequena quantidade de cinzas e extrativos ^[47]; e podem variar consideravelmente entre diferentes tipos de biomassa ou mesmo dentro de uma mesma espécie, dependendo do tipo de solo, das condições climáticas e da época da colheita ^[11].

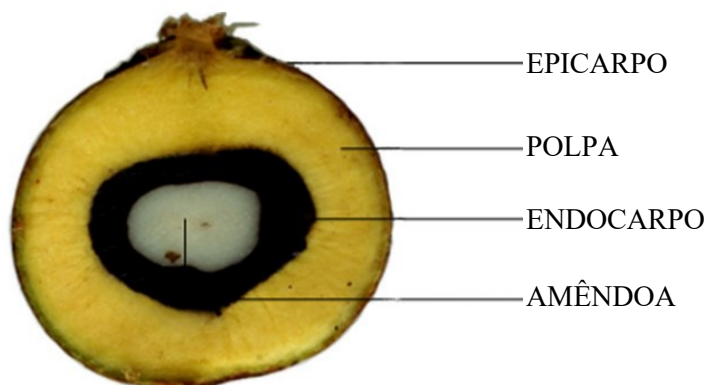
Dentre as espécies vegetais que têm despertado interesse pela abundância de sua biomassa, destaca-se a Macaúba (*Acrocomia aculeata* (Lacq.) Lodd. ex Mart.), uma palmeira frutífera que emerge como uma cultura de grande potencial de exploração. É uma espécie nativa de zonas tropicais e subtropicais que é amplamente distribuída na América Central, do Norte e do Sul ^[48] ocorrendo principalmente em áreas de savana e essa ampla distribuição indica sua adaptabilidade a diferentes tipos de solos e condições climáticas ^[3]; ela resiste e se propaga em regiões com longos períodos de seca, incêndios naturais e solos de má qualidade ^[49].

No Brasil é conhecida por nomes como Bocaiúva, Macaúba, Coco-babão, Bacaiúva, Mocajuba e Macaíba ^[50]; pode ser encontrada em áreas dispersas de Cerrado, Cerradão e Florestas semidecíduais com registros de ocorrência em diversos estados brasileiros, como

Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Goiás, Minas Gerais, Bahia, Piauí, Rio de Janeiro, São Paulo e Tocantins ^[3].

Seu fruto é estratificado – da parte externa para interna – pelas seguintes camadas: epicarpo, polpa, endocarpo e amêndoa (Figura 5) sendo uma fonte de nutrientes e compostos bioativos, com alto teor de carotenóides, tocoferóis, proteínas, compostos fenólicos, ácido oleico e fibras ^[51,52] e tem sido usado como insumo na produção de bioprodutos ^[53,54].

Figura 5 – Estratificação do fruto da Macaúba.



Fonte: modificado pelo autor ^[36].

O interesse econômico na Macaúba, descrita na literatura como o "Ouro Verde Neotropical" ^[3], concentra-se em sua cadeia produtiva principal: a extração de óleos de alta qualidade da polpa e da amêndoa. Estes óleos são usados como matérias-primas na indústria de biocombustíveis, como o biodiesel ^[55].

Além de possuir propriedades favoráveis para produção de biocombustíveis, o óleo extraído é rico em tocoferóis e carotenóides - que conferem propriedades antioxidantes ^[56] – e são de alto valor para indústria farmacêutica - na prevenção de algumas doenças crônicas ^[51] - e com boas possibilidades de aplicação na medicina, com avaliação dos efeitos citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos ^[57], para além de toxicidade aguda e subaguda ^[58] e ainda inibição dos efeitos adversos da ciclofosfamida ^[59] e ação antilipidêmica ^[60].

Diante deste potencial, essa palmeira tem sido cultivada comercialmente e bastante difundida sua produção ^[61]; na produção de óleo, por exemplo, possui superioridade na produtividade frente a outras oleaginosas como mamona e soja ^[62].

Seus destaques se dão pela possibilidade de cultivo comercial e pela viabilidade econômica dada excelente produtividade de 16 a 25 toneladas de fruta por hectare, o que não é

possível com outras palmeiras como o Dendezeiro (*Elaeis guineensis*), por exemplo ^[36]; além da vantagem territorial por necessitar de menos água do que o Dendezeiro, e isso faz com que esteja apta para seu cultivo em quase todo o território nacional ^[2].

Evidentemente que o aumento da demanda e interesse neste fruto aumentou consideravelmente sua exploração e produção comercial e, conseqüentemente, um aumento no volume gerado de subprodutos lignocelulósicos – que compreendem o epicarpo, o endocarpo e as tortas (bagaços) resultantes da prensagem da polpa e da amêndoa para extração de óleo ^[3,6].

Na extração de óleos é gerado um subproduto ou resíduo até então pouco explorado que é o endocarpo cuja massa corresponde a cerca de 25% da massa do fruto ^[9].

Os resíduos agroindustriais da Macaúba, epicarpo e endocarpo, têm sido subutilizados na geração de energia em caldeiras por métodos tradicionais, mas têm potencial para serem utilizados como produtos de maior valor agregado ^[63] visto que o endocarpo é um material lignocelulósico com alta densidade de carbono.

A gestão desses resíduos lignocelulósicos representa uma oportunidade para a valorização integral da biomassa ^[64]. O uso desses resíduos na produção de biochar, seja para aplicação em remoção de poluentes ^[65], no sequestro de carbono atmosférico para aumento de fertilidade do solo ^[9,66] ou mesmo em sistemas de armazenamento de energia ^[67] constituem usos ambientalmente sustentáveis e comercialmente viáveis.

Esforços têm sido empreendidos para propor fontes alternativas de materiais precursores para a produção de adsorventes, como: óxidos metálicos, resíduos agrícolas, estrutura metal-orgânica (MOF-5), lodo, compósitos à base de quitosana, zeólitas e resina ^[68]; entretanto, os adsorventes à base de biomassa têm atraído a atenção da comunidade científica devido ao fácil acesso e às suas excelentes propriedades de superfície e ao baixo custo de sua produção ^[69].

Dentre as estruturas que compõem o fruto da Macaúba, a seleção do endocarpo como precursor do biochar, foco central deste trabalho, não se baseia apenas em sua disponibilidade e baixo custo, mas por suas propriedades favoráveis ^[7,19].

Estudos comparativos que avaliaram o potencial energético dos diferentes resíduos do fruto da Macaúba (epicarpo, polpa residual e endocarpo) para a produção de carvão vegetal, concluíram que o endocarpo é o precursor superior pois apresenta maior teor de carbono fixo, maior densidade e menor teor de cinzas ^[6].

O elevado teor de matéria volátil e o baixo teor de cinzas são propriedades que conferem ao endocarpo da Macaúba um ótimo material para sua conversão por processo de pirólise, uma vez que essas características favorecem um maior rendimento de produtos [7].

Este potencial é validado pela literatura, que já pesquisa o uso do endocarpo da Macaúba como precursor de biochars produzidos por pirólise em atmosfera inerte e, na maioria, das vezes ativados quimicamente [19,61,70–75].

3.2 Produção de Biochar

O biochar é definido como um material sólido, rico em carbono, obtido através da conversão termoquímica de biomassa em atmosfera anóxica ou com presença limitada de oxigênio [11–13], resultando em um material de alta estabilidade e elevada recalcitrância - resistência à degradação -, quando comparado à natureza biodegradável da biomassa precursora [14,15].

A literatura descreve diversos métodos de conversão termoquímica para a produção de biochar, que diferem em complexidade, custo e produto final desejado [12,76–78]. O método mais usado é a pirólise [16] e mais reportado em estudos científicos.

Outros métodos, como a carbonização hidrotérmica e a gaseificação, também são relatados, mas possuem focos distintos - produção de hidrochar em fase aquosa ou priorização da fração gasosa, respectivamente [79]. Estes são métodos eficazes para converter biomassa [17], porém a pirólise tem sido amplamente aplicada [80] de modo a decompor termoquimicamente a biomassa em 3 (três) subprodutos: gás, óleo e biochar sólido [17,81], sendo este último um produto com alto teor de carbono.

A carbonização é um processo da pirólise na produção de materiais carbonáceos em condições anóxicas ou com déficit de oxigênio [82,83]; usando altas temperaturas, a carbonização é utilizada para transformação de biomassa bruta em materiais com maior estrutura porosa [84]. Normalmente, as biomassas são carbonizadas na faixa de temperatura de 200 °C a 1200 °C sob uma atmosfera de gás inerte [85].

Neste processo, o teor de carbono de um material sofre aumento devido a degradação térmica das espécies não carbonáceas [86]. A limitação ou mesmo inexistência do oxigênio é importante para evitar a oxidação do carbono, bem como para limitar a formação de água e

outros gases ^[87]. Como resultado, tem-se um efeito importante na área superficial específica e porosidade ^[83].

O processo de carbonização envolve a decomposição térmica dos principais componentes estruturais da biomassa: a hemicelulose (que se decompõe em temperaturas mais baixas, entre 220 °C a 315 °C), a celulose (que se decompõe em uma faixa mais estreita, entre 315 °C a 400 °C) e a lignina (que possui uma decomposição lenta e gradual, ocorrendo em uma faixa ampla de temperatura, entre 160 °C a 900 °C) ^[11,12].

Usualmente na pirólise, carboniza-se a biomassa utilizando reatores ou fornos específicos e tecnológicos - como de leito fixo, leito fluidizado, rotativos, de plasma, microondas, solar, dentre outros - além de uma atmosfera controlada e inerte, usualmente sob fluxo contínuo de nitrogênio (N₂) ou argônio (Ar) ^[77,81] o que torna este processo mais custoso e complexo, dificultando até mesmo produção em larga escala. Inclusive, este método foi utilizado para a produção de biochar de Macaúba em atmosfera de argônio, visando a adsorção de urânio em solução aquosa ^[19,73,74].

Processos em atmosfera inerte maximizam o rendimento de sólido ao suprimir reações de oxidação ^[81]. Em contraste, a carbonização em atmosfera oxidante, favorece a combustão (queima) da biomassa, resultando em rendimentos muito baixos e alta formação de cinzas.

A carbonização de biomassa por pirólise de maneira simplificada e de menor custo - em forno comum e condições limitadas de oxigênio (atmosfera não inerte) e sem ativação - é pouco investigada, uma vez que se espera menor rendimento de produção e biochar de pior qualidade. Entretanto há pesquisas com resultados favoráveis, como na adsorção de cobre (Cu) e também do corante Violeta de Metila por biochars produzidos a partir da carbonização da palha de canola, da palha de amendoim, da palha de soja e da casca do arroz ^[22,23].

Este método, dispensa o uso de reatores específicos/tecnológicos, purga do gás atmosférico ou mesmo uso de gases inertes, que representam um custo operacional significativo. O processo é conduzido em um forno mufla e na condição de oxigênio limitado (atmosfera não inerte) pela utilização de cadinhos com tampas, que restringem a incidência de ar. Esta abordagem simplificada já foi utilizada para a produção de biochar a partir do endocarpo da Macaúba para fins de avaliar seu potencial como substrato à hidroponia ^[9] e para analisar seu potencial para fins energéticos ^[8].

O processo de carbonização produz um material amorfo, com propriedades físico-químicas dependentes dos parâmetros de produção [77] e a temperatura de carbonização tem destaque como fator de maior influência, sendo, em muitas pesquisas, o objetivo central para a otimização da produção de biochar [15,18–20].

A temperatura e o tempo do processo de carbonização têm influência na morfologia dos poros e na estrutura porosa do biochar [82]; o seu aumento induz transformações físico-químicas significativas no material, a estrutura de carbono aromático e a porosidade tendem a aumentar [13].

Em termos gerais, temperaturas mais elevadas resultam em um biochar com maior estabilidade térmica e maior teor de carbono (devido à perda intensificada de matéria volátil), e, o mais importante para aplicações adsorptivas, um maior desenvolvimento da estrutura porosa e um consequente aumento da área superficial específica [15,20,76].

Assim como o tipo do seu material precursor - o tipo da biomassa - a temperatura também é determinante na presença ou perda de grupos funcionais de superfície do biochar [88]; grupos carboxílicos, hidroxila, amina e amida são grupos funcionais de superfície que podem contribuir para sua capacidade de adsorção de um biochar [77].

Os biochars obtidos em temperaturas mais baixas apresentaram sítios orgânicos mais polares e se mostraram mais eficientes na remoção de poluentes inorgânicos [19], enquanto biochars produzidos em temperaturas mais altas levam à perda de grupos funcionais polares e aumenta sua aromaticidade, sendo geralmente mais eficazes para poluentes orgânicos de caráter mais apolar - como o BPA, pois a adsorção de contaminantes orgânicos geralmente aumenta com a aromaticidade dos materiais de carbono [20].

Para compreender todas estas mudanças induzidas pela temperatura, são empregadas técnicas de caracterização química e física, como a Análise Termogravimétrica (TG/DTG) - que mede a perda de massa do material em função do aquecimento controlado; a morfologia da superfície é analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), uma técnica que fornece imagens de alta resolução, permitindo a visualização direta da topografia da superfície, sendo possível observar qualitativamente a formação da estrutura de poros.

Para avaliar as mudanças químicas gerais, utiliza-se a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), que identifica as vibrações das ligações químicas

presentes, servindo para mostrar a transformação da biomassa original - rica em componentes como celulose e lignina - em um material carbonáceo, através da redução ou desaparecimento das bandas características do precursor à medida que a temperatura de carbonização aumenta.

Complementarmente, a Difração de Raios X (DRX) analisa a organização estrutural do carbono. Servindo para mostrar como a estrutura do biochar evolui de um estado amorfo (desorganizado) em baixas temperaturas para um material com maior grau de organização estrutural em temperaturas elevadas.

Um importante indicador, em termos de produção e não necessariamente caracterização é o rendimento gravimétrico, que acaba por ser uma métrica de eficiência do processo de produção – onde correlaciona a massa da biomassa precursora com a massa de biochar obtido. A literatura demonstra que, entre os parâmetros de processo, a temperatura final de carbonização e seu tempo de exposição influenciam no rendimento gravimétrico [8,15,20].

Ao passo que se aumenta a temperatura da carbonização, leva-se a uma diminuição no rendimento de biochar [15,21]. Isso ocorre porque temperaturas mais elevadas fornecem mais energia para a degradação das ligações da biomassa, resultando em uma maior liberação de matéria volátil sob forma de gases não condensáveis e gases condensáveis (bio-óleo), diminuindo assim a massa sólida residual [21,63,76]. Portanto, é necessária uma estratégia ótima em termos de rendimento de produção de biochar e capacidade de adsorção [89].

3.3 Adsorção na remoção de Contaminantes Emergentes (CEs)

A literatura aponta que uma das aplicações multifuncionais mais promissoras do biochar é seu uso como um adsorvente de baixo custo e sustentável para a remediação ambiental e tratamento de águas residuárias [14,28,29,90,91].

Para remoção de poluentes de difícil degradação, tratamentos convencionais – físico, químico e biológicos - não os removem de forma satisfatória [27] e o processo de adsorção tem se destacado dentre outras técnicas para eliminar poluentes devido ao seu menor custo, impacto ambiental reduzido e abordagem prática e direta na operação [92]. Em alguns casos, a adsorção é tida como ótima opção como um pós tratamento aos Processos de Oxidação Avançada (POA) e biológicos na remoção de contaminantes emergentes [93].

A adsorção é um processo de tratamento físico-químico onde o poluente (adsorvato), presente na fase aquosa, é transferido e retido na superfície sólida do adsorvente [94]. Pode ser

categorizado em dois tipos principais: adsorção física ou fisissorção, que envolve forças intermoleculares fracas; e adsorção química ou quimissorção, que envolve a formação de uma ligação química mais forte ^[95]. No caso do biochar, a remoção de contaminantes ocorre, de forma simplificada, por uma combinação de mecanismos, como a retenção física da molécula na estrutura porosa do material (preenchimento de poros), a afinidade da superfície carbonácea e a atração entre cargas ^[30].

A capacidade adsortiva depende do material precursor, modo de produção, tipo de poluente a ser adsorvido, pH, tempo de contato e temperatura ^[96]. Para aumentar a eficiência da adsorção os adsorventes podem ser submetidos à processos de ativação ^[97], que pode ser químico ou físico – e oneram a produção.

Durante a ativação química, inicialmente o precursor pode ser impregnado com diferentes agentes ativantes (KOH, ZnCl₂, FeCl₃, H₃PO₄, etc.) e essa mistura é pirolisada. Após a pirólise (sob atmosfera inerte), o agente ativante é extraído do material carbonizado, de forma a produzir carvões ativados com elevada área superficial que pode variar de 300 a 2.500 m².g⁻¹ ^[96]. Na ativação física o carvão, após ser carbonizado, sofre um tratamento térmico sob fluxo de gases oxidantes, como vapor d'água e dióxido de carbono (CO₂); o processo de ativação usando CO₂ aumentou cerca de 775 vezes a área superficial específica BET de um biochar, de 0,83 m².g⁻¹ para 643 m².g⁻¹ ^[74].

Entretanto, um material com grande área superficial não significa necessariamente que toda essa área esteja disponível para adsorção; fatores como impedimento estérico – tamanho ou formato do adsorvato - podem limitar o uso do material; além disso, modificações na superfície podem obstruir os poros, o que reduz a área superficial efetiva. ^[98,99]. Um adsorvente com alta área superficial, mas com diâmetro de poro moderado (meso a macroporoso), apresentou alto nível de capacidade de adsorção de Azul de Metileno ^[33].

Para avaliar e comparar o desempenho da adsorção faz-se testes de adsorção e usualmente são preparadas soluções em escala de laboratório com moléculas que representam ou possam representar diferentes classes de contaminantes e o Azul de Metileno (MB) tem sido amplamente adotado como um padrão para efeitos comparativos ^[33].

O MB é um contaminante orgânico comum em efluentes da indústria têxtil de tingimento ^[31], de papel e couro ^[32], sendo classificado como um corante polar e catiônico. Sua

remoção por adsorventes de biomassa tratada da Macaúba, já foi relatada ^[100]; testar o MB permite, portanto, uma comparação de desempenho com outros adsorventes conhecidos ^[30].

No entanto, o foco de inovação deste trabalho não reside só na produção econômica do biochar que é capaz de adsorver moléculas de MB em solução aquosa, mas também na validação destes biochars em serem capazes de remover um Contaminante Emergente (CE); até por ser um conceito relativamente novo, o qual foi proposto pela primeira vez em 2001, e despertou o interesse da pesquisa científica global e vem se desenvolvendo rapidamente ^[101].

CEs podem ser definidos como compostos (naturais ou sintéticos) que não são comumente monitorados, mas que possuem o potencial de causar efeitos adversos à saúde e ao ecossistema ^[102–104]. São compostos ou moléculas que podem estar presentes em produtos do cotidiano, como embalagem de alimentos, de higiene pessoal, farmacêuticos, efluentes industriais, fertilizantes e pesticidas ^[105]; e têm recebido muita atenção devido aos seus efeitos deletérios sobre a vida humana, das plantas e dos animais ^[106].

Os ecossistemas aquáticos podem ser considerados os mais vulneráveis à contaminação, e a maioria dos contaminantes podem eventualmente acabar nestes ecossistemas, se não diretamente, por meios indiretos ^[107]. Esses compostos têm sido persistentemente detectados em diversas matrizes ambientais, principalmente no meio aquático ^[108]. No entanto, apenas recentemente os contaminantes emergentes começaram a ser quantificados no meio ambiente e reconhecidos como potencialmente perigosos ^[71].

Dentre os CEs, uma especial atenção tem sido dada aos Desreguladores Endócrinos (DE), que são substâncias que tem capacidade de interferir no sistema endócrino dos organismos – principalmente nas glândulas responsáveis pela síntese de hormônios – podendo causar desequilíbrio hormonal, infertilidade e até mesmo câncer nos órgãos reprodutores ^[24].

Neste cenário, tem-se a relevância do Bisfenol A (BPA) por ser é um composto industrial produzido em grande escala, usado como insumo na fabricação de plásticos, policarbonatos e resinas epóxi ^[109], sendo encontrado facilmente no meio ambiente devido sua presença em diversos produtos e devido ao descarte destes em meio aos resíduos residenciais e industriais ^[110].

Estudos associam a exposição crônica ao BPA, mesmo em baixas concentrações, a prevalência de doenças cardiovasculares, diabetes e anomalias nas enzimas hepáticas, reforçando o efeito negativo do BPA ^[25].

Na Alemanha, em 2002, foi constatada ocorrência de BPA em diversos locais e ecossistemas, tanto águas superficiais, sedimentos de rios, lagos e canais, efluentes de esgoto, lodo de esgoto, assim como em amostras de aterro sanitário e chorume ^[26].

A ocorrência de BPA no Brasil também já é documentada, tanto em águas superficiais, água distribuída como potável, esgoto bruto e esgoto tratado ^[27], reforçando a relevância do estudo no contexto nacional por não serem removidos nas plantas de tratamento de água nem das de tratamento de esgoto.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os frutos foram coletados de uma palmeira Macaúba (*Acrocomia aculeata*) situada no perímetro urbano do município de Dourados/MS, na bacia do Rio Paraná, cujas coordenadas UTM são 731.245,36 m L, 7.544.412,61 m S, Zona 21k.

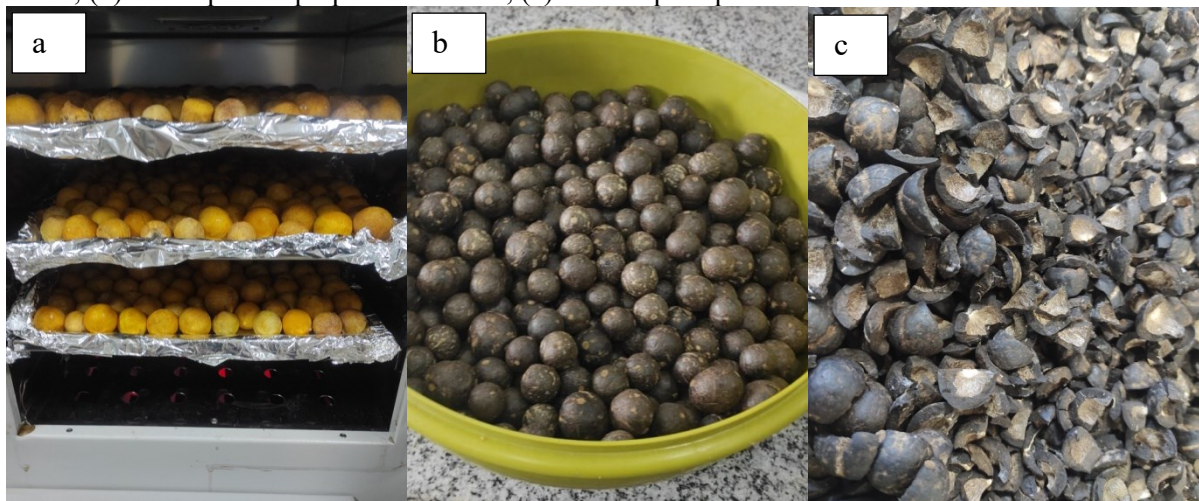
Em seguida os frutos foram processados, obtendo-se primeiro o endocarpo da Macaúba para posteriormente transformá-los em biochars por meio de carbonização. Os biochars produzidos foram submetidos à análises de caracterização e ensaios experimentais de adsorção.

4.1 Obtenção do endocarpo da Macaúba

Nesta etapa, o processamento dos frutos da Macaúba foi feito no Laboratório de Biocombustíveis do CLF/UFGD e no Laboratório de Inovação Tecnológica e Manutenção/UFGD. Os principais equipamentos utilizados foram uma despoldadeira mecanizada desenvolvida e produzida por Chuba *et al.*(2019) ^[111] e estufa (modelo LUCA-80/42, marca LUCADEMA).

Após a coleta dos frutos, para obtenção do endocarpo, foi realizada remoção do epicarpo de maneira manual de modo a deixar exposta a camada subsequente, que é a polpa. Então os frutos foram secados (Figura 6-a) na estufa por 1 h com temperatura ajustada em 70 °C para facilitar a remoção da polpa e manter integridade da despoldadeira mecanizada ^[111]. Os produtos da despolda foram materiais esféricos de coloração escura, sendo o endocarpo contendo a amêndoa (Figura 6-b).

Figura 6 – Etapas de processamento do fruto da Macaúba para obtenção do endocarpo: (a) secagem em estufa; (b) fruto após despolda mecanizada; (c) endocarpo separado da amêndoa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Posteriormente, os endocarpos foram quebrados manualmente e as amêndoas foram separadas, obtendo-se fragmentos de endocarpos de variados tamanhos (Figura 6-c).

4.2 Produção do Biochar

A produção dos biochars a partir do endocarpo da Macaúba foi feita no Laboratório de Biocombustíveis do CLF/UFGD, Laboratório de Engenharia de Processos de Produção/UFGD e Laboratório de Energias Renováveis – LENER/UFGD.

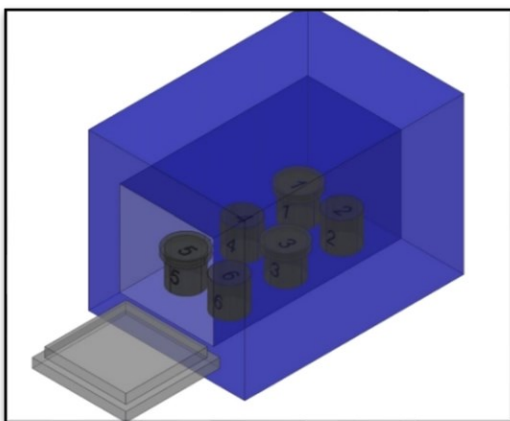
Os principais equipamentos utilizados foram forno tipo mufla (modelo LUCA2000F/DI, Marca LUCADEMA), moinho de facas tipo Willey (modelo SL-31, marca SOLAB), moinho de bolas (modelo SL-34, marca SOLAB) e agitador de peneiras eletromecânico (modelo ABME 0800, marca A BRONZINOX).

4.2.1 Carbonização

Os biochars foram produzidos em forno elétrico, tipo mufla, sem purga e em condições limitadas de oxigênio (atmosfera não inerte), sem pré-tratamento, pós-tratamento ou ativação. Foram realizadas 6 (seis) carbonizações, uma para cada temperatura final (300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C), para obter os respectivos biochars BC-300, BC-400, BC-500, BC-600, BC-700 e BC-800.

Em cada carbonização foram inseridos 6 (seis) cadinhos de porcelana com cerca de 50 g de EDP em cada, sendo 3 (três) cadinhos tampados (CT) e outros 3 (três) sem tampa (ST) (Figura 7). A variação de cadinhos tampados foi feita para restringir o contato do material a ser carbonizado com o ar atmosférico e, dessa forma, dificultar o processo de oxidação.

Figura 7 – Ilustração esquemática (a) e fotografia (b) dos cadinhos de porcelana, com e sem tampa, no interior da mufla durante carbonização.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O endocarpo usado foi submetido a aquecimento em forno mufla, com aumento gradual e não linear de temperatura até atingir as temperaturas finais desejadas. Uma vez atingida a temperatura final, manteve-se constante por 2 h e depois deste período foi desligada até atingir temperatura de resfriamento (Tabela 1).

Tabela 1 – Períodos de aquecimento do endocarpo da Macaúba durante carbonização.

PERÍODOS	TEMPERATURA MÁXIMA(°C)					
	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
Tempo para atingir a temperatura máxima (a)	20 min	30 min	40 min	50 min	1h05	1h20
Permanência à temp. máxima (b)	2h					
Tempo para atingir o resfriamento (~50 °C) (c)	05h40	08h10	10h45	13h20	15h55	18h30
Exposição total (a+b+c)	8h00	10h40	13h25	16h10	19h00	21h40

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os cadinhos permaneceram na mufla até que a mesma indicasse uma temperatura de aproximadamente 50 °C para então serem retirados e acondicionados dentro de um dessecador até atingirem a temperatura ambiente para posterior pesagem. Cada biochar, foi identificado pela nomenclatura “BC-XXX”, onde “XXX” indica a temperatura de tratamento do endocarpo.

4.2.2 Moagem e peneiramento

O endocarpo (EDP) e os biochars produzidos (BC-300, BC-400, BC-500, BC-600, BC-700 e BC-800) foram primeiramente triturados no moinho de facas e então os grãos foram moídos no moinho de bolas de modo a se obter um material mais fino.

Após a moagem, foi realizado peneiramento com auxílio do agitador de peneiras eletromagnético e separada a fração que passou na malha de 150 µm (MESH/TYLER 100, ISO/ASTM 100) e ficou retida na malha de 75 µm (MESH/TYLER 200, ISO/ASTM 200), portanto os materiais carbonáceos ficaram com granulometria entre 0,075 mm e 0,150 mm.

4.2.3 Rendimento Gravimétrico

Com auxílio de balança analítica, foram determinadas as massas dos materiais antes e após as carbonizações, a aproximadamente 22 °C, de modo que o cálculo do rendimento gravimétrico foi realizado conforme Equação (4.1).

$$\eta_G = 100 \times \frac{m_{fim}}{m_{ini}} \quad (4.1)$$

Sendo:

η_G = rendimento gravimétrico (%);

m_{ini} = massa inicial - endocarpo (g);

m_{fim} = massa final - biochar (g).

A análise estatística foi realizada com auxílio do software *OriginPro 2024 - Learning Edition* (OriginLab Corporation), sendo primeiramente calculada a normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk (grau de confiança de 95%) e, após confirmação de se tratar de dados paramétricos, foi realizada análise da variância com dois fatores (ANOVA-2) e teste de Tukey, para avaliar a influência individual e simultânea da condição do cadinho (com tampa e sem tampa) e da temperatura de carbonização.

4.3 Caracterização

As amostras dos biochars produzidos, assim como o endocarpo, foram submetidas à caracterização por análises de TG/ DTG, FT-IR, MEV e DRX.

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As análises de TG/DTG foram feitas no LP3/INQUI/UFMS com uso do analisador termogravimétrico TGA (modelo Q50, marca TA Instruments).

Foram realizados ensaios sob fluxo de ar sintético (combinação de 40 mL.min⁻¹ de nitrogênio (N₂) com 60 mL.min⁻¹ de ar atmosférico) para determinação do teor de óxidos (resíduos) e também em atmosfera inerte sob fluxo de 100 mL.min⁻¹ de nitrogênio (N₂) para determinação do teor de carbono e inorgânicos.

As amostras do endocarpo (EDP) e biochars foram inseridas no analisador termogravimétrico - resolução é de 0,1 µg e acurácia menor igual a ± 0,1% - a uma temperatura de até 900 °C, com razão de aquecimento à 10 °C.min⁻¹ – a fim de avaliar o comportamento da decomposição térmica da celulose, hemicelulose e lignina do endocarpo da Macaúba.

4.3.2 Morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV)

Para avaliar a morfologia da superfície dos materiais produzidos foram coletadas micrografias usando microscópio eletrônico de varredura com canhão de efeito de campo MEV-FEG (modelo Inspect F50, marca FEI Company), no Laboratório de Microscopia Avançada - LMA/UNESP.

As micrografias foram coletadas com voltagem de aceleração de 20 kV, distância de foco de 10 mm e faixas de magnificação de 2.500x e 5.000x. Antes de proceder às análises, as amostras foram metalizadas com ouro a fim de se obter uma boa condutividade elétrica superficial.

4.3.3 Grupos Funcionais (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FT-IR)

Utilizando um Espectrômetro no Infravermelho por Transformada de Fourier FT-IR (modelo 4100, marca JASCO) do Laboratório de Óptica e Fotônica - LOF/UFGD, a técnica analítica foi empregada para examinar a composição de grupos químicos nas moléculas presentes na biomassa e nos biochar.

As amostras foram preparadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr) e as análises foram feitas com o espectroscópio na região de 400 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} .

4.3.4 Análise Estrutural (Difratometria de Raios X - DRX)

Para avaliar a estrutura cristalina do endocarpo e dos biochars, foi realizada análise de difratometria com difratômetro modelo XRD 6000 (marca Shimadzu) – no Laboratório de Catálise e Materiais LABCAT/UFBA – usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$), com ângulo 2θ variando de 5° a 80° , tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$. As fendas de divergência e de dispersão foram ajustadas em 1° cada e a fenda de recepção em 0,3 mm.

4.4 Ensaios de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Cromatografia e Espectrometria Aplicada – LECA/UFGD nos quais os principais equipamentos utilizados foram espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta-visível UV-VIS

(modelo CARY-50, marca Varian Inc.) e mesa agitadora orbital (modelo TE-141, marca TECNAL).

Realizou-se ensaios com dois tipos de adsorvatos: o indicador químico Azul de Metileno P.A. (Dinâmica® Química Contemporânea Ltda) – MB - e o Contaminante Emergente (CE) Bisfenol A (Sigma-Aldrich) – BPA.

Os adsorventes testados foram os 6 (seis) biochars produzidos e o EDP - material precursor. Apenas para o EDP, para minimizar a interferência nos resultados devido a substâncias residuais dos constituintes dos óleos extraídos, precedeu-se extração por meio de sistema Soxhlet, utilizando sucessivamente hexano e metanol e o material extraído foi desconsiderado.

Em triplicata, foram testadas diferentes concentrações de adsorvente; nos ensaios do MB foram 4 (quatro) concentrações ($0,25 \text{ g.L}^{-1}$, $0,50 \text{ g.L}^{-1}$, $0,75 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,00 \text{ g.L}^{-1}$); para o BPA foram 5 (cinco) concentrações, sendo: $0,50 \text{ g.L}^{-1}$, $0,75 \text{ g.L}^{-1}$, $1,00 \text{ g.L}^{-1}$, $2,50 \text{ g.L}^{-1}$ e $5,00 \text{ g.L}^{-1}$.

Os ensaios foram conduzidos em Erlenmeyers de 250 mL, nos quais foram misturadas as massas dos adsorventes à 100mL de solução aquosa preparada com adsorvato alvo (MB ou BPA) - com concentração inicial de até 15 mg.L^{-1} .

O pH das soluções não foram ajustados, permanecendo o valor obtido após a diluição, que foi próximo a 5,5. Quando do preparo da solução do BPA, para facilitar sua diluição em água, foi usado cerca de 10 mL.L^{-1} de metanol com grau de pureza HPLC.

As misturas foram submetidas à agitação em mesa agitadora orbital, por 4 h à 120 rpm e ambiente com temperatura controlada em $23 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Após a agitação, o adsorvente foi separado da solução por meio de filtração, utilizando filtros descartáveis de membrana de PTFE (teflon) - malha $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ – acoplados em seringas também descartáveis e então realizadas medidas de absorção molecular no UV-VIS.

Para obtenção da concentração residual de cada adsorvato foram construídas as respectivas curvas analíticas e determinadas suas equações por regressão linear. Para isto, foram preparados diferentes padrões por meio de diluição das soluções estoque, com concentrações conhecidas e realizadas leituras das respectivas absorbâncias no espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível UV-VIS em seus respectivos picos de absorção, sendo 665 nm para o MB e 226 nm para BPA.

Para o cálculo do percentual adsorvido ou removido, foi usada a Equação (4.2) .

$$R = 100 \times \frac{C_{INICIAL} - C_{FINAL}}{C_{INICIAL}} \quad (4.2)$$

Sendo:

R = remoção (%);

C_{INICIAL} = concentração inicial do adsorvato (mg.L⁻¹);

C_{FINAL} = concentração final do adsorvato (mg.L⁻¹);

A capacidade de adsorção dos materiais carbonáceos foi calculada conforme Equação (4.3).

$$q_e = V \times \frac{C_{INICIAL} - C_{FINAL}}{M} \quad (4.3)$$

Sendo:

q_e = capacidade de adsorção (mg.g⁻¹);

V = volume da solução inicial (L)

C_{INICIAL} = concentração inicial do adsorvato (mg.L⁻¹);

C_{FINAL} = concentração final do adsorvato (mg.L⁻¹);

M = massa de adsorvente utilizado (g).

Entre os ensaios experimentais, as vidrarias foram submetidas a lavagem sequencial na qual primeiramente feita pré-lavagem, seguido de imersão em solução de ácido nítrico (HNO₃) a 5% e depois enxágue de no mínimo 6 (seis) vezes com água destilada.

4.5 Análise Textural (Analisador de Área Superficial e Porosidade – ASAP)

De forma complementar, os materiais que apresentaram melhores desempenhos nos ensaios de adsorção de MB e BPA, foram analisados pelo Analisador de Área Superficial e Porosidade ASAP (modelo ASAP 2020, marca Micromeritics) do Laboratório do Grupo de Físico-Química de Materiais GFQM/UNESP/ARARAQUARA. O preparo das amostras

envolveu degaseificação por 24 h a 150 °C em vácuo. As condições de análise para adsorção de nitrogênio (N₂) foram na faixa de pressão de $10^{-6} < P/P_o < 0,99$.

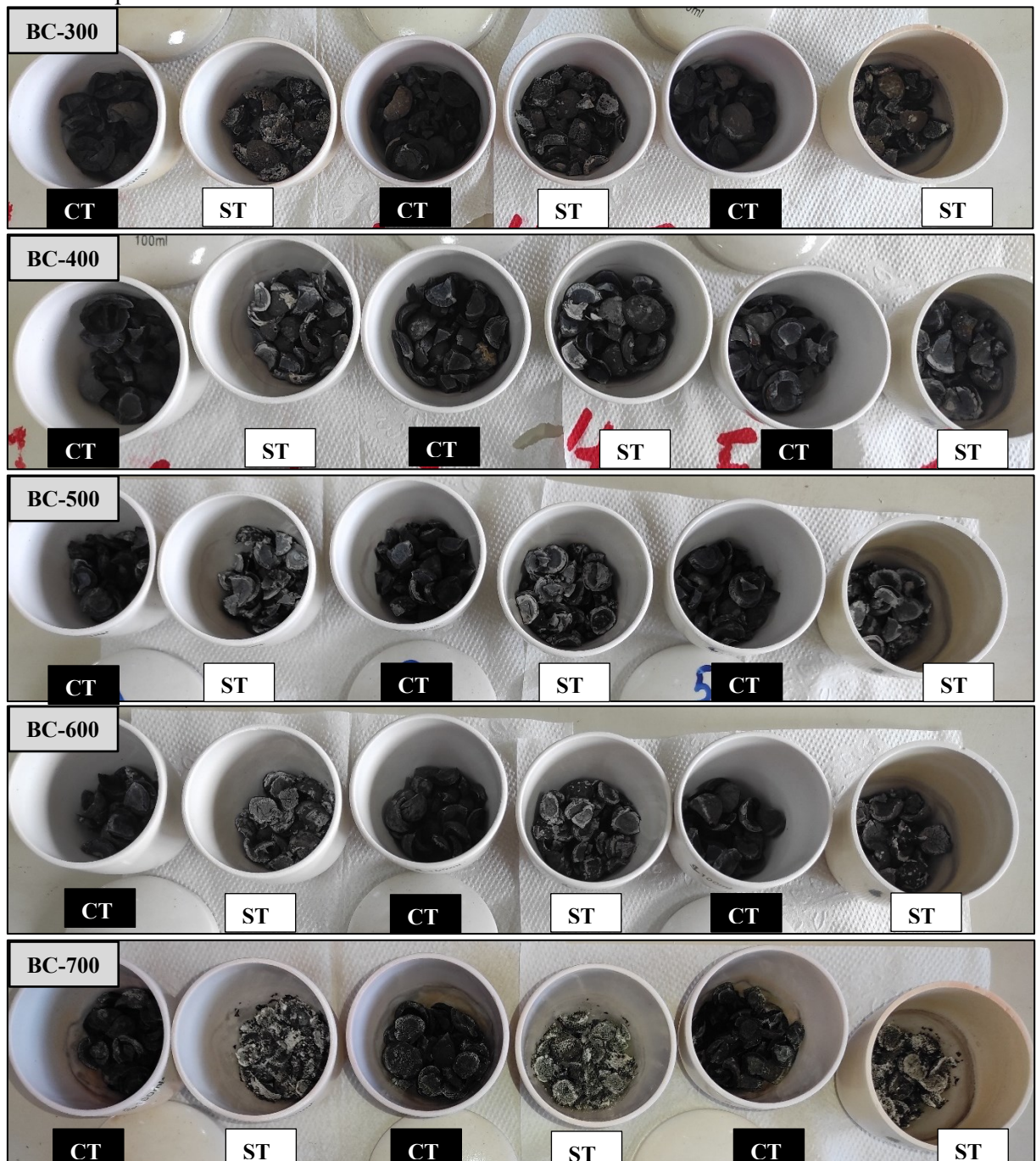
A área superficial específica BET (Brunauer-Emmett-Teller) foi obtida pelo método multiponto, na faixa de $0,05 < P/P_o < 0,3$. O volume total dos poros foi determinado a partir do ponto de adsorção a uma pressão relativa (P/P_o) 0,95. A distribuição dos poros foram determinadas pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

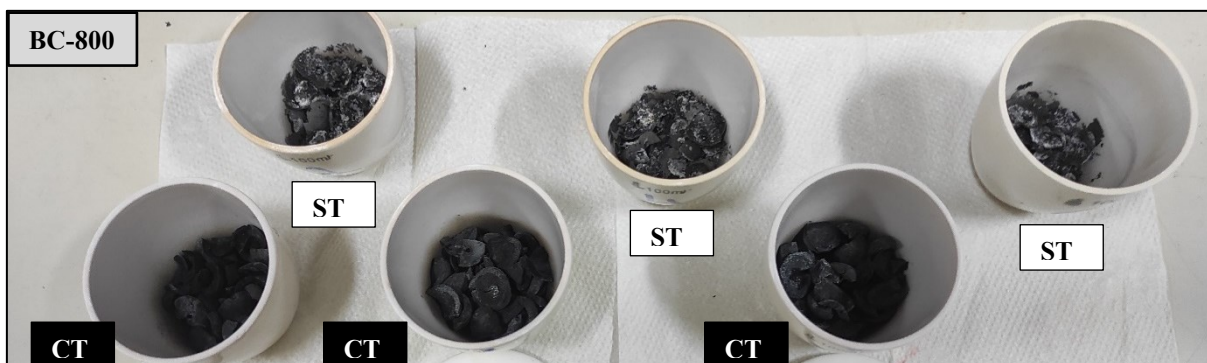
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento Gravimétrico (η_G) da Produção do Biochar

Na Figura 8, estão as fotografias dos endocarpos após carbonização produzidos a diferentes temperaturas de carbonização e da condição – cadinho sem tampa (ST) e com tampa (CT) - a fim de possibilitar maior ou menor incidência de ar atmosférico.

Figura 8 – Cadinhos com tampa (CT) e sem tampa (ST), contendo o material obtido após carbonizações do endocarpo da Macaúba.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Fica evidente pelas imagens da Figura 8 que os biochars produzidos com tampa (CT) preservaram a matriz carbonácea – mais escuros e uniformes - do que os carbonizados sem tampa (ST) – cinzas mais aparentes. Essas diferenças ficam maiores conforme a temperatura de carbonização aumenta. Os rendimentos gravimétricos foram calculados conforme Eq. (4.1) e na Tabela 2 estão apresentadas as médias de suas triplicatas.

Tabela 2 – Rendimento gravimétrico médio da produção do biochar obtido a partir do EDP da Macaúba.

CONDIÇÃO.	TEMP. (°C)	RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO MÉDIO “ η_G ” (%)	DESVIO PADRÃO	SHAPIRO-WILK
				p
CT	300	35,98	0,874	0,405
	400	30,44	0,534	0,990
	500	28,06	0,321	0,365
	600	26,98	0,025	0,271
	700	26,35	0,431	0,911
	800	25,88	0,607	0,165
ST	300	31,60	0,236	0,715
	400	25,19	0,224	0,655
	500	21,88	0,228	0,333
	600	19,20	0,278	0,100
	700	15,33	0,033	0,314
	800	11,05	0,371	0,984

CT = condição experimental no qual o material foi carbonizado com cadinho tampado;

ST = condição experimental no qual o material foi carbonizado com cadinho sem tampa.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que, de forma geral, obtivemos maiores rendimentos nos processos com tampa, conforme esperado. A influência da tampa é maior quando em maiores temperaturas; e também, ao passo que a temperatura aumenta, diminui o rendimento gravimétrico^[21] - o que indica maior degradação de celulose, hemicelulose e lignina.

Para compreender se estas diferenças são significativas fez-se a análise estatística e para escolha do método correto, primeiramente fez-se necessário Teste de Normalidade pelo método de Shapiro-Wilk, com grau de confiança de 95%, o qual resultou tratar-se de uma série

paramétrica, ou seja, distribuição normal uma vez que resultado “p” para todos os grupos foi acima de 0,05 (Tabela 2).

Para este tipo de distribuição de dados e quantidade de variáveis, a Análise de Variância de 2 fatores (ANOVA-2) foi utilizada (Tabela 3), sendo os dois fatores as diferentes temperaturas de carbonização e a condição de carbonização (com e sem tampa).

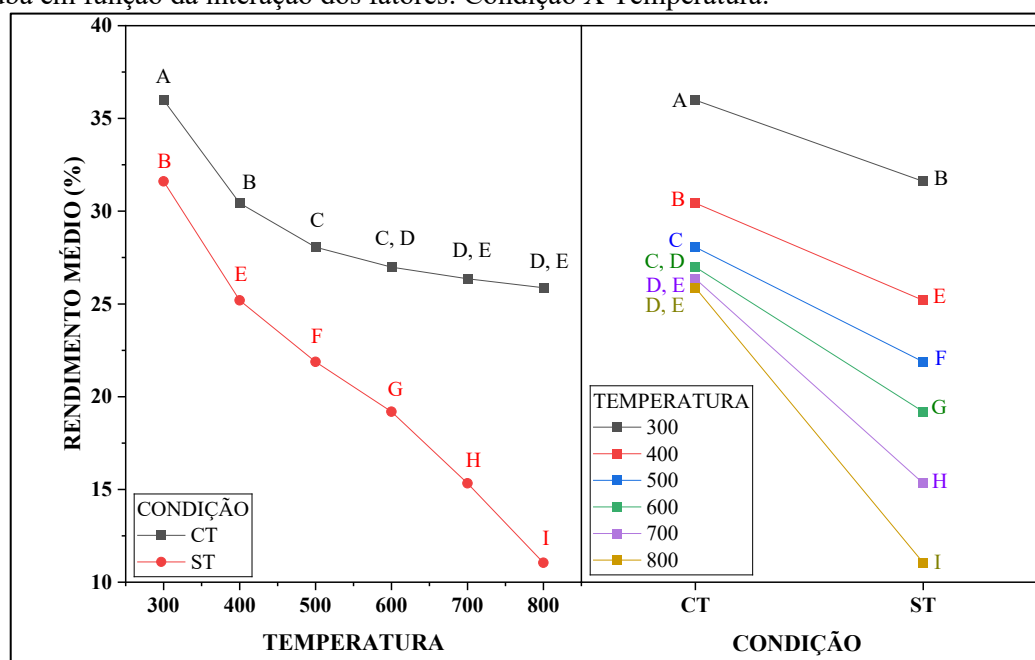
Tabela 3 –ANOVA-2 do rendimento gravimétrico em função dos fatores: condição de carbonização (CT ou ST), temperatura (300 °C~800 °C) e ambos em simultâneo (cond. x temp.).

FATORES	GRAU DE LIBERDADE (gl)	SOMA DE QUADRADOS	QUADRADO MÉDIO	F _{ANOVA}	p _{ANOVA-2}
Condição	1	611,24	611,24	3.525,66	< 0,001
Temperatura	5	892,66	178,53	1.029,78	< 0,001
Cond. X Temp.	5	119,18	23,84	137,49	< 0,001
Resíduos	24	4,16	1,73e ⁻⁵		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de “p” da ANOVA-2 foram abaixo de 0,05 para os 2 (dois) fatores de forma individual e também da interação destes; o que indica que, com 95% de confiança, houve diferença estatística no η_G dentre os diferentes valores de temperatura testados, dentre as diferentes condições testadas e também da interação de todas níveis destes 2 (dois) fatores de forma integrada. Na Figura 9 é mostrado o resultado do teste de Tukey da influência da interação de ambos os fatores sobre o η_G .

Figura 9 – Teste comparativo de Tukey – rendimento gravimétrico da carbonização do endocarpo da Macaúba em função da interação dos fatores: Condição X Temperatura.



CT: com tampa; ST: sem tampa.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Independentemente da temperatura, as carbonizações realizadas em cadinhos sem tampa possuem rendimentos inferiores – comparado aos com tampa - e diferentes entre si; seguem um padrão linear quase uniforme em que quanto maior temperatura, menor o rendimento no processo de carbonização.

O baixo rendimento com cadinhos sem tampa, como de 12% no caso da carbonização a 800 °C, ocorreu principalmente por haver maior contato com oxigênio, propiciando assim uma maior queima da biomassa e resultando em maiores teores de cinza, consequentemente diminuindo a massa final.

Embora para carbonizações com recipientes tampados também tenham a característica de quanto maior a temperatura, menor o rendimento, a inclinação da reta diminui ao passo que aumenta a temperatura, de modo a apresentar rendimentos gravimétricos estatisticamente iguais para altas temperaturas (600 °C, 700 °C e 800 °C), cujas médias ficaram em cerca de 26%.

A limitação da incidência de oxigênio é importante para evitar a oxidação do carbono, bem como para limitar a formação de água e outros gases ^[87] e por isso vê-se que os cadinhos Com Tampa performaram melhor seus rendimentos, além de visivelmente possuírem menores teores de cinza (Figura 8).

Biochars produzidos a partir do endocarpo da Macaúba em condições limitadas de oxigênio, a 325 °C e 450 °C – com exposição ao aquecimento de 2 hora e 15 min, respectivamente, obtiveram rendimentos gravimétricos de 40% e 35% ^[9] - tais rendimentos podem ter apresentado leve superioridade, pois inseriram a biomassa no forno pré-aquecido e estabilizado na temperatura alvo, enquanto no presente estudo a biomassa foi exposta ao aquecimento por mais tempo – foi inserida no forno desde início do aquecimento até atingir a temperatura de carbonização.

Rendimentos mais semelhantes ao presente estudo, também tendo como precursor o endocarpo da Macaúba sendo carbonizado em condições limitadas de oxigênio, foram observados: sendo 34,43% a 36,10%, por 1 hora de exposição às respectivas temperaturas alvo de 450 °C, 550 °C e 650 °C e exposição total ao aquecimento durante 8 hora, 9 hora e 10 hora ^[8]; e rendimento de 34,35% na carbonização com tempo de aquecimento total de 4h30, dos quais 30 min à 550 °C ^[6]; a leve superioridade dos rendimentos destes estudos pode ter ocorrido devido a razão de aquecimento destes terem sido muito menores - na ordem 1 a 2 °C.min⁻¹, enquanto no presente estudo foi na média de 12,5 °C.min⁻¹ para estas mesmas temperaturas.

Por meio de pirólise em atmosfera inerte de argônio, foi produzido biochar a partir do endocarpo da Macaúba a diferentes temperaturas por 1 hora, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e obteve-se rendimentos para temperaturas de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, de 75%, 46%, 39%, 36%, 34% e 33% respectivamente ^[19]; que são superiores ao do presente estudo – o que é esperado uma vez que se trata de procedimento em atmosfera inerte; entretanto, esta diferença de 7 a 8% para altas temperaturas entre não inerte (este estudo) e inerte pode ser considerada pequena face à diferença de produção.

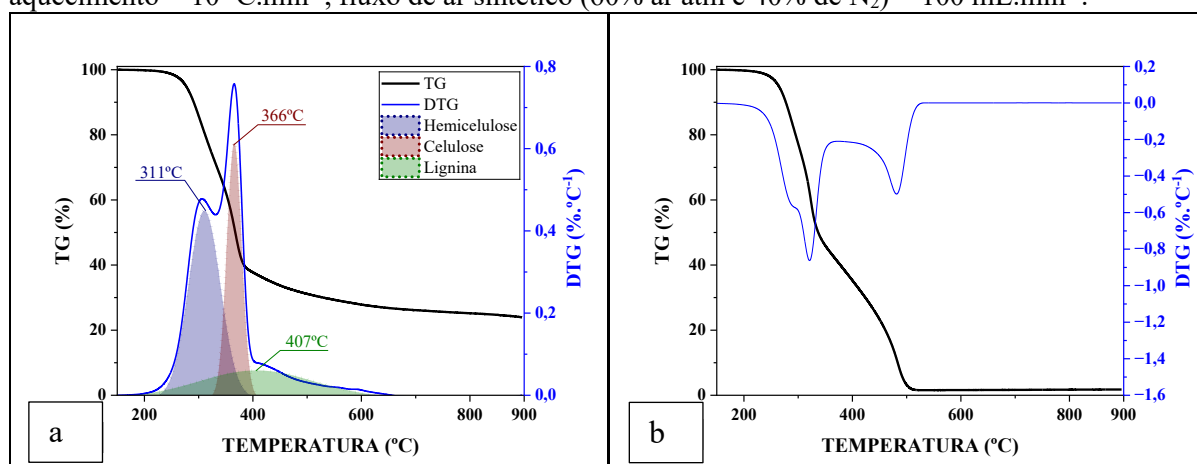
5.2 Caracterização

5.2.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Na faixa de temperatura abaixo de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorre perda de massa referente a desidratação e não à degradação dos componentes lignocelulósicos ^[7,19,72,75,100,112], por isso os resultados foram expressos em base seca.

O comportamento da decomposição térmica das principais substâncias que compõem a biomassa endocarpo da Macaúba: hemicelulose, celulose e lignina podem ser observadas pelas curvas TG e DTG. A Figura 10-a mostra a pirólise do endocarpo de Macaúba modelada com as três reações paralelas independentes, de acordo com o formato das curvas DTG, usando o procedimento de deconvolução baseado na função do modelo de Gauss, no qual o coeficiente de determinação (r^2) foi de 0,9979.

Figura 10 – a) Curvas TG-DTG deconvolvida do EDP da Macaúba - condições: razão de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, fluxo de $\text{N}_2 = 100\text{ mL}.\text{min}^{-1}$. b) Curvas TG-DTG do EDP - condições: razão de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, fluxo de ar sintético (60% ar atm e 40% de N_2) = $100\text{ mL}.\text{min}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

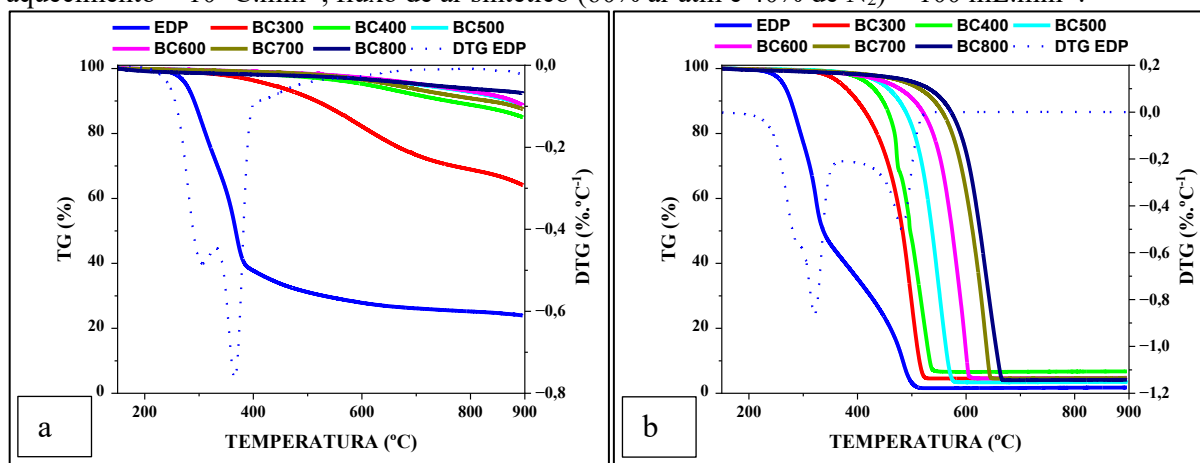
De acordo com a curva DTG deconvolvida (Figura 10-a), observam-se três etapas de decomposição independentes. A primeira etapa ocorre na faixa de temperatura entre 200 °C e 400 °C referente a hemicelulose; entre 330 °C e 405 °C ocorre a decomposição da celulose; já a decomposição da lignina tem início em 200 °C e se estende a uma temperatura mais ampla até 650 °C. A decomposição da hemicelulose, celulose e lignina ocorre simultaneamente em baixas temperaturas como relatado na literatura ^[7,100].

A primeira e a segunda etapa são relacionadas à despolimerização da hemicelulose e da celulose através da degradação de materiais voláteis, bem como ao início da degradação da lignina. Na última, houve degradação da maior fração da lignina e de outras estruturas pesadas como os aromáticos ^[72].

Observa-se também que há estabilidade térmica da biomassa a partir de 650 °C, levando a formação de 25,20% de carbono e inorgânicos (Figura 10-a). O teor de resíduos (óxidos inorgânicos) foi de 1,73% (Figura 10-b).

Os biochars produzidos em diferentes temperaturas (BC-300, BC-400, BC-500, BC-600, BC-700 e BC-800), mostram perfis de curvas TG e DTG diferentes (Figura 11-a e Figura 11-b) quando comparadas com as curvas do EDP.

Figura 11 – Sobreposição das curvas TG do endocarpo da Macaúba (EDP) e dos biochars produzidos e curva DTG do EDP a) razão de aquecimento = 10 °C.min⁻¹, fluxo de N₂ = 100 mL.min⁻¹. b) razão de aquecimento = 10 °C.min⁻¹, fluxo de ar sintético (60% ar atm e 40% de N₂) = 100 mL.min⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor.

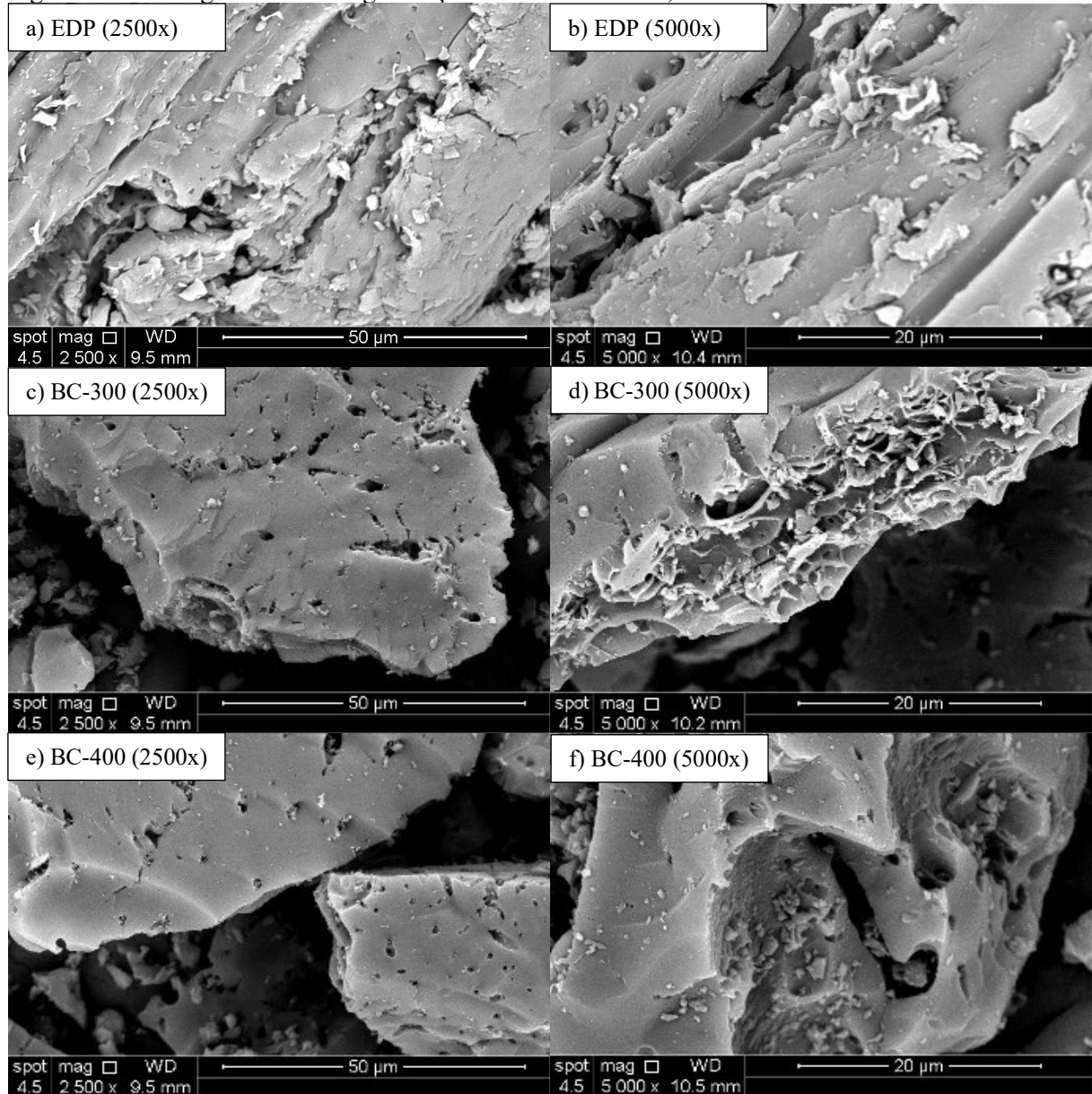
Os dados da Figura 11-a mostram a perda significativa de biomassa nos biochars produzidos em 400 °C e acima. O gráfico da Figura 10-b confirma essa observação, já que mostra estabilidade na massa do EDP a partir de 500 °C (análise em atmosfera oxidante).

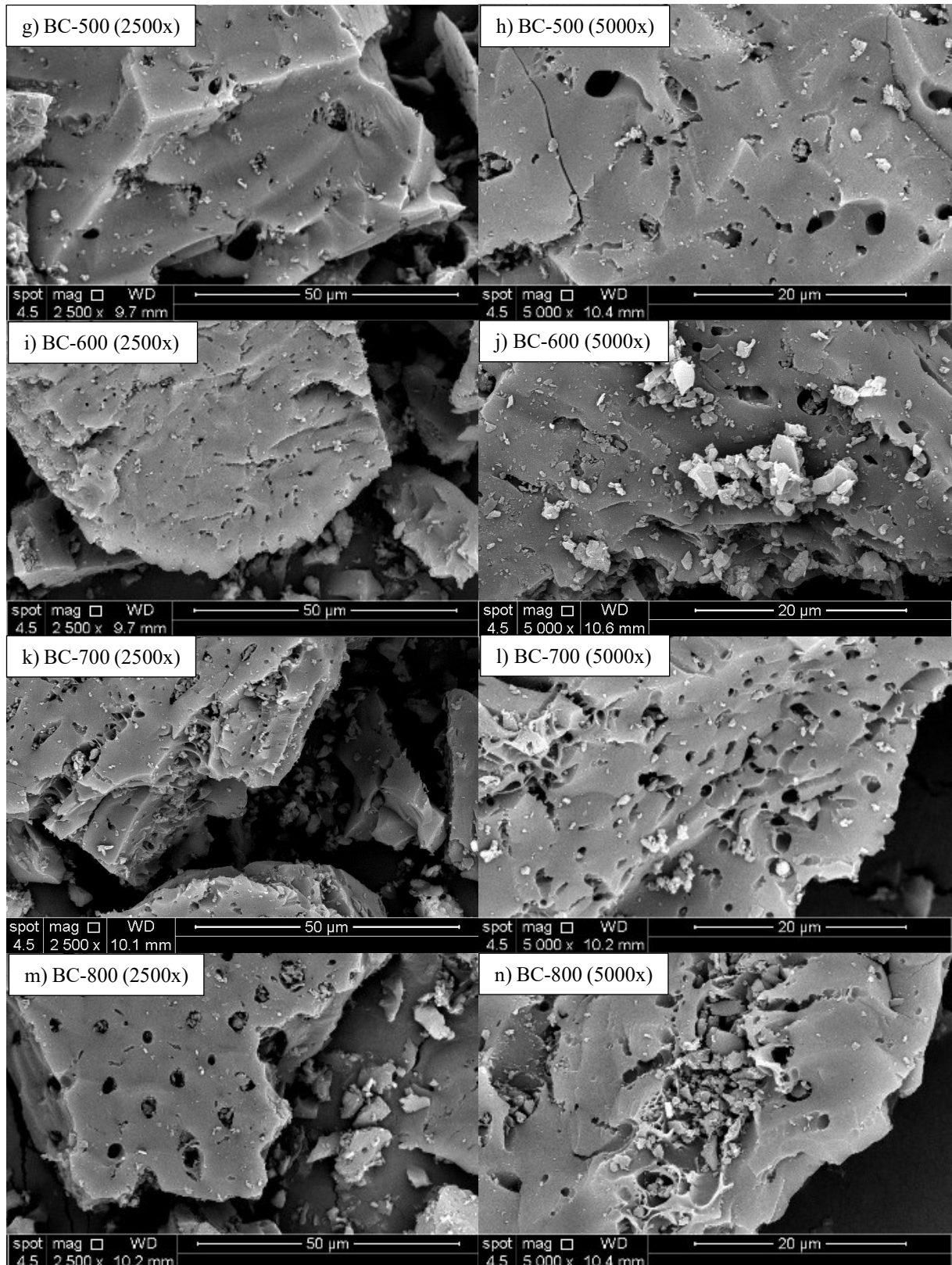
As curvas de TG em atmosfera oxidante para os biochars também apresentam perfis distintos do EDP nas mesmas condições de análise (Figura 11-b). Também observamos que a temperatura em que a curva estabiliza varia pouco entre os biochars e destes com o EDP.

5.2.2 Morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV)

As micrografias do EDP e dos biochars produzidos foram coletadas nas faixas de magnificação 2.500x e 5.000x e são mostradas na Figura 12.

Figura 12 – Micrografias com magnificação de 2500x e 5000x, do EDP e dos biochars.





Fonte: Elaborado pelo autor.

As micrografias representam um ponto amostral e fornecem a distribuições e arranjo dos poros presentes na superfície do biochar ^[77], em caráter qualitativo; e observa-se uma morfologia heterogênea e presença de cavidades porosas em todos materiais.

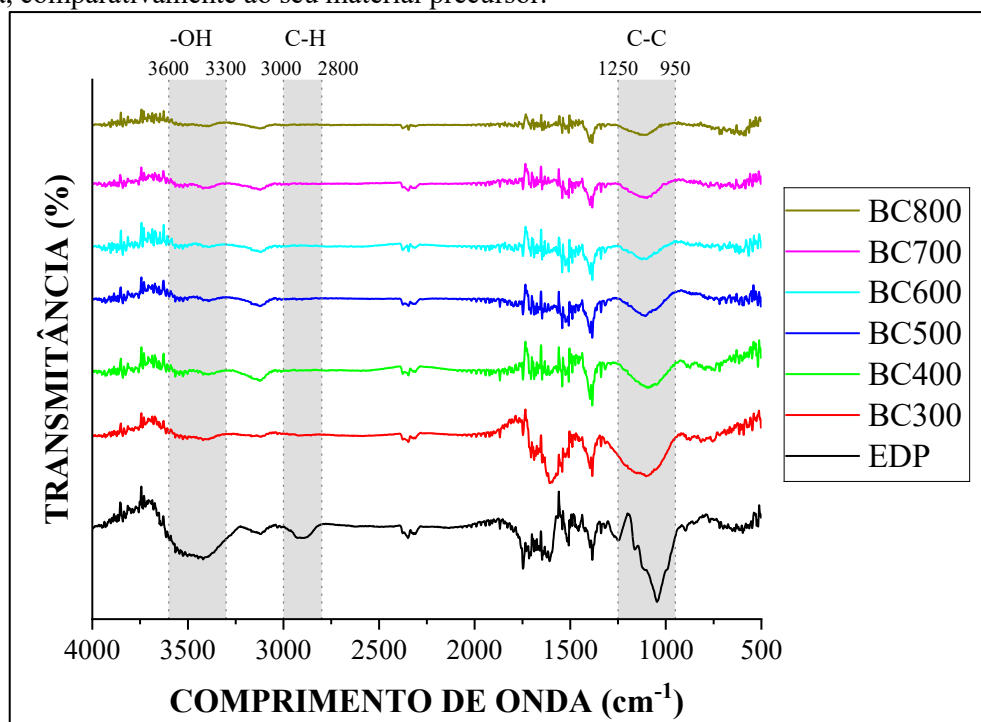
A formação e expansão desses poros e cavidades formados podem ser atribuídos à emissão de produtos químicos voláteis e vapor de água para a superfície do material durante a carbonização [69,72,74].

Destacam-se os biochars BC-700 e BC-800 por uma maior porosidade que possivelmente pode estar associada à degradação parcial da lignina e ruptura de suas cadeias poliméricas [61].

5.2.3 Grupos Funcionais (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FT-IR)

A Figura 13 apresenta uma sequência de espectros de FT-IR obtidos para o endocarpo e seus derivados carbonizados às diferentes temperaturas de 300 °C a 800 °C. Essa sequência de espectros mostra as transformações na estrutura química e consequentes modificações nos grupos funcionais dos produtos carbonizados que se acentuam com o aumento da temperatura de carbonização.

Figura 13 – Sequência de espectros de FT-IR dos biochars obtidos na carbonização do endocarpo da Macaúba, comparativamente ao seu material precursor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 13 foram destacadas (em cinza) os intervalos das bandas relevantes e que se pode observar essas modificações como no intervalo próximo a 3500 cm^{-1} referentes a estiramentos de OH. Como essa banda praticamente desaparece nas amostras carbonizadas,

pode indicar perda de água ou CO₂, devido à degradação de grupos carboxilas presentes no endocarpo ou deformação axial da hidroxila presente na celulose [72].

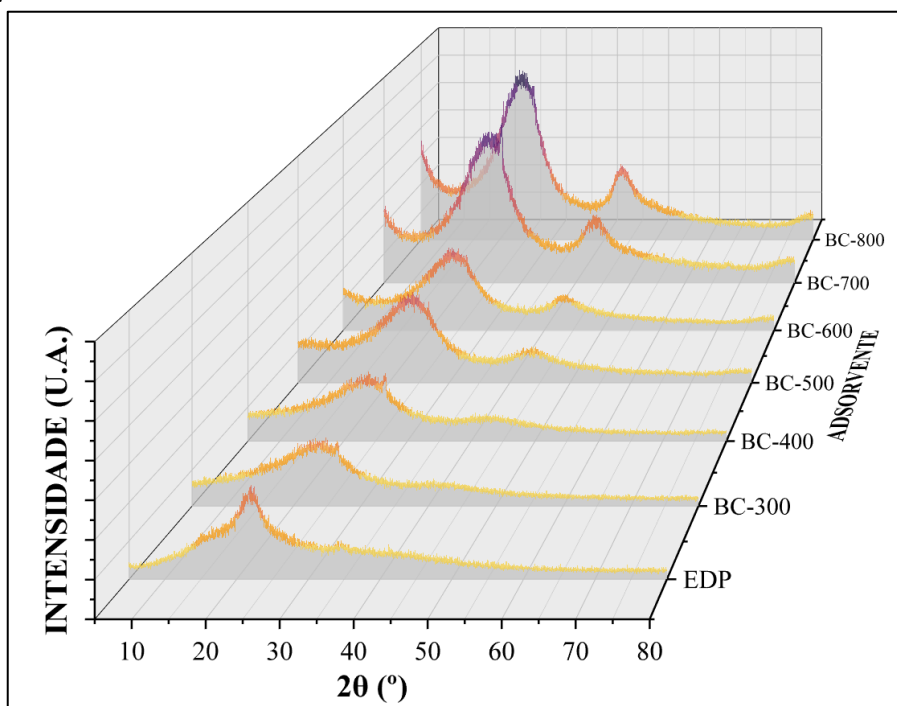
Na região próximo a 3000 cm⁻¹ observa-se o mesmo comportamento nas bandas relativas a estiramento C-H, o que podem ser características de cadeias alifáticas da hemicelulose. Os picos que aparecem na região próximos a 1250~950 cm⁻¹ também apresentaram modificações importantes tanto na forma como na intensidade indicando modificações de grupos como éteres e fenóis. Outras bandas com sinais mais discretos podem estar associadas à degradação da lignina.

Estes resultados são corroborados com o esperado e relatados na literatura, uma vez que no processo de conversão termoquímica, dado o aumento da temperatura há maior perda de grupos funcionais da superfície pela degradação da estrutura lignocelulósica [72] e consequente diminuição da acidez e polaridade da superfície [74].

5.2.4 Análise Estrutural (Difratometria de Raios X - DRX)

A análise por difração de raios X foi conduzida para avaliar as mudanças estruturais decorrentes do processo de carbonização do endocarpo da Macaúba. Na Figura 14 são representados, em sequência, os difratogramas do endocarpo (EDP) e dos biochars.

Figura 14 – Sequência de difratogramas do EDP e dos biochars obtidos na carbonização do endocarpo da Macaúba.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No difratograma do EDP, nota-se um padrão característico de materiais com a estrutura típica de biomassa lignocelulósica, caracterizados por um halo amorfo intenso com valores máximos entre 20° e 23° e valores mínimos entre 13° e 17° indicam a presença de celulose e lignina, respectivamente [73].

Com o aumento da temperatura de carbonização, iniciando em BC-300, vê-se a diminuição progressiva da intensidade desses picos e o alargamento dos sinais, resultado da degradação térmica. Entre 300 °C e 500 °C, a perda de cristalinidade é um pouco mais visível, evidenciando o colapso das regiões ordenadas da celulose e o aumento da desordem estrutural [113]. Esse comportamento é esperado, visto que a carbonização promove a volatilização e o rearranjo dos constituintes orgânicos, originando uma matriz carbonosa amorfa.

A partir de BC-600, torna-se perceptível o surgimento de bandas mais definidas próximas a 23 ~ 25° e 42° ~ 44°, relacionadas ao carbono grafítico [114]. O processo se intensifica em BC-700 e se torna ainda mais evidente em BC-800, sinalizando maior grau de organização estrutural e crescimento de domínios grafíticos.

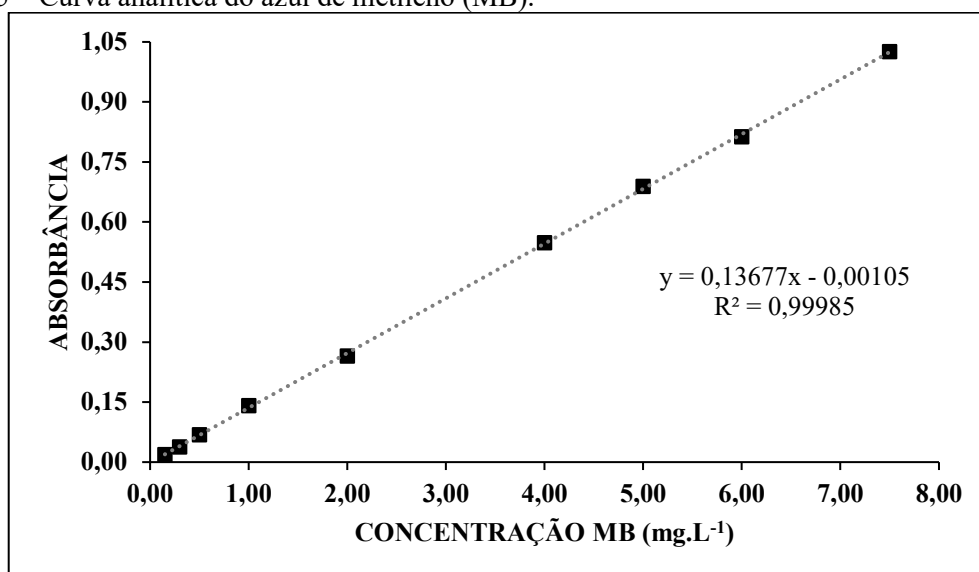
5.3 Ensaios de Adsorção

Foram testados como adsorventes todos os biochars - produzidos em forno elétrico, tipo mufla, sem purga e em condições limitadas de oxigênio (atmosfera não inerte), sem pré-tratamento, pós-tratamento ou ativação - e também o EDP para fins comparativos, por ser o material precursor.

5.3.1 Adsorvato Azul de Metileno (MB)

A curva analítica de calibração do MB (Figura 15) foi construída a partir de 9 padrões de diluição e, por meio de regressão linear obteve-se a equação da mesma com um coeficiente de determinação (r^2) de 0,99985.

Figura 15 – Curva analítica do azul de metileno (MB).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Então, pela Lei de Lambert-Beer - que estabelece uma relação linear entre a absorbância e a concentração da solução – tem-se a Equação (5.1):

$$C_{FINAL} = \frac{0,00105 + ABS_{665\text{ nm}}}{0,13677} \quad (5.1)$$

Sendo:

C_{FINAL} = concentração final do adsorvato MB (mg.L^{-1});

$ABS_{665\text{ nm}}$ = absorbância da amostra no comprimento de onda 665 nm;

Os resultados da adsorção do Azul de Metileno (MB) foram expressos em termos de percentual de remoção e capacidade de adsorção - calculados conforme as equações (4.2) e (4.3), respectivamente - e apresentados na Tabela 4. Os parâmetros testados nos ensaios foram: tipo de adsorvente (endocarpo e os seis biochars produzidos) e a concentração de adsorvente adicionado à solução (0,25, 0,50, 0,75 e 1,00 g.L^{-1}).

Tabela 4 – Resultados dos ensaios de adsorção do Azul de Metileno (MB).

TIPO DE ADSORVENTE	CONC ADSORVENTE (g.L^{-1})	REMOÇÃO (%)		CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (mg.g^{-1})		SHAPIRO-WILK p
		MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	
EDP	0,25	39,70	0,43	21,06	0,23	0,578
	0,50	65,87	0,92	15,23	0,21	0,074
	0,75	78,73	0,34	13,88	0,06	0,114
	1,00	86,19	0,97	11,54	0,13	0,253
BC300	0,25	25,73	1,91	13,65	1,01	0,151
	0,50	44,82	3,05	10,36	0,70	0,236
	0,75	54,00	0,67	9,52	0,12	0,836

TIPO DE ADSORVENTE	CONC ADSORVENTE (g.L ⁻¹)	REMOÇÃO (%)		CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (mg.g ⁻¹)		SHAPIRO-WILK p
		MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	
	1,00	65,76	0,85	8,23	0,11	0,172
BC400	0,25	26,25	4,29	13,93	2,27	0,256
	0,50	51,66	0,63	11,28	0,14	0,646
	0,75	60,08	0,47	10,59	0,08	0,664
	1,00	73,19	1,68	9,16	0,21	0,863
BC500	0,25	20,65	0,59	10,92	0,31	0,578
	0,50	28,01	2,38	7,41	0,63	0,110
	0,75	32,24	0,09	5,68	0,02	--*
	1,00	42,93	1,70	5,37	0,21	0,296
BC600	0,25	42,68	0,72	22,42	0,38	0,846
	0,50	78,24	0,09	17,08	0,02	0,601
	0,75	85,63	2,70	15,28	0,48	0,445
	1,00	96,74	0,45	12,10	0,06	0,678
BC700	0,25	66,88	1,59	35,13	0,83	0,847
	0,50	97,90	0,82	24,56	0,21	0,159
	0,75	98,97	0,30	17,66	0,05	--*
	1,00	99,04	0,29	12,39	0,04	0,287
BC800	0,25	63,73	1,30	33,48	0,68	0,698
	0,50	92,14	0,96	24,44	0,26	0,311
	0,75	98,93	0,11	17,66	0,02	0,329
	1,00	98,94	0,27	12,38	0,03	0,753

--*: quantidade de dados inferior a 3, não sendo possível cálculo por Shapiro-Wilk.

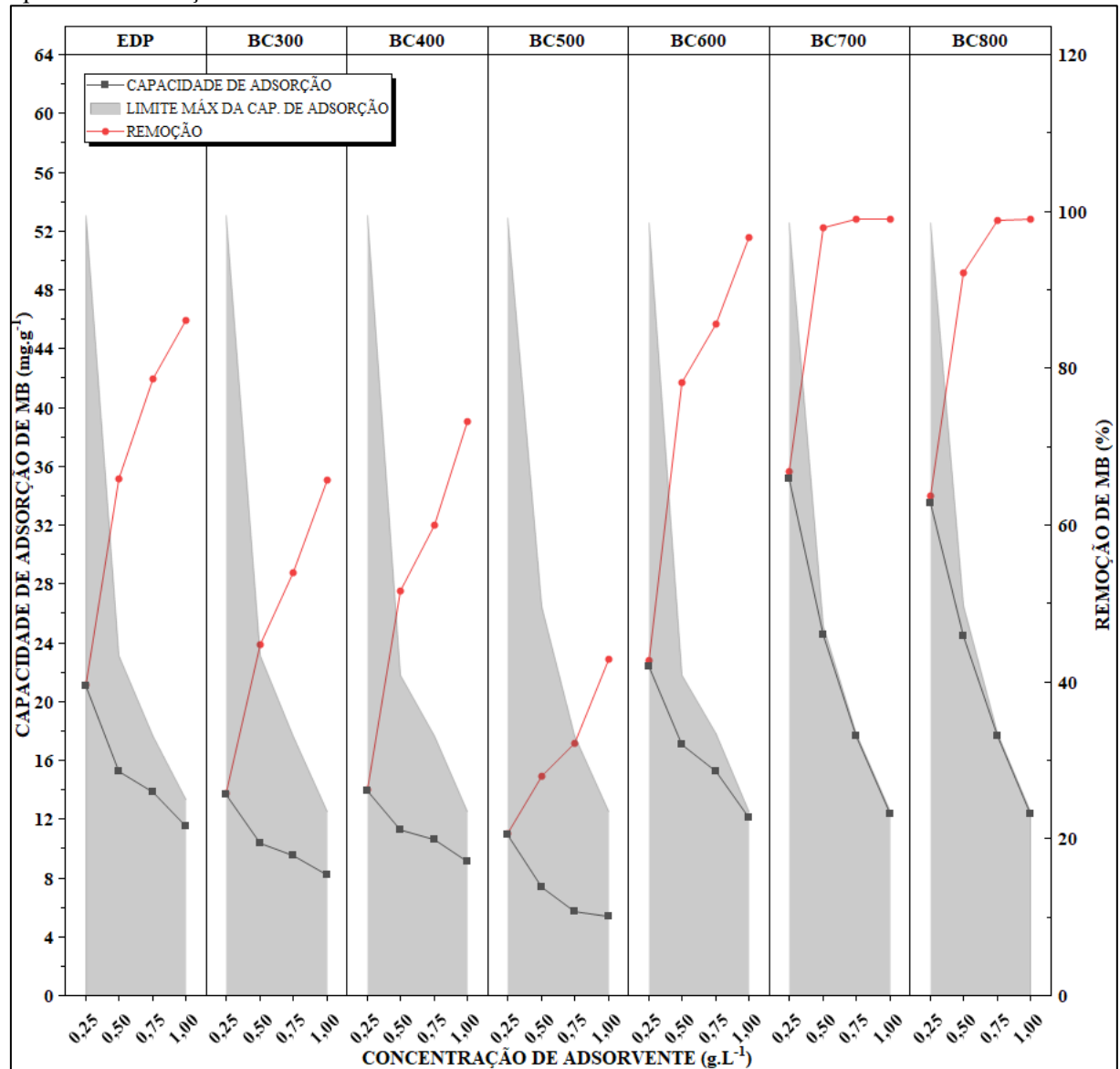
Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma geral, todos se mostraram capazes de remover/adsorver o MB em meio aquoso, onde a capacidade de adsorção mínima foi de 5,37 mg.g⁻¹ (BC-500) e máxima de 35,13 mg.g⁻¹ (BC-700); a remoção mínima foi de 20,65% (BC-500) e máxima de 99,04% (BC-700).

BC-600, BC-700 e BC-800 atingiram níveis de remoção próximos aos 100%. Entretanto, essa remoção não se traduz em maior rendimento por unidade de massa, justamente porque parte da superfície do adsorvente pode permanecer sem uso efetivo, como é o caso da comparação dos resultados do BC-700 com concentrações 0,50 g.L⁻¹ e 1,00 g.L⁻¹; neste, teve remoções altas 97,90% e 99,04%, porém capacidades de adsorção são quase o dobro uma da outra – 24,56 mg.g⁻¹ e 12,39 mg.g⁻¹; sendo mais eficiente – maior remoção por massa de adsorvente utilizada - e outro mais eficaz – maior remoção sem considerar a quantidade de massa utilizada.

Então, como representado na Figura 16, torna-se necessária uma análise em paralelo também da remoção (curva vermelha) ou da relação da capacidade de adsorção obtida (curva cinza escura) sobre limite máximo da capacidade de adsorção (área cinza claro).

Figura 16 – Médias da remoção e da capacidade de adsorção do azul de metileno (MB), em função dos tipos e concentrações dos diferentes adsorventes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que a capacidade de adsorção tende a diminuir com o aumento da concentração do adsorvente, independentemente do tipo de adsorvente. Esse decréscimo indica que, em menores concentrações de adsorvente, cada grama deste entra em contato com uma quantidade relativamente maior de moléculas de MB, aproveitando de maneira mais eficiente seus sítios de adsorção.

Com o aumento da concentração de adsorvente, há maior disponibilidade de sítios para promover a adsorção, mas a quantidade total de MB na solução torna-se insuficiente para ocupar todos os sítios - levando à uma redução da capacidade de adsorção.

Por outro lado, diferentemente da capacidade de adsorção, a remoção aumentou com o aumento da concentração do adsorvente; esse aumento ocorre porque, com maior massa de adsorvente, há mais sítios ativos disponíveis para capturar as moléculas de MB, e reduz sua quantidade residual na solução.

Dois adsorventes com destaque são o EDP e BC-500, onde o BC-500 atingiu os piores níveis de capacidade de adsorção ($5,37 \text{ mg.g}^{-1}$) e remoção (20,65%), apresentando uma zona de transição estrutural com fechamento parcial dos poros devido a reorganização do carbono; o EDP apresentou desempenho intermediário – superando BC-300 e BC-400 – chegando a atingir capacidade de adsorção em $11,54 \text{ mg.g}^{-1}$ e 86,19% de remoção – quando aplicada a concentração mais alta ($1,00 \text{ g.L}^{-1}$), sugerindo que a biomassa sem carbonização possui grupos funcionais capazes de interagir com MB – fatos evidente quando relacionado aos resultados dos grupos funcionais (FT-IR) no item 5.2.3.

BC-700 atingiu maiores capacidades de adsorção assim como quase totalidade da remoção quando utilizadas as concentrações 0,50, 0,75 e 1,00, sugerindo que basta utilizar a concentração de $0,50 \text{ g.L}^{-1}$ para boa eficiência e eficácia de remoção do MB; caso da utilização do BC-800, entende-se que uma concentração mínima de $0,75 \text{ g.L}^{-1}$ deveria ser utilizada; BC-600 com $1,00 \text{ g.L}^{-1}$ e os demais adsorventes eventualmente maiores concentrações do que as utilizadas neste estudo.

A fim de verificar se foram significativas as diferenças entre os resultados, o teste de normalidade foi aplicado pelo método de Shapiro-Wilk, com grau de significância de 0,05, e verificou-se se tratar de uma série de dados paramétricos, ou seja, distribuição normal uma vez que resultado “p” de Shapiro-Wilk para todos os grupos foi acima de 0,05 (Tabela 4). Para este tipo de distribuição de dados e quantidade de variáveis, a Análise de Variância de 2 fatores (ANOVA-2) foi utilizada (Tabela 5), sendo os dois fatores: diferentes tipos de materiais adsorventes e as diferentes concentrações de adsorvente na solução.

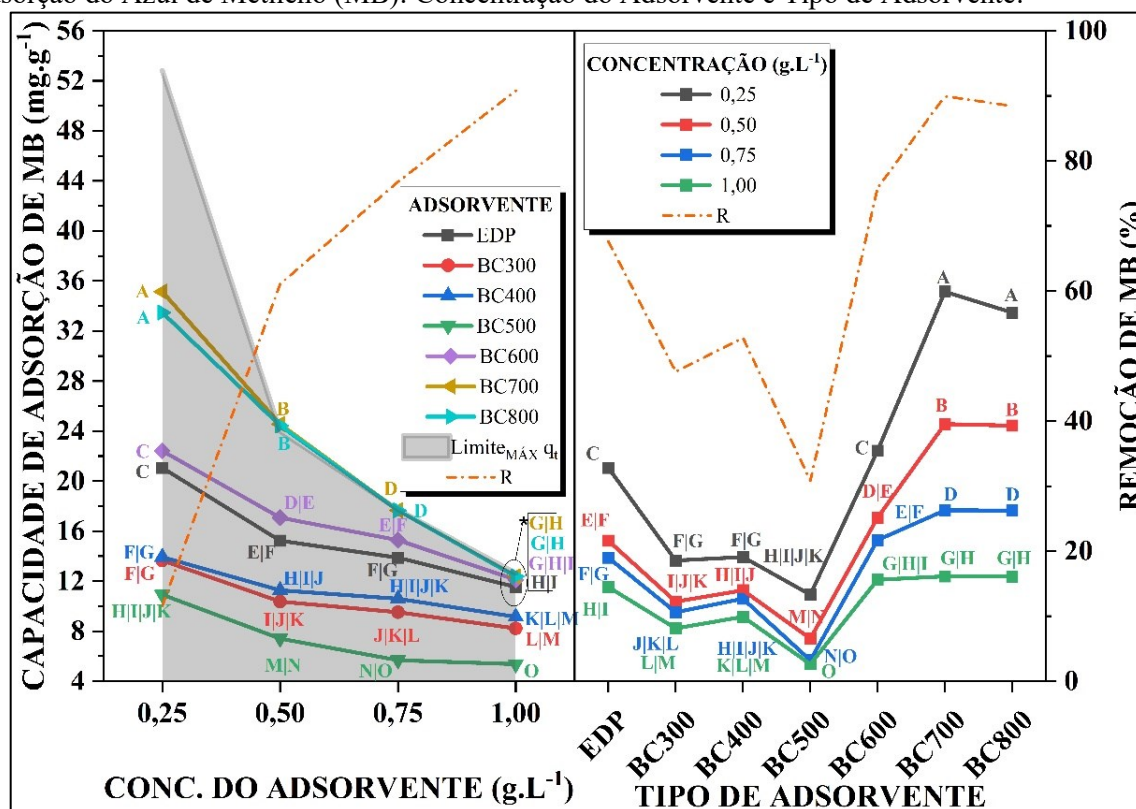
Tabela 5 –ANOVA-2 dos ensaios de adsorção do MB em função dos fatores: tipo de adsorvente e concentração de adsorvente.

FATORES	GRAU DE LIBERDADE (gl)	SOMA DE QUADRADOS	QUADRADO MÉDIO	F _{ANOVA}	p _{ANOVA-2}
TIPO	6	2257,21	376,20	1116,57	<1E-4
CONC.	3	1472,55	490,85	1456,85	<1E-4
TIPO X CONC.	18	580,35	32,24	95,69	<1E-4
RESÍDUOS	54	18,19	0,34		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os 2 (dois) fatores de forma individual e também da interação destes os valores de “p” da ANOVA-2 foram abaixo de 0,05 - o que indica, com 95% de confiança, que houve diferença estatística na capacidade de adsorção do MB dentre os diferentes tipos de adsorvente testados, dentre as diferentes concentrações e também da interação de todas variáveis desses 2 fatores de forma integrada. Na Figura 17 é apresentada a análise do teste de Tukey para diferenças estatísticas da Capacidade de Adsorção da interação de ambos os fatores.

Figura 17 – Teste comparativo de Tukey da influência da interação dos 2 fatores na capacidade de adsorção do Azul de Metileno (MB): Concentração do Adsorvente e Tipo de Adsorvente.



Limite_{MÁX} q_i: limite máximo da capacidade de adsorção (mg.g⁻¹); R: remoção (%).

Fonte: Elaborado pelo autor.

No gráfico à esquerda da Figura 17, vê-se as curvas das capacidades de adsorção média - linhas sólidas coloridas - de cada um dos adsorventes, juntamente com uma área cinza que representa o limite máximo possível da adsorção e a linha tracejada em dourado representando o percentual de MB removido; todas estas variáveis em função da concentração de adsorvente.

Para todos os biochars, houve a tendência de redução da capacidade de adsorção com o aumento da concentração do adsorvente de 0,25 g.L⁻¹ até 1,00 g.L⁻¹ e o inverso para remoção; entretanto, vê-se que o grau de inclinação é mais acentuado nos BC-700 e BC-800, quando comparado aos demais - ou seja, maiores foram as diferenças nas menores concentrações.

No gráfico da direita, as linhas sólidas coloridas são da capacidade de adsorção média obtida para cada uma das concentrações, para além da linha de remoção média (dourada e tracejada), todos em função do tipo de adsorvente. Vê-se que o comportamento das 4 (quatro) curvas da capacidade de adsorção e a curva de remoção são semelhantes e demonstram a relação diretamente proporcional da temperatura de carbonização na remoção e na capacidade de adsorção.

Por mais que possuam alta capacidade de adsorção, isso não se refletiu em boa remoção; para os adsorventes BC-300, BC-400, BC-500 e EDP em concentrações abaixo de $1,00 \text{ g.L}^{-1}$ se mostraram razoáveis em capacidade, mas piores em remoção. BC-600, BC-700 e BC-800 concentrações a partir de $0,75 \text{ g.L}^{-1}$ atingiram bons níveis de capacidade e altos níveis de remoção.

Para todas as concentrações, BC-700 e BC-800 foram muito superiores aos demais adsorventes; o traçado de suas curvas tem um comportamento muito semelhante ao variar a concentração de adsorvente; ocorre o mesmo para BC-600 e EDP, BC-300 e BC-400.

Para obter uma remoção à altos níveis (acima de 96%) do MB (em concentração próxima à 15 mg.L^{-1}) usando BC-700 basta usar uma concentração deste adsorvente $0,50 \text{ g.L}^{-1}$, para BC-800 uma concentração de $0,75 \text{ g.L}^{-1}$, para o BC-600 a partir de $1,00 \text{ g.L}^{-1}$. Para os demais adsorventes, eventualmente maiores concentrações do que as utilizadas neste estudo devam ser testadas, sendo maiores que maiores que $1,00 \text{ g.L}^{-1}$.

Observa-se que para todas as concentrações testadas, os biochars BC-700 e BC-800 possuem, estatisticamente, mesma capacidade de adsorção, entretanto vê-se que BC-700 teve maior média de remoção (Figura 17-b), sugerindo que ambas possuem mesma eficiência, porém leve superioridade de eficácia para BC-700 com 89,95% frente aos 88,44% do BC-800.

Para a maior capacidade de adsorção, do BC-700 com $35,13 \text{ mg.g}^{-1}$, o desempenho foi superior comparada à capacidade de adsorventes produzidos com tecnologia semelhante – atmosfera não inerte, sem pré ou pós tratamento e sem ativação – e às mesmas condições de ensaio/equilíbrio (25°C e concentração de equilíbrio $4,35 \text{ mg.L}^{-1}$); biochars produzidos a partir de resíduos de biodigestor, casca de palmeira e casca de eucalipto apresentaram capacidades de adsorção $2,66 \text{ mg.g}^{-1}$, $2,06 \text{ mg.g}^{-1}$ e $0,98 \text{ mg.g}^{-1}$ [115].

Outro adsorvente produzido com simplicidade operacional semelhante porém a partir do tratamento hidrotérmico da torta residual da extração do óleo da Macaúba apresentou capacidade de adsorção de $9,95 \text{ mg.g}^{-1}$ [100]; a remoção máxima também foi superior, onde no referido estudo obtiveram até 92% quando usada concentração de 5 g.L^{-1} de adsorvente à solução de MB com concentração de 25 mg.L^{-1} ; contudo os biochar BC-600, BC-700 e BC-800 foram melhores em condições de ensaios mais adversas.

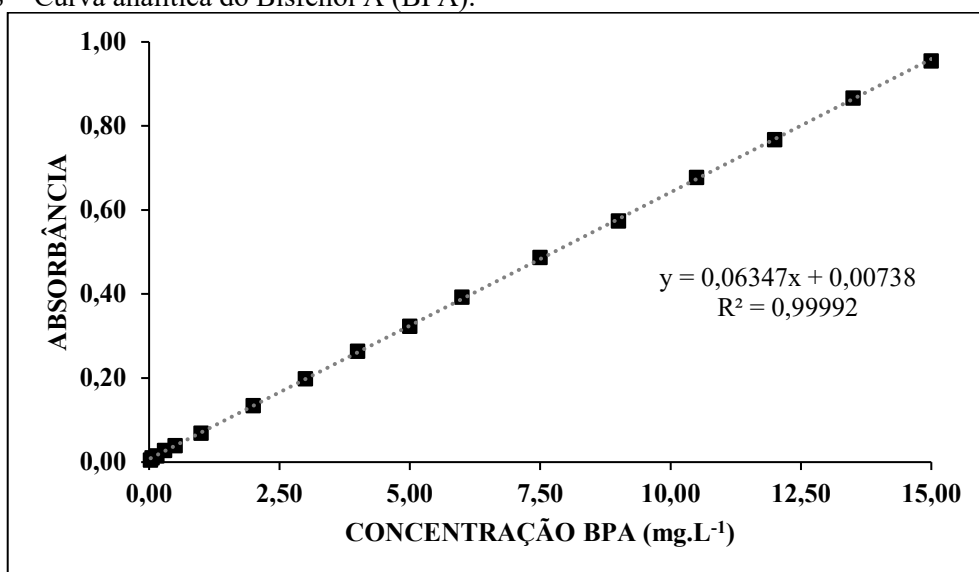
Vê-se um desempenho significativo da capacidade de adsorção máxima obtida ($35,13 \text{ mg.g}^{-1}$ do BC-700) quando comparada - nas mesmas condições de temperatura (25°C) e concentração de equilíbrio ($4,35 \text{ mg.L}^{-1}$) – às capacidades de adsorção de MB obtidas em outros estudos nos quais a produção do adsorvente foi mais complexa ou mesmo mais custosa pelo uso técnicas/equipamentos e reagentes para realizar a carbonização sob atmosfera inerte, pré-tratamento, pós-tratamento ou ativação.

Como carvão produzido a partir da pirólise à vácuo do pneu de borracha pré-tratada com banho ácido, com $13,62 \text{ mg.g}^{-1}$ [116], biochar quimicamente ativado produzido em atmosfera inerte a partir do pseudocaule da bananeira $93,98 \text{ mg.g}^{-1}$ [117]; um biochar obtido a partir da folha da *Magnolia Grandiflora L.*, pré-tratada com ciclos de lavagem com água e secagem, apresentou capacidade de adsorção de $36,69 \text{ mg.g}^{-1}$ [118]; com uso do biochar ativado e pós-tratado com ácido tânico, produzido a partir da biomassa da *Phragmites australis*, em atmosfera inerte, a capacidade de adsorção foi de $35,15 \text{ mg.g}^{-1}$ [119]; biochar produzido a partir da carbonização da casca de amendoim em atmosfera inerte e pós-tratado com dodecil sulfato de sódio apresentou capacidade de adsorção entre $32,82$ a $42,10 \text{ mg.g}^{-1}$ [120].

5.3.2 Adsorvato Bisfenol A (BPA)

A curva analítica de calibração do BPA (Figura 18) foi construída a partir de 17 padrões de diluição e, por meio de regressão linear obteve-se a equação da mesma com um coeficiente de determinação (r^2) de 0,99992.

Figura 18 – Curva analítica do Bisfenol A (BPA).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela Lei de Lambert-Beer - que estabelece uma relação linear entre a absorbância e a concentração da solução – tem-se a Equação (5.2):

$$C_{FINAL} = \frac{ABS_{226\text{ nm}} - 0,000738}{0,06347} \quad (5.2)$$

Sendo:

C_{FINAL} = concentração final do adsorvato BPA (mg.L⁻¹);

$ABS_{226\text{ nm}}$ = absorbância da amostra no comprimento de onda 226 nm;

Os resultados da adsorção do Bisfenol A (BPA) foram expressos em termos de remoção e capacidade de adsorção - calculados conforme as equações (4.2) e (4.3), respectivamente - e apresentados na Tabela 6. Os parâmetros testados nos ensaios foram: tipo de adsorvente (endocarpo e os seis biochars produzidos) e a concentração de adsorvente adicionado à solução (0,50, 0,75, 1,00, 2,50 e 5,00 g.L⁻¹).

Tabela 6 – Resultados dos ensaios de adsorção do Bisfenol A (BPA).

TIPO DE ADSORVENTE	CONC ADSORVENTE (g.L ⁻¹)	REMOÇÃO (%)		CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (mg.g ⁻¹)		SHAPIRO-WILK p
		MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	
EDP	0,50	14,08	0,24	4,33	0,07	0,122
	0,75	17,39	0,59	3,01	0,26	0,067
	1,00	19,49	0,33	2,87	0,05	0,662
	2,50	36,41	0,30	2,24	0,02	0,999
	5,00	54,47	0,43	1,62	0,01	0,158
BC300	0,50	14,44	1,09	4,44	0,33	0,719
	0,75	21,46	0,77	3,71	0,33	0,340

TIPO DE ADSORVENTE	CONC ADSORVENTE (g.L ⁻¹)	REMOÇÃO (%)		CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (mg.g ⁻¹)		SHAPIRO-WILK p
		MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	
	1,00	23,39	0,25	3,42	0,04	0,789
	2,50	45,05	0,95	2,77	0,06	0,876
	5,00	68,50	0,28	2,03	0,01	0,903
BC400	0,50	15,81	0,47	4,86	0,14	0,180
	0,75	23,56	0,39	3,80	0,06	0,067
	1,00	25,89	0,47	3,79	0,07	0,137
	2,50	49,13	0,71	2,89	0,04	0,102
	5,00	70,15	0,92	2,08	0,03	0,345
BC500	0,50	8,03	0,49	2,47	0,15	0,670
	0,75	11,42	0,43	1,84	0,07	0,664
	1,00	11,58	0,97	1,70	0,14	--*
	2,50	17,38	0,01	1,02	0,00	--*
	5,00	30,97	1,13	0,92	0,03	0,975
BC600	0,50	40,16	0,68	12,02	0,20	0,184
	0,75	62,26	0,60	10,03	0,10	0,297
	1,00	66,44	1,70	9,73	0,25	1,000
	2,50	92,68	0,76	5,45	0,04	0,172
	5,00	90,15	0,28	2,67	0,01	0,150
BC700	0,50	77,38	2,87	23,17	0,86	0,098
	0,75	95,70	0,15	15,42	0,02	0,273
	1,00	96,31	1,80	14,10	0,26	0,469
	2,50	99,66	0,44	5,86	0,03	0,187
	5,00	99,40	0,15	2,95	0,00	0,074
BC800	0,50	69,15	3,24	20,71	0,97	0,510
	0,75	89,60	0,72	14,44	0,12	--*
	1,00	92,46	2,63	13,54	0,39	0,480
	2,50	99,28	0,49	5,84	0,03	0,400
	5,00	99,63	0,39	2,95	0,01	--*

--*: quantidade de dados inferior a 3, não sendo possível cálculo por Shapiro-Wilk.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Todos os adsorventes testados foram capazes de adsorver o BPA dissolvido na solução aquosa, com percentual de remoção variando de um mínimo de 8,03% - do BC-500 - para 99,66%, do BC-700. As capacidades de adsorção mínima e máxima foram de 0,92 mg.g⁻¹ (BC-500) e 23,17 mg.g⁻¹ (BC-700), respectivamente.

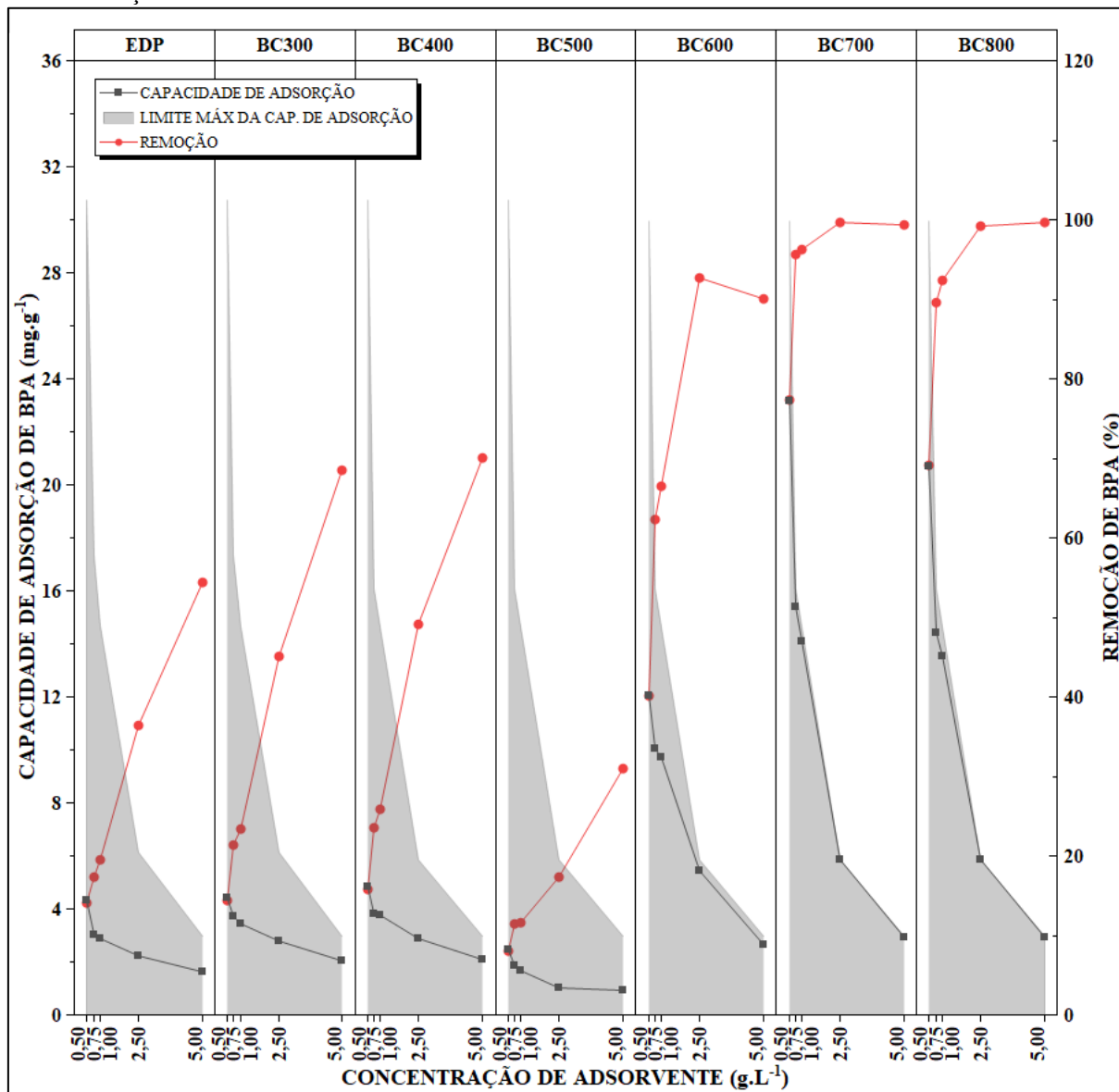
Houve um contraste grande tanto na capacidade de adsorção quanto remoção dos biochars BC-600, BC-700 e BC-800 para os demais adsorventes; sendo que BC-700 e BC-800 atingiram níveis de remoção próximos aos 100%.

Esse alto nível de remoção expressa que houve alta eficácia e não necessariamente alta eficiência – com altas capacidades de adsorção; nota-se que à altas concentrações (2,50 e 5,00 g.L⁻¹) apenas para os biochars BC-700 e BC-800 obtiveram próximo dos 100%, e suas capacidades de adsorção foram baixas 5,86/5,84 e 2,95/2,95 mg.g⁻¹, respectivamente.

Na Figura 19, estão plotados os dados, onde fica mais clara essa avaliação do balanço da eficiência e eficácia; a partir da relação da capacidade de adsorção obtida (curva cinza

escura) sobre limite máximo da capacidade de adsorção (área cinza claro) e em conjunto da curva da remoção (vermelho).

Figura 19 – Médias da remoção e da capacidade de adsorção do Bisfenol A (BPA), em função dos tipos e concentrações dos diferentes adsorventes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim como nos ensaios com MB, foi notado que, com o aumento da concentração do adsorvente, a capacidade de adsorção tende a reduzir, independentemente do tipo de material; isso ocorre porque, em menores concentrações, cada grama de adsorvente interage com mais moléculas de BPA, aproveitando melhor seus sítios de adsorção. Com o aumento da concentração, a quantidade de BPA torna-se insuficiente para ocupar todos os sítios, levando à subutilização do material.

Com relação à remoção, assim como apresentado nos ensaios de adsorção de MB, apresentou tendência oposta à capacidade de adsorção, elevando-se conforme cresce a concentração do adsorvente, pois quão maior a concentração – maior quantidade de massa – maior quantidade de sítios para adsorver as moléculas de BPA, fazendo com que ocorra a diminuição da concentração do BPA na solução.

Destaque para o biochar BC-500, que atingiu os piores níveis de capacidade de adsorção ($0,92 \text{ mg.g}^{-1}$) e remoção (8,03%) levando a crer que se trata de uma fase transitória de transformação do material, no qual a carbonização dos compostos apresentou algum tipo de obstrução de seus poros.

Com exceção do BC-500, o comportamento dos diferentes adsorventes evidencia que o processo de carbonização elevou o desempenho adsorativo e a remoção em relação ao material precursor – EDP; sugerindo que maiores porosidades influenciaram mais do que a presença de grupos funcionais.

Entre os biochars, nota-se evolução no desempenho com o aumento da temperatura de carbonização, destacando BC-700 e BC-800 que apresentaram boas capacidades de adsorção e remoções – na ordem de 14 mg.g^{-1} e 90%, a partir de uma concentração de apenas $1,00 \text{ g.L}^{-1}$; enquanto os demais biochars não obtiveram este desempenho, nem mesmo com $5,00 \text{ g.L}^{-1}$.

Foi aplicado o método de Shapiro-Wilk, com grau de significância de 0,05, para verificação do tipo de distribuição destes resultados, onde se confirmou se tratar de uma série de dados paramétricos, ou seja, distribuição normal uma vez que resultado “p” de Shapiro-Wilk para todos os grupos foi acima de 0,05 (Tabela 6). Para este tipo de distribuição de dados e quantidade de variáveis, a Análise de Variância de 2 fatores (ANOVA-2) foi utilizada (Tabela 7), sendo os dois fatores: diferentes tipos de materiais adsorventes e as diferentes concentrações de adsorvente na solução.

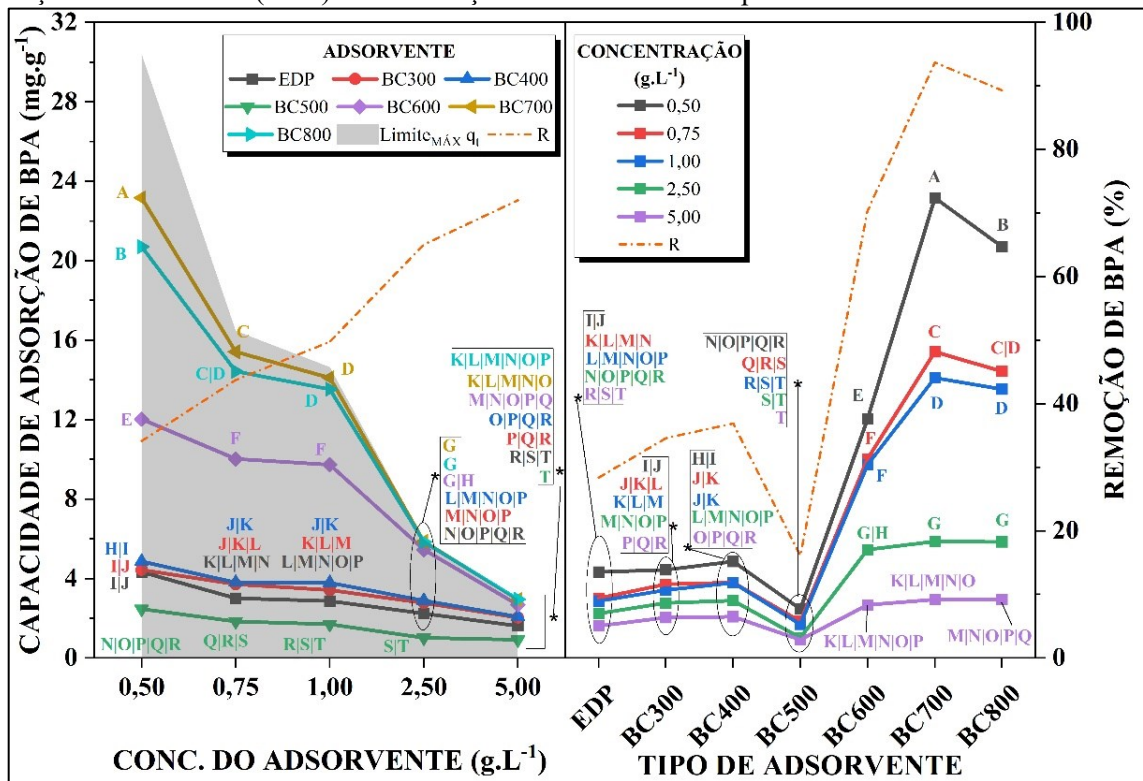
Tabela 7 – ANOVA-2 dos ensaios de adsorção do BPA em função dos fatores: tipo de adsorvente e concentração de adsorvente.

FATORES	GRAU DE LIBERDADE (gl)	SOMA DE QUADRADOS	QUADRADO MÉDIO	F _{ANOVA}	p _{ANOVA-2}
TIPO	6	1632,52	272,09	3744,44	<1E-4
CONC.	4	832,48	208,12	2864,14	<1E-4
TIPO X CONC	24	706,74	29,45	405,25	<1E-4
RESÍDUOS	66	4,80	0,07		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de “p” da ANOVA-2 foram abaixo de 0,05 - o que indica, com 95% de confiança, que houve diferença estatística na capacidade de adsorção do BPA para os 2 (dois) fatores de forma individual e também da interação destes, ou seja, dentre os tipos de adsorvente testados, dentre as diferentes concentrações e também da interação de todas variáveis destes 2 fatores de forma integrada. Na Figura 20 são representados os resultados do teste de Tukey para diferenças estatísticas da Capacidade de Adsorção da interação de ambos os fatores.

Figura 20 – Teste comparativo de Tukey da influência da interação dos 2 fatores na capacidade de adsorção do Bisfenol A (BPA): Concentração do Adsorvente e Tipo de Adsorvente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Plotados à esquerda, em função da concentração de adsorvente, estão as curvas da capacidade de adsorção - linhas sólidas coloridas - de cada um dos adsorventes, juntamente com uma área cinza que representa qual seria o limite máximo possível da capacidade de adsorção e a linha tracejada em dourado representando o percentual de remoção.

Há um mesmo comportamento de redução da capacidade de adsorção com o aumento da concentração do adsorvente de 0,50 g.L⁻¹ até 5,00 g.L⁻¹ e o inverso para remoção. Para maiores concentrações maiores foram as diferenças de capacidade de adsorção entre os adsorventes; o grau de inclinação é mais acentuado nos BC-700 e BC-800, para o BC-600 mais moderado e para os demais adsorventes (BC-500, BC-400, BC-300 e EDP) inclinações sutis.

Por mais que, para menores concentrações maiores capacidades de adsorção tenham sido observadas (BC-700 com $23,17 \text{ mg.g}^{-1}$), não foram suficientes para garantir uma boa remoção (34,15%), visto que a curva de remoção média (tracejada dourada) é ascendente e varia destes 34,15% em $0,50 \text{ g.L}^{-1}$ para 72,00% na concentração $5,00 \text{ g.L}^{-1}$.

Os adsorventes BC-300, BC-400, BC-500 e EDP obtiveram um mau desempenho para capacidade de adsorção e percentual de remoção, seja para as mais baixas ou mais altas concentrações. BC-600 apresentou um desempenho mediano; os BC-700 e BC-800 se destacaram dentre os demais onde concentrações a partir de $1,00 \text{ g.L}^{-1}$ atingiram os níveis mais altos de capacidade de adsorção e de remoção.

No gráfico plotado à direita da Figura 20, tem-se em função do tipo de adsorvente as linhas sólidas coloridas representando a capacidade de adsorção média obtida para cada uma das concentrações, para além da linha de remoção média (dourada e tracejada). Vê-se que o comportamento das 5 (cinco) curvas da capacidade de adsorção e a curva de remoção são semelhantes e demonstram a relação diretamente proporcional da temperatura de carbonização na remoção e na capacidade de adsorção.

Para as concentrações entre $2,50 \text{ g.L}^{-1}$ e $5,00 \text{ g.L}^{-1}$, as capacidades de adsorção foram semelhantes, com pouca diferença estatística entre os adsorventes, porém o percentual de remoção foi superior para os BC-600, BC-700 e BC-800. Maiores foram as diferenças de desempenho quando menores foram as concentrações e superioridade para BC-700 e BC-800.

Observa-se que para 4 (quatro) das 5 (cinco) concentrações testadas, os biochars BC-700 e BC-800 possuem, estatisticamente, mesma capacidade de adsorção, entretanto vê-se que BC-700 teve maior média de remoção devido melhor desempenho na concentração $0,50 \text{ mg.L}^{-1}$. BC-700 foi superior ao BC-800 em eficiência e também teve superioridade de eficácia para 93,69% frente aos 89,32% do BC-800.

Para remoção de BPA em concentração próxima à 15 mg.L^{-1} , verificou-se que com o uso do adsorvente BC-700 precisa-se de uma concentração de $1,00 \text{ g.L}^{-1}$ e para o BC-800 a partir de $2,50 \text{ g.L}^{-1}$. Para os demais adsorventes, eventualmente maiores concentrações do que as utilizadas neste estudo devam ser testadas, sendo maiores que $5,00 \text{ g.L}^{-1}$.

Para a maior capacidade de adsorção, do BC-700 com $23,17 \text{ mg.g}^{-1}$, o desempenho foi superior quando comparada à capacidade de adsorventes produzidos com tecnologia

semelhante – atmosfera não inerte, sem pré ou pós tratamento e sem ativação – e às mesmas condições de ensaio/equilíbrio (25 °C e concentração de equilíbrio 3,39 mg.L⁻¹); como no uso de biochars produzidos a partir da biomassa do Bambú (*Phyllostachys pubescens*), carbonizados a 400 °C, 700 °C e 1.000 °C e obteve-se, respectivamente, 0,57 mg.L⁻¹, 0,77 mg.L⁻¹ e 33,51 mg.L⁻¹ [121].

Vê-se um desempenho equiparado da capacidade de adsorção máxima obtida (23,17 mg.g⁻¹ do BC-700) quando comparada - nas mesmas condições de temperatura (25 °C) e concentração de equilíbrio (3,39 mg.L⁻¹) – às capacidades de adsorção de BPA obtidas em outros estudos nos quais a produção foi mais complexa ou mesmo mais custosa pelo uso técnicas/equipamentos e reagentes para realizar a carbonização sob atmosfera inerte, pré-tratamento, pós-tratamento ou ativação; ensaios de adsorção com biochar ativado comercial obtido a partir do endocarpo do Babaçu a capacidade de adsorção foi de 26,28 mg.g⁻¹ [122]; um biochar produzido a partir do tratamento químico da casca de arroz foi capaz de adsorver 2,09 mg.g⁻¹ [123]; usando como adsorventes carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas, sendo um de origem betuminosa e outra vegetal, as capacidades de adsorção foram 39,16 mg.g⁻¹ e 5,01 mg.g⁻¹, respectivamente [124].

Exemplos de estudos com adsorventes, produzidos em atmosfera inerte e ativados, com desempenho mais expressivos foram relatados, como o produzido a partir da borra do café, com uma capacidade de adsorção do BPA de 63,72 mg.g⁻¹ [125]; e o obtido a partir da fibra da palmeira *Chamaerops humilis*, cuja capacidade de adsorção foi de 43,23 mg.g⁻¹ [126].

5.4 Análise Textural (Analisador de Área Superficial e Porosidade – ASAP)

Os ensaios de adsorção de Azul de Metileno (MB) e Bisfenol A (BPA) apontaram os biochars BC-700 e BC-800 como os melhores adsorventes testados. Assim, como caracterização complementar, foi analisada a textura destes materiais por meio da análise de adsorção do gás nitrogênio (N₂) para determinação da área superficial específica (BET), volume do poro e estimativa do tamanho médio dos poros (Tabela 8).

Tabela 8 – Propriedades texturais dos biochars BC700 e BC-800.

PROPRIEDADE	BC-700	BC-800
Área superficial específica BET (m ² .g ⁻¹)	189,72	137,51
Volume acumulado de poros (cm ³ .g ⁻¹)	0,109604	0,083815
Tamanho médio do poro (nm) *	3,81	4,09

*: calculado pelo método de análise de adsorção BJH (1,7 a 40nm).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tanto BC-700 quanto BC-800 apresentaram tamanho médio de poros que os caracterizam como mesoporosos, sendo o tamanho dos poros do BC-700 cerca de 7% menores. Tanto em termos de volume total de poros quanto de a área superficial específica BET, o BC-700 foi superior, apresentando volume total de poros 30,8% maior que os $0,08815 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ do BC-800; a área superficial específica BET foi 38% maior que os $137,51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ do BC-800, o que corrobora com a maior capacidade de adsorção apresentada nos ensaios com os adsorvatos MB e BPA.

Essa superioridade das propriedades de porosidade do BC-700 frente ao BC-800, ou seja, de um biochar produzido a menor temperatura já foi observada, em temperaturas moderadas de carbonização (600 a 800 °C) otimizaram a porosidade, enquanto mais altas (900 °C) promoveram a grafitização, aumentando a condutividade elétrica e reduzindo a área superficial [127].

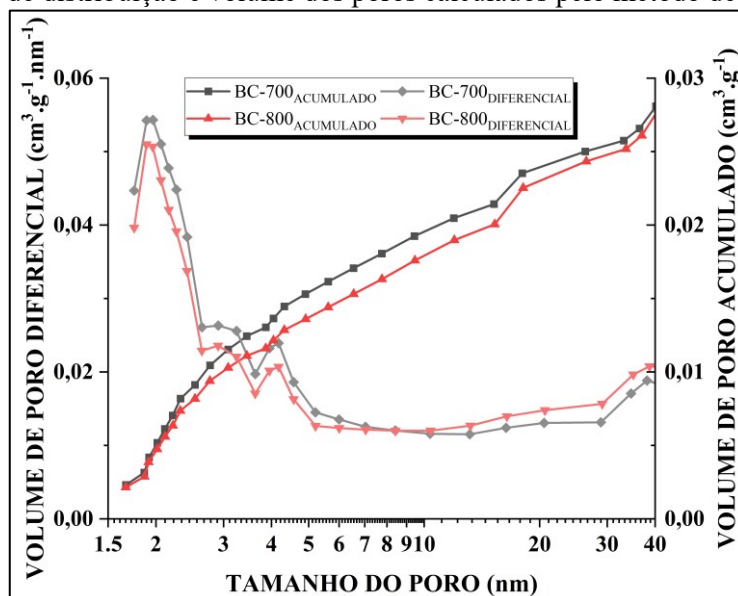
Fato também relatado por outros autores, em que relatam que quando a temperatura de carbonização ultrapassa 700 °C, algumas estruturas microporosas na superfície do biochar podem ser destruídas, e quando a temperatura ultrapassa 800 C, a estrutura carbonácea do biochar pode tornar-se mais instável [13].

Ainda que com produção em atmosfera inerte, porém à menores temperaturas, biochars também produzidos a partir do EDP da Macaúba, obtiveram volumes totais de poros inferiores quando comparados ao do presente estudo, com $0,0457 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (500 °C) e $0,0891 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (550 °C) [128]; com relação a suas áreas superficiais específicas BET, valores inferiores foram observados quando produzidas à 350 °C e 500 °C, sendo $0,83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [74] e $108 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [128], respectivamente.

Continuando a comparação da mesma biomassa precursora, resultados superiores foram obtidos quando produzidos a partir de 550 °C – sob atmosfera inerte - com área superficial específica BET de $216 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [128] e mais significativa foi essa superioridade com o biochar ativado, sendo $627 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [75], $643 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [74] e atingindo até $907 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [71]. Com outros materiais precursores, também ativados, há exemplos de valores na ordem de $794,84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, como a obtida a partir talo do algodão [129].

Na Figura 21 estão dispostas as curvas da análise da porosidade do BC-700 e BC-800 na adsorção do nitrogênio (N_2) em função do tamanho dos poros.

Figura 21 – Curvas de distribuição e volume dos poros calculados pelo método de BJH - adsorção.

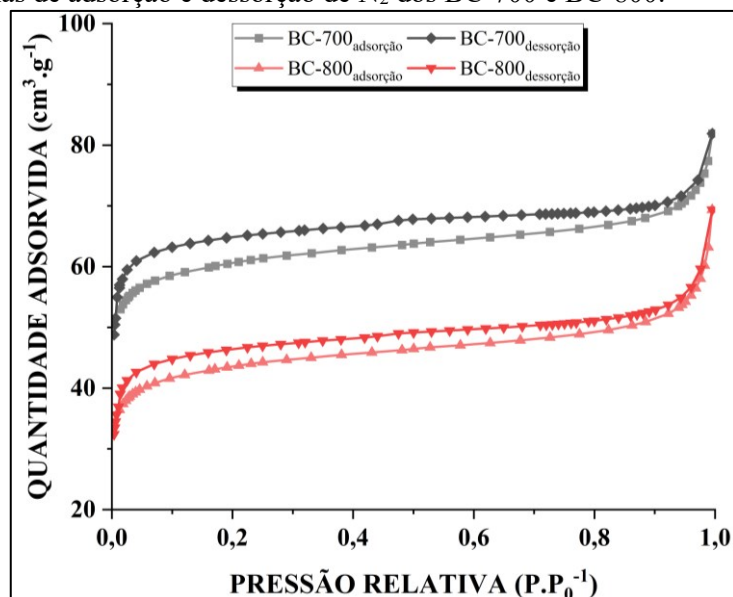


Fonte: Elaborado pelo autor.

Dada a distribuição do tamanho dos poros na faixa de 2~40 nm, caracterizam-se os materiais como mesoporosos, justificando e validando assim o uso método BJH, que é uma técnica de adsorção de gás indicada para determinar a distribuição do tamanho dos poros - principalmente de materiais mesoporosos.

Observa-se que houve pouca diferença da influência da temperatura de carbonização na porosidade dos biochars; nas curvas de volume de poros acumulados uma semelhança no grau inclinação, assim como os picos nas curvas dos volumes diferenciais. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para ambos materiais estão apresentadas na Figura 22.

Figura 22 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos BC-700 e BC-800.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O BC-700 apresenta uma capacidade de adsorção significativamente maior, chegando a $82 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ e BC-800 com $70 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. As isotermas obtidas são compatíveis com a isoterma do tipo IV da classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), na qual o ponto de inflexão corresponde a formação da primeira camada adsorvida, indicando a presença de microporos associados a mesoporos^[130]. A curva tipo IV costuma ser atribuída a materiais mesoporosos com uma fração significativa de microporos^[131].

Há um aumento rápido na quantidade adsorvida e isso é característico do preenchimento de microporos e da formação de uma monocamada – pressão relativa até 0,10. Já na região na qual a pressão relativa vai de 0,10 a 0,80, o aumento na quantidade adsorvida é mais gradual e nesta região, ocorre a formação de múltiplas camadas e o preenchimento de mesoporos. Acima de 0,80 há um aumento acentuado, indicando o preenchimento de macroporos e o início da condensação capilar nos poros maiores.

Observa-se que, para ambos adsorventes, as curvas de adsorção e dessorção não são coincidentes, e essa diferença se dá entre os mecanismos de condensação e evaporação, o que é chamado de histerese e a geometria dos poros define sua forma^[130]. Quando a pressão relativa é baixa, ocorre a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas; já a adsorção em multicamada prevalece em pressões relativas mais altas, de modo que a espessura do adsorvato aumenta progressivamente até a pressão de condensação ser alcançada^[132].

Ainda na classificação de IUPAC, as isotermas dos biochars BC-700 e BC-800 exibem ciclos de histerese semelhantes ao tipo H4, característicos de materiais carbonáceos com micro e mesoporosos^[130].

6 CONCLUSÃO

Numa produção em larga escala, entende-se que é justificável a produção de biochars em condições limitadas de oxigênio (atmosfera não inerte) usando procedimentos simplificados como recipientes tampados, o que confere maior rendimento do produto desejado ao invés de condições de atmosfera oxidante.

O melhor rendimento para produção de biochar a partir da carbonização - em condições limitadas de oxigênio - do EDP da Macaúba foi obtido em cadinhos com tampa. Como esperado, o rendimento de produção do biochar diminui com o aumento da temperatura.

Para as temperaturas 600 °C, 700 °C e 800 °C não houve diferença estatística e ficaram com rendimento gravimétrico próximo a 26%, que é cerca de 6 a 7% menor que o rendimento de biochars produzidos da mesma biomassa e temperaturas semelhantes, porém sob atmosfera inerte; entende-se que a simplicidade tecnológica e operacional empregada neste presente trabalho compense essa pequena diferença.

Os demais resultados das análises de caracterização demonstraram que o EDP da Macaúba é um bom material precursor à produção de biochar com boas características esperadas para um material adsorvente.

Ficaram evidentes as diferenças estruturais entre o endocarpo da Macaúba (EDP) e os biochars produzidos, onde houve transformações na cristalinidade, no ordenamento estrutural do material ao longo do processo térmico com a degradação da hemicelulose, celulose, lignina houve perda de grupos funcionais; essa degradação refletiu o avanço do processo de carbonização e o aumento da estabilidade térmica do material.

Os ensaios de adsorção com soluções aquosas contendo Bisfenol A (BPA) e Azul de Metileno (MB) demonstraram que todos os materiais carbonáceos produzidos foram capazes de remover estes tipos de moléculas, em todas as concentrações de adsorventes testadas.

Embora os resultados dos ensaios de adsorção tenham sido bons para adsorção de ambos contaminantes – MB de caráter polar e BPA de caráter apolar – ao comparar mesmas concentrações de adsorvente testadas, nota-se que os biochars produzidos apresentaram maior afinidade na adsorção pelo MB; levando a crer que possam também ser bons adsorventes para outras substâncias polares.

Observou-se que, tanto para adsorção do MB quanto para a do BPA, a temperatura de carbonização de produção do biochar influenciou fortemente no percentual de remoção e na capacidade de adsorção, onde os produtos obtidos às temperaturas mais elevadas apresentaram melhores resultados.

Os biochars produzidos a 700 °C e 800 °C se destacaram como melhores adsorventes dentre os demais produzidos (BC-300, BC-400, BC-500 e BC-600), sendo que, num cômputo geral, BC-700 sobressaiu ao BC-800 por ter apresentado melhores propriedades texturais, menor demanda energética em sua produção e resultados de adsorção de MB e BPA ligeiramente melhores.

O desempenho (q_e MB e q_e BPA) do BC-700 foi superior aos de outros adsorventes produzidos com tecnologia semelhante – atmosfera não inerte, sem pré ou pós tratamento e sem ativação.

O desempenho (q_e MB e q_e BPA) do BC-700 foi equiparado ou mesmo mediano ao de outros adsorventes produzidos de forma mais complexa ou mesmo mais custosa – o que acaba por ser ótimo dada a diferença tecnológica.

Assim sendo, trabalhos futuros envolvendo testes com outras moléculas de contaminantes emergentes também justificam serem conduzidos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kobiyama, M.; Mota, A. de A.; Corseuil, C. W. **Recursos hídricos e saneamento** Organic Trading: Curitiba, 2008.
- [2] Fávaro, S. P.; Rocha, J. D. **A nova cadeia produtiva da macaúba para bioprodutos e descarbonização** Embrapa Agroenergia: Brasília, 2022.
- [3] de Lima, N. E.; Carvalho, A. A.; Meerow, A. W.; Manfrin, M. H. A review of the palm genus *Acrocomia*: Neotropical green gold. **Organisms Diversity & Evolution** 2018, 18, 151. <https://doi.org/10.1007/s13127-018-0362-x>.
- [4] Vargas-Carpintero, R.; Hilger, T.; Mössinger, J.; Souza, R. F.; Barroso Armas, J. C.; Tiede, K.; Lewandowski, I. *Acrocomia* spp.: neglected crop, ballyhooed multipurpose palm or fit for the bioeconomy? A review. **Agronomy for Sustainable Development** 2021, 41, 75. <https://doi.org/10.1007/s13593-021-00729-5>.
- [5] Vargas-Carpintero, R.; Hilger, T.; Tiede, K.; Callenius, C.; Mössinger, J.; Souza, R. F.; Barroso Armas, J. C.; Rasche, F.; Lewandowski, I. A Collaborative, Systems Approach for the Development of Biomass-Based Value Webs: The Case of the *Acrocomia* Palm. **Land** 2022, 11, 1748. <https://doi.org/10.3390/land11101748>.
- [6] Evaristo, A. B.; Martino, D. C.; Ferrarez, A. H.; Donato, D. B.; Carneiro, A. de C. O.; Grossi, J. A. S. Potencial energético dos resíduos do fruto da Macaúba e sua utilização na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal** 2016, 26, 571. <https://doi.org/10.5902/1980509822757>.
- [7] Alves, J. L. F.; da Silva, J. C. G.; Mumbach, G. D.; Alves, R. F.; de Sena, R. F.; Machado, R. A. F.; Marangoni, C. Potential of macauba endocarp (*Acrocomia aculeata*) for bioenergy production: Multi-component kinetic study and estimation of thermodynamic parameters of activation. **Thermochimica Acta** 2022, 708, 179134. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179134>.
- [8] Vilas Boas, M. A.; Oliveira, A. de C. C.; Vital, B. R.; Ladeira, M. M. C.; Martins, M. A. Effect of carbonization temperature and the macaúba residues in the production of charcoal. **Scientia Forestalis** 2010, 38, 481. <https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr87/>.
- [9] León-Ovelar, R.; Fernández-Boy, M. E.; Knicker, H. Characterization of the Residue (Endocarp) of *Acrocomia aculeata* and Its Biochars as a Potential Source for Soilless Growing Media. **Horticulturae** 2022, 8, 739. <https://doi.org/10.3390/horticulturae8080739>.
- [10] Queiroz, L. A. L.; Araújo, T. S.; Andrade, M. H. C. Macaúba pulp oil bleaching using commercial adsorbent and activated carbon from endocarp of the own fruit. **The Journal**

of **Engineering and Exact Sciences** 2016, 2, 057. <https://doi.org/10.18540/jcecvl2iss2pp057-069>.

[11] Lehmann, J.; Joseph, S. **Biochar for environmental management : science and technology** Earthscan: London, 2009.

[12] Amalina, F.; Razak, A. S. A.; Krishnan, S.; Zularisam, A. W.; Nasrullah, M. A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability – A review. **Cleaner Materials** 2022, 3, 100045. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100045>.

[13] Chen, W.; Meng, J.; Han, X.; Lan, Y.; Zhang, W. Past, present, and future of biochar. **Biochar** 2019 **1:1** 2019, 1, 75. <https://doi.org/10.1007/S42773-019-00008-3>.

[14] Mohan, D.; Sarswat, A.; Ok, Y. S.; Pittman, C. U. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. **Bioresource Technology** 2014, 160, 191. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.01.120>
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24636918>.

[15] Tomczyk, A.; Sokołowska, Z.; Boguta, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology** 2020, 19, 191. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>.

[16] Qiu, M.; Liu, L.; Ling, Q.; Cai, Y.; Yu, S.; Wang, S.; Fu, D.; Hu, B.; Wang, X. Biochar for the removal of contaminants from soil and water: a review. **Biochar** 2022, 4, 19. <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00146-1>.

[17] Cheng, F.; Luo, H.; Colosi, L. M. Slow pyrolysis as a platform for negative emissions technology: An integration of machine learning models, life cycle assessment, and economic analysis. **Energy Conversion and Management** 2020, 223, 113258. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2020.113258>.

[18] Askeland, M.; Clarke, B.; Paz-Ferreiro, J. Comparative characterization of biochars produced at three selected pyrolysis temperatures from common woody and herbaceous waste streams. **PeerJ** 2019, 7, e6784. <https://doi.org/10.7717/PEERJ.6784/SUPP-1>.

[19] Guilhen, S. N.; Mašek, O.; Ortiz, N.; Izidoro, J. C.; Fungaro, D. A. Pyrolytic temperature evaluation of macauba biochar for uranium adsorption from aqueous solutions. **Biomass and Bioenergy** 2019, 122, 381. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2019.01.008>.

[20] Ahmad, M.; Lee, S. S.; Dou, X.; Mohan, D.; Sung, J.-K.; Yang, J. E.; Ok, Y. S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties

and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology** 2012, 118, 536. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.042>.

[21] Demirbas, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 2004, 72, 243. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2004.07.003>.

[22] Xu, R. kou; Xiao, S. cheng; Yuan, J. hua; Zhao, A. zhen Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. **Bioresource Technology** 2011, 102, 10293. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.08.089> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21924897>.

[23] Tong, X. J.; Li, J. Y.; Yuan, J. H.; Xu, R. K. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws. **Chemical Engineering Journal** 2011, 172, 828. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.06.069>.

[24] Santana, E. R.; de Lima, C. A.; Piovesan, J. V.; Spinelli, A. An original ferroferric oxide and gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode for the determination of bisphenol A. **Sensors and Actuators, B: Chemical** 2017, 240, 487. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.003>.

[25] Lang, I. A.; Galloway, T. S.; Scarlett, A.; Henley, W. E.; Depledge, M.; Wallace, R. B.; Melzer, D. Association of Urinary Bisphenol A concentration with medical disorders and laboratory abnormalities in adults. **JAMA** 2008, 300, 1303. <https://doi.org/10.1001/JAMA.300.11.1303> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18799442>.

[26] Fromme, H.; K  chler, T.; Otto, T.; Pilz, K.; M  ller, J.; Wenzel, A. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. **Water Research** 2002, 36, 1429. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00367-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00367-0) <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11996333>.

[27] Farto, C.; Júnior, G.; Sena, R.; Rosenhaim, R. Contaminantes de preocupa  o emergente no Brasil na década 2010-2019 - Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de água da América Latina** 2021, 18, 6. <https://doi.org/10.21168/REGA.V18E6>.

[28] Bolan, N.; Hoang, S. A.; Beiyuan, J.; Gupta, S.; Hou, D.; Karakoti, A.; Joseph, S.; Jung, S.; Kim, K.-H.; Kirkham, M. B.; Kua, H. W.; Kumar, M.; Kwon, E. E.; Ok, Y. S.; Perera, V.; Rinklebe, J.; Shaheen, S. M.; Sarkar, B.; Sarmah, A. K.; Singh, B. P.; Singh, G.; Tsang, D. C. W.; Vikrant, K.; Vithanage, M.; Vinu, A.; Wang, H.; Wijesekara, H.; Yan, Y.; Younis, S. A.; Van Zwieten, L. Multifunctional applications of biochar beyond carbon storage. **International Materials Reviews** 2022, 67, 150. <https://doi.org/10.1080/09506608.2021.1922047>.

[29] Osman, A. I.; Fawzy, S.; Farghali, M.; El-Azazy, M.; Elgarahy, A. M.; Fahim, R. A.; Maksoud, M. I. A. A.; Ajlan, A. A.; Yousry, M.; Saleem, Y.; Rooney, D. W. Biochar for agronomy, animal farming, anaerobic digestion, composting, water treatment, soil remediation, construction, energy storage, and carbon sequestration: a review. **Environmental Chemistry Letters** 2022, 20, 2385. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01424-x>.

[30] Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology** 2006, 97, 1061. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2005.05.001> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15993052>.

[31] Lin, X.; Zhou, Q.; Xu, H.; Chen, H.; Xue, G. Advances from conventional to biochar enhanced biotreatment of dyeing wastewater: A critical review. **Science of The Total Environment** 2024, 907, 167975. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167975>.

[32] Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology** 2001, 77, 247. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8) <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11272011>.

[33] Santoso, E.; Ediati, R.; Kusumawati, Y.; Bahruji, H.; Sulistiono, D. O.; Prasetyoko, D. Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. **Materials Today Chemistry** 2020, 16, 100233. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2019.100233>.

[34] Tokula, B. E.; Dada, A. O.; Inyinbor, A. A.; Obayomi, K. S.; Bello, O. S.; Pal, U. Agro-waste based adsorbents as sustainable materials for effective adsorption of Bisphenol A from the environment: A review. **Journal of Cleaner Production** 2023, 388, 135819. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.135819>.

[35] Garcia, B.; Alves, O.; Rijo, B.; Lourinho, G.; Nobre, C. Biochar: Production, Applications, and Market Prospects in Portugal. **Environments** 2022, 9, 95. <https://doi.org/10.3390/environments9080095>.

[36] Pires, T. P.; Souza, E. dos S.; Kuki, K. N.; Motoike, S. Y. Ecophysiological traits of the macaw palm: A contribution towards the domestication of a novel oil crop. **Industrial Crops and Products** 2013, 44, 200. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.09.029>.

[37] Yaman, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management** 2004, 45, 651. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8).

[38] Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews** 2006, 106, 4044. <https://doi.org/10.1021/CR068360D> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16967928>.

[39] Yildiz, G.; Prins, W. Perspectives of Biomass Catalytic Fast Pyrolysis for Co-refining: Review and Correlation of Literature Data from Continuously Operated Setups. **Energy & Fuels** 2022, 37, 805. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C02389>.

[40] Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy and Fuels** 2006, 20, 848. <https://doi.org/10.1021/EF0502397>.

[41] Alsafran, M.; Kasote, D. M. Biofunctional plant fibers and their bioactive-based materials: A critical review. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology** 2025, 67, 103652. <https://doi.org/10.1016/J.BCAB.2025.103652>.

[42] Hasan, A.; Rabbi, M. S.; Maruf Billah, M. Making the lignocellulosic fibers chemically compatible for composite: A comprehensive review. **Cleaner Materials** 2022, 4, 100078. <https://doi.org/10.1016/J.CLEMA.2022.100078>.

[43] Kärkäs, M. D.; Matsuura, B. S.; Monos, T. M.; Magallanes, G.; Stephenson, C. R. J. Transition-metal catalyzed valorization of lignin: the key to a sustainable carbon-neutral future. **Organic & Biomolecular Chemistry** 2016, 14, 1853. <https://doi.org/10.1039/C5OB02212F> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26732312>.

[44] Buranov, A. U.; Mazza, G. Lignin in straw of herbaceous crops. **Industrial Crops and Products** 2008, 28, 237. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2008.03.008>.

[45] Zhang, W.; Zhou, S.; Liu, D.; Sun, X.; Li, X.; Han, W.; Ji, X.; Meng, G.; Xiong, J.; Wang, Y.; Xiong, M. Cellulase-Mediated Modulation of Crystalline Cellulose Content and Pore Structure in a Biomass Precursor for High-Performance Sodium Storage in Hard Carbon Anodes. **ACS Applied Materials & Interfaces** 2025, <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5C16730>.

[46] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel** 2007, 86, 1781. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2006.12.013>.

[47] Santos, F. A.; De Queiróz, J. H.; Colodette, J. L.; Fernandes, S. A.; Guimaraes, V. M.; Rezende, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova** 2012, 35, 1004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>.

[48] Díaz, B. G.; Zucchi, M. I.; Alves-Pereira, A.; de Almeida, C. P.; Moraes, A. C. L.; Vianna, S. A.; Azevedo-Filho, J.; Colombo, C. A. Genome-wide SNP analysis to assess the genetic population structure and diversity of *Acrocomia* species. **PLoS ONE** 2021, 16, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0241025>.

[49] Montoya, S. G.; Motoike, S. Y.; Kuki, K. N.; Couto, A. D. Fruit development, growth, and stored reserves in macauba palm (*Acrocomia aculeata*), an alternative bioenergy crop. **Planta** 2016, 244, 927. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/S00425-016-2558-7>
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27318823>.

[50] de Lima, F. F.; Lescano, C. H.; de Oliveira, I. P. **Fruits of the Brazilian Cerrado: Composition and Functional Benefits** Springer Cham: Switzerland, 2021.

[51] Sant' Ana, C. T.; Costa, N. M. B.; Martino, H. S. D.; Barros, F. A. R. de Macauba (*Acrocomia aculeata*): promising source of nutrients and association with health benefits, a review. **Research, Society and Development** 2023, 12, e13912239223. <https://doi.org/10.33448/rsd-v12i2.39223>.

[52] Passos, W. E.; Segovia, M. V. A.; Lescano, C. H.; de Pires de Oliveira, I.; Caires, A. R. L.; Muzzi, R. M. Absorption and fluorescence profiles of biodiesel blends from *Acrocomia aculeata* kernel and pulp oils: Optical responses of α -tocopherol and β -carotene under thermal degradation. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society** 2025, 102, 631. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/AOCS.12913>.

[53] Favaro, S. P.; Smidt, M. A.; Miranda, C. H. B.; Leal, W. G. de O.; Carvalho, F. B. de P.; Rivaldi, J. D. Aqueous extraction to high yield and quality of macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil. **Applied Food Research** 2022, 2, 100060. <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100060>.

[54] Ciconini, G.; Favaro, S. P.; Roscoe, R.; Miranda, C. H. B.; Tapeti, C. F.; Miyahira, M. A. M.; Bearari, L.; Galvani, F.; Borsato, A. V.; Colnago, L. A.; Naka, M. H. Biometry and oil contents of *Acrocomia aculeata* fruits from the Cerrados and Pantanal biomes in Mato Grosso do Sul, Brazil. **Industrial Crops & Products** 2013, 45, 208. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.12.008>.

[55] Iha, O. K.; Alves, F. C. S. C.; Suarez, P. A. Z.; de Oliveira, M. B. F.; Meneghetti, S. M. P.; Santos, B. P. T.; Soletti, J. I. Physicochemical properties of *Syagrus coronata* and *Acrocomia aculeata* oils for biofuel production. **Industrial Crops and Products** 2014, 62, 318. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.003>.

[56] de Oliveira, I. P.; Correa, W. A.; Neves, P. V.; Silva, P. V. B.; Lescano, C. H.; Michels, F. S.; Passos, W. E.; Muzzi, R. M.; Oliveira, S. L.; Caires, A. R. L. Optical Analysis of the Oils Obtained from *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd: Mapping Absorption-Emission Profiles in an Induced Oxidation Process. **Photonics** 2017, Vol. 4, Page 3 2017, 4, 3. <https://doi.org/10.3390/PHOTONICS4010003>.

[57] Traesel, G. K.; Castro, L. H. A.; Silva, P. V. B.; Muzzi, R. M.; Kassuya, C. A. L.; Arena, A. C.; Oesterreich, S. A. Assessment of the cytotoxic, genotoxic, and mutagenic

potential of *Acrocomia aculeata* in rats. **Genetics and Molecular Research** 2015, 14, 585. <https://doi.org/10.4238/2015.January.26.13>.

[58] Traesel, G. K.; de Souza, J. C.; de Barros, A. L.; Souza, M. A.; Schmitz, W. O.; Muzzi, R. M.; Oesterreich, S. A.; Arena, A. C. Acute and subacute (28 days) oral toxicity assessment of the oil extracted from *Acrocomia aculeata* pulp in rats. **Food and Chemical Toxicology** 2014, 74, 320. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2014.10.026>.

[59] Arena, A. C.; Jorge, B. C.; Silva, M. C.; de Barros, A. L.; Fernandes, A. A. H.; Nóbrega, R. H.; Martinez, E. R. M.; Cardoso, C. A. L.; Anselmo-Franci, J. A.; Muzzi, R. M. *Acrocomia aculeata* oil: Beneficial effects on cyclophosphamide-induced reproductive toxicity in male rats. **Andrologia** 2018, 50, e13028. <https://doi.org/10.1111/AND.13028> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29744904>.

[60] da Silva, P. V. B.; Ramiro, M. M.; Iriguchi, E. K. K.; Corrêa, W. A.; Lowe, J.; Cardoso, C. A. L.; Arena, A. C.; Kassuya, C. A. L.; Muzzi, R. M. Antidiabetic, cytotoxic and antioxidant activities of oil extracted from *Acrocomia aculeata* pulp. **Natural Product Research** 2019, 33, 2413. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1446006> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29488388>.

[61] Giraldo-Bareño, Y. Y.; Pinzón-García, A. D.; Sousa, D. V. M.; Bomfim Filho, L. F. O.; Lopes, D. H. A.; Cortés, N. S.; Morávia, M. C. S. A.; Sinisterra, R. D.; Orlando, R. M. Efficient and easily scaled-up biosorbent based on natural and chemically modified macauba (*Acrocomia aculeata*) to remove Al^{3+} , Mn^{2+} and Fe^{3+} from surface water contaminated with iron mining tailings. **Talanta** 2023, 256, 124273. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124273>.

[62] Benatti, G. S. de S.; Buainain, A. M.; Filho, P. G. C.; Vargas-Carpintero, R.; Asveld, L.; Osseweijer, P. Macaw palm (*Acrocomia* spp.): An opportunity for including smallholders in Brazil's biodiesel production. **Cleaner and Circular Bioeconomy** 2025, 10, 100134. <https://doi.org/10.1016/J.CLCB.2025.100134>.

[63] Duarte, S. J.; Lin, J.; Alviso, D.; Rolón, J. C. Effect of Temperature and Particle Size on the Yield of Bio-oil, Produced from Conventional Coconut Core Pyrolysis. **International Journal of Chemical Engineering and Applications** 2016, 7, 102. <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2016.V7.551>.

[64] Huang, J.; Zhao, J.; Xu, J. Recent advances in valorization of lignocellulosic waste into biochar and its functionalization for the removal of chromium ions. **International Journal of Biological Macromolecules** 2025, 298, 139773. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2025.139773> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/39805447>.

[65] Zeghioud, H.; Fryda, L.; Djelal, H.; Assadi, A.; Kane, A. A comprehensive review of biochar in removal of organic pollutants from wastewater: Characterization, toxicity, activation/functionalization and influencing treatment factors. **Journal of Water Process Engineering** 2022, 47, 102801. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.102801>.

[66] Wang, C.; Luo, D.; Zhang, X.; Huang, R.; Cao, Y.; Liu, G.; Zhang, Y.; Wang, H. Biochar-based slow-release of fertilizers for sustainable agriculture: A mini review. **Environmental Science and Ecotechnology** 2022, 10, 100167. <https://doi.org/10.1016/j.esse.2022.100167>.

[67] Xie, B.; Zhao, X. Y.; Ma, Z. D.; Zhang, Y. J.; Dong, J. R.; Wang, Y.; Bai, Q. H.; Shen, Y. H. Modifying the pore structure of biomass-derived porous carbon for use in energy storage systems. **New Carbon Materials** 2025, 40, 870. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(25\)61024-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(25)61024-9).

[68] Abbas, A.; Ahmed, M.; Yousaf, M.; Ahmad, R.; Afzal, S.; Xu, D. Engineered biochar from lignocellulosic biomass: Structure-property guided design for targeted contaminant removal in wastewater. **Journal of Molecular Liquids** 2025, 439, 128688. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2025.128688>.

[69] Alshakhs, F.; Gijjapu, D. R.; Aminul Islam, Md.; Akinpelu, A. A.; Nazal, M. K. A promising palm leaves waste-derived biochar for efficient removal of tetracycline from wastewater. **Journal of Molecular Structure** 2024, 1296, 136846. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136846>.

[70] de Oliveira, G. G.; Pereira, M. S.; Ataíde, C. H. Investigation of charcoal and activated charcoal for microwave absorbers. **The Canadian Journal of Chemical Engineering** 2023, 101, 516. <https://doi.org/10.1002/cjce.24373>.

[71] Moura, F. C. C.; Rios, R. D. F.; Galvão, B. R. L. Emerging contaminants removal by granular activated carbon obtained from residual Macauba biomass. **Environmental Science and Pollution Research** 2018, 25, 26482. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2713-8>.

[72] Vieira, W. T.; Bispo, M. D.; de Melo Farias, S.; de Almeida, A. da S. V.; da Silva, T. L.; Vieira, M. G. A.; Soletti, J. I.; Balliano, T. L. 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** 2021, 9, 105155. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105155>.

[73] Guilhen, S. N.; Rovani, S.; Filho, L. P.; Fungaro, D. A. Kinetic study of uranium removal from aqueous solutions by macaúba biochar. **Chemical Engineering Communications** 2018, 206, 1354. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1533467>.

[74] Guilhen, S. N.; Rovani, S.; Araujo, L. G. de; Tenório, J. A. S.; Mašek, O. Uranium removal from aqueous solution using macauba endocarp-derived biochar: Effect of physical activation. **Environmental Pollution** 2021, 272, 116022. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116022>.

[75] Barbosa, S. L.; de Freitas, M. S.; dos Santos, W. T. P.; Nelson, D. L.; de Freitas Marques, M. B.; Klein, S. I.; Clososki, G. C.; Caires, F. J.; Nassar, E. J.; Zanatta, L. D.; Agblevor, F. A.; Afonso, C. A. M.; Moraes Baroni, A. C. Preparation of activated charcoal from *Acrocomia aculeata* for purification of pretreated crude glycerol. **Biomass Conversion and Biorefinery** 2022, 12, 2441. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00745-7>.

[76] Enaime, G.; Baçaoui, A.; Yaacoubi, A.; Lübken, M. Biochar for Wastewater Treatment—Conversion Technologies and Applications. **Applied Sciences** 2020, 10, 3492. <https://doi.org/10.3390/app10103492>.

[77] Yaashikaa, P. R.; Kumar, P. S.; Varjani, S.; Saravanan, A. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. **Biotechnology Reports** 2020, 28, e00570. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>.

[78] Xie, Y.; Wang, L.; Li, H.; Westholm, L. J.; Carvalho, L.; Thorin, E.; Yu, Z.; Yu, X.; Skreiberg, Ø. A critical review on production, modification and utilization of biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 2022, 161, 105405. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105405>.

[79] Hornung, A.; Stenzel, F.; Grunwald, J. Biochar—just a black matter is not enough. **Biomass Conversion and Biorefinery** 2021 14:5 2021, 14, 5889. <https://doi.org/10.1007/S13399-021-01284-5>.

[80] Ioannidou, O.; Zabaniotou, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 2007, 11, 1966. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2006.03.013>.

[81] Al-Rumaihi, A.; Shahbaz, M.; McKay, G.; Mackey, H.; Al-Ansari, T. A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 2022, 167, 112715. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112715>.

[82] Chen, C.; Wang, M.; Chen, X.; Chen, X.; Fu, Q.; Deng, H. Recent progress in solar photothermal steam technology for water purification and energy utilization. **Chemical Engineering Journal** 2022, 448, 137603. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.137603>.

[83] Lan, J.; Wang, B.; Bo, C.; Gong, B.; Ou, J. Progress on fabrication and application of activated carbon sphere in recent decade. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 2023, 120, 47. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2022.12.045>.

[84] Xue, F.; Qi, X. dong; Huang, T.; Tang, C. yu; Zhang, N.; Wang, Y. Preparation and application of three-dimensional filler network towards organic phase change materials with high performance and multi-functions. **Chemical Engineering Journal** 2021, 419, 129620. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.129620>.

[85] Haghighi Mood, S.; Pelaez-Samaniego, M. R.; Garcia-Perez, M. Perspectives of Engineered Biochar for Environmental Applications: A Review. **Energy & Fuels** 2022, 36, 7940. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C01201>.

[86] Nor, N. M.; Chung, L. L.; Teong, L. K.; Mohamed, A. R. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 2013, 1, 658. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2013.09.017>.

[87] Malini, K.; Selvakumar, D.; Kumar, N. S. Activated carbon from biomass: Preparation, factors improving basicity and surface properties for enhanced CO₂ capture capacity – A review. **Journal of CO₂ Utilization** 2023, 67, 102318. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2022.102318>.

[88] Rashidi, N. A.; Yusup, S. Biochar as potential precursors for activated carbon production: parametric analysis and multi-response optimization. **Environmental Science and Pollution Research** 2020, 27, 27480. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-07448-1> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/31907816>.

[89] Wang, J.; Wang, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production** 2019, 227, 1002. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>.

[90] Brito, C. H. V.; Gloria, D. C. S.; Santos, E. B.; Domingues, R. A.; Valente, G. T.; Vieira, N. C. S.; Gonçalves, M. Porous activated carbon/graphene oxide composite for efficient adsorption of pharmaceutical contaminants. **Chemical Engineering Research and Design** 2023, 191, 387. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.01.044>.

[91] Berges, J.; Moles, S.; Ormad, M. P.; Mosteo, R.; Gómez, J. Antibiotics removal from aquatic environments: adsorption of enrofloxacin, trimethoprim, sulfadiazine, and amoxicillin on vegetal powdered activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research** 2021, 28, 8442. <https://doi.org/10.1007/S11356-020-10972-0/FIGURES/6> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/33063209>.

[92] Zhang, L.; Yang, L.; Chen, J.; Zhou, X. Adsorption of SO₂ and NH₃ onto copper/graphene nanosheets composites: Statistical physics interpretations, thermodynamic investigations, and site energy distribution analyses. **Chemical Engineering Journal** 2022, 446, 137224. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137224>.

[93] Feng, D.; Soric, A.; Boutin, O. Treatment technologies and degradation pathways of glyphosate: A critical review. **Science of The Total Environment** 2020, 742, 140559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140559>.

[94] Ambaye, T. G.; Vaccari, M.; van Hullebusch, E. D.; Amrane, A.; Rtimi, S. Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology** 2021, 18, 3273. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03060-w>.

[95] Ettahiri, Y.; Bouargane, B.; Fritah, K.; Akhsassi, B.; Pérez-Villarejo, L.; Aziz, A.; Bouna, L.; Benlhachemi, A.; Novais, R. M. A state-of-the-art review of recent advances in porous geopolymer: Applications in adsorption of inorganic and organic contaminants in water. **Construction and Building Materials** 2023, 395, 132269. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132269>.

[96] Sophia A., C.; Lima, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety** 2018, 150, 1. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>.

[97] Liu, Z.; Xu, Z.; Xu, L.; Buyong, F.; Chay, T. C.; Li, Z.; Cai, Y.; Hu, B.; Zhu, Y.; Wang, X. Modified biochar: synthesis and mechanism for removal of environmental heavy metals. **Carbon Research** 2022, 1, 8. <https://doi.org/10.1007/s44246-022-00007-3>.

[98] Raulino, G. S. C.; Silva, L. S. da; Vidal, C. B.; de Sousa Almeida, E.; de Quadros Melo, D.; Nascimento, R. F. do Role of surface chemistry and morphology in the reactive adsorption of metal ions on acid modified dry bean pods (*Phaseolus vulgaris* L.) organic polymers. **Journal of Applied Polymer Science** 2018, 135, 45879. <https://doi.org/10.1002/APP.45879>.

[99] Melo, D. de Q.; Neto, V. de O. S.; Barros, F. C. de F.; Raulino, G. S. C.; Vidal, C. B.; Do Nascimento, R. F. Chemical modifications of lignocellulosic materials and their application for removal of cations and anions from aqueous solutions. **Journal of Applied Polymer Science** 2016, 133, 43286. <https://doi.org/10.1002/app.43286>.

[100] Vieira, S. S.; Magriotis, Z. M.; Santos, N. A. V.; Cardoso, M. das G.; Saczk, A. A. Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal** 2012, 183, 152. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.047>.

[101] Wang, B.; Yu, G. Emerging contaminant control: From science to action. **Frontiers of Environmental Science and Engineering** 2022, 16, 1. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/S11783-022-1559-Y>.

[102] Yadav, D.; Rangabhashiyam, S.; Verma, P.; Singh, P.; Devi, P.; Kumar, P.; Hussain, C. M.; Gaurav, G. K.; Kumar, K. S. Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: Recent treatment challenges and approaches. **Chemosphere** 2021, 272, 129492. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129492>.

[103] Kumar, R.; Qureshi, M.; Vishwakarma, D. K.; Al-Ansari, N.; Kuriqi, A.; Elbeltagi, A.; Saraswat, A. A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering** 2022, 6, 100219. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219>.

[104] Khan, S.; Naushad, Mu.; Govarthan, M.; Iqbal, J.; Alfadul, S. M. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. **Environmental Research** 2022, 207, 112609. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112609>.

[105] Jagini, S.; Thaduri, S.; Konda, S.; Saranga, V. K.; Dheeravath, B.; Vurimindi, H. Emerging contaminant (Triclosan) removal by adsorption and oxidation process: comparative study. **Modeling Earth Systems and Environment** 2021, 7, 2431. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/S40808-020-01020-4>.

[106] Bodus, B.; O'Malley, K.; Dieter, G.; Gunawardana, C.; McDonald, W. Review of emerging contaminants in green stormwater infrastructure: Antibiotic resistance genes, microplastics, tire wear particles, PFAS, and temperature. **Science of The Total Environment** 2024, 906, 167195. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167195>.

[107] Gonçalves, A. M. M.; Rocha, C. P.; Marques, J. C.; Gonçalves, F. J. M. Fatty acids as suitable biomarkers to assess pesticide impacts in freshwater biological scales – A review. **Ecological Indicators** 2021, 122, 107299. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLIND.2020.107299>.

[108] Li, B.; Xu, D.; Zhou, X.; Yin, Y.; Feng, L.; Liu, Y.; Zhang, L. Environmental behaviors of emerging contaminants in freshwater ecosystem dominated by submerged plants: A review. **Environmental Research** 2023, 227, 115709. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115709>.

[109] Staples, C. A.; Dorn, P. B.; Klecka, G. M.; O'Block, S. T.; Harris, L. R. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. **Chemosphere** 1998, 36, 2149. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10133-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10133-3)
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9566294>.

[110] Flint, S.; Markle, T.; Thompson, S.; Wallace, E. Bisphenol A exposure, effects, and policy: a wildlife perspective. **Journal of environmental management** 2012, 104, 19. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.021>
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22481365>.

[111] Chuba, C. A. M.; Silva, R. E. P.; Santos, A. C. dos; Sanjinez-Argandoña, E. J. Development of a Device to Pulping Fruits of Bocaiuva (*Acrocomia aculeate* sp.): Intended for the Communities that Practice Sustainable Agriculture or Strativism. **Journal of Agricultural Science** 2019, 11, p397. <https://doi.org/10.5539/JAS.V11N2P397>.

[112] Novak, A.; Yubero, F.; Diez-Perez-Nunez, D.; Fertoni, F. L.; Britez, B. G. D. S.; Gonzalez, Y. Bioadsorption of lead(II) over the pulp of *Acrocomia aculeata*. **Ecletica Quimica Journal** 2021, 46, 38. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v46.4.2021.p38-46>.

[113] Kritikaki, A.; Karmali, V.; Vathi, D.; Bartzas, G.; Komnitsas, K. Advanced Characterization of Biochars Produced from Three Different Organic-based Feedstocks and their Potential Applications. **Circular Economy and Sustainability** 2025, 1. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/S43615-025-00580-W>.

[114] Zhuang, Z.; Liu, Y.; Wei, W.; Shi, J.; Jin, H. Preparation of biochar adsorption material from walnut shell by supercritical CO₂ pretreatment. **Biochar** 2024, 6, 1. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/S42773-024-00302-9>.

[115] Sun, L.; Wan, S.; Luo, W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. **Bioresource Technology** 2013, 140, 406. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.04.116>
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23714096>.

[116] Makrigianni, V.; Giannakas, A.; Deligiannakis, Y.; Konstantinou, I. Adsorption of phenol and methylene blue from aqueous solutions by pyrolytic tire char: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 2015, 3, 574. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2015.01.006>.

[117] Liu, S.; Li, J.; Xu, S.; Wang, M.; Zhang, Y.; Xue, X. A modified method for enhancing adsorption capability of banana pseudostem biochar towards methylene blue at low temperature. **Bioresource Technology** 2019, 282, 48. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.02.092>
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30851573>.

[118] Ji, B.; Wang, J.; Song, H.; Chen, W. Removal of methylene blue from aqueous solutions using biochar derived from a fallen leaf by slow pyrolysis: Behavior and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 2019, 7, 103036. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103036>.

[119] Wang, Y.; Zhang, Y.; Li, S.; Zhong, W.; Wei, W. Enhanced methylene blue adsorption onto activated reed-derived biochar by tannic acid. **Journal of Molecular Liquids** 2018, 268, 658. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2018.07.085>.

[120] Que, W.; Jiang, L.; Wang, C.; Liu, Y.; Zeng, Z.; Wang, X.; Ning, Q.; Liu, S.; Zhang, P.; Liu, S. Influence of sodium dodecyl sulfate coating on adsorption of methylene blue by biochar from aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences** 2018, 70, 166. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2017.11.027> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30037403>.

[121] Asada, T.; Oikawa, K.; Kawata, K.; Ishihara, S.; Iyobe, T.; Yamada, A. Study of Removal Effect of Bisphenol A and β -Estradiol by Porous Carbon. **Journal of Health Science** 2004, 50, 588. <https://doi.org/10.1248/JHS.50.588>.

[122] Vidovix, T. B.; Januário, E. F. D.; Bergamasco, R.; Vieira, A. M. S. Bisfenol A adsorption using a low-cost adsorbent prepared from residues of babassu coconut peels. **Environmental Technology (United Kingdom)** 2021, 42, 2372. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1701568>;SUBPAGE:STRING:ACCESS <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/31801431>.

[123] Balarak, D.; Mostafapour, F. K.; Lee, S. M.; Jeon, C. Adsorption of Bisphenol A Using Dried Rice Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. **Applied Chemistry for Engineering** 2019, 30, 316. <https://doi.org/10.14478/ACE.2019.1013>.

[124] Machado, C. R. de A.; Saggioro, E. M.; e Silva, Y. G. L.; Pereira, L. P. dos S.; Campos, J. C. Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas. **Revista Ambiente & Água** 2015, 10, 915. <https://doi.org/10.4136/AMBI-AGUA.1698>.

[125] Alves, A. C. F.; Antero, R. V. P.; de Oliveira, S. B.; Ojala, S. A.; Scalize, P. S. Activated carbon produced from waste coffee grounds for an effective removal of bisphenol-A in aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research** 2019 26:24 2019, 26, 24850. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-05717-7> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/31240644>.

[126] Grich, A.; Bouzid, T.; Naboulsi, A.; Regti, A.; El Himri, M.; El Haddad, M. Synthesis and optimization of activated carbon from Doum (*Chamaerops humilis*) fiber via pyrolysis-assisted H₃PO₄ activation for removal of bisphenol A and α -Naphthol. **Diamond and Related Materials** 2024, 145, 111061. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2024.111061>.

[127] Gillani, Q. F.; Bakbolat, B.; Tatykayev, B.; Sultanov, F.; Mentbayeva, A. Biomass-derived carbon materials for hydrogen storage: Structure-performance relationships

and design strategies. **Journal of Energy Storage** 2025, 135, 118401. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2025.118401>.

[128] Duarte, S.; Lv, P.; Almeida, G.; Rolón, J. C.; Perré, P. Alteration of physico-chemical characteristics of coconut endocarp — *Acrocomia aculeata* — by isothermal pyrolysis in the range 250–550 °C. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 2017, 126, 88. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.06.021>.

[129] Deng, H.; Yang, L.; Tao, G.; Dai, J. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation - Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials** 2009, 166, 1514. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.080>
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19178998>.

[130] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry** 2015, 87, 1051. <https://doi.org/10.1515/PAC-2014-1117>.

[131] Crini, G.; Badot, P.-M. **Sorption processes and pollution: conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters** Université de Franche-Comté, 2010.

[132] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry** 1985, 57, 603. <https://doi.org/https://doi.org/10.1351/PAC198557040603>.