



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO POR DIFERENTES ROTAS A PARTIR DO
RESÍDUO LIGNOCELULÓSICO INDUSTRIAL VISANDO A ADSORÇÃO DE
POLUENTES EMERGENTES**

Autor: Laryssa Plentz Gomes Vasconcelos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sandra Helena Vieira de Carvalho

Coorientador: Dr. Mozart Daltro Bispo

MACEIÓ

2024

LARYSSA PLENTZ GOMES VASCONCELOS

**PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO POR DIFERENTES ROTAS A PARTIR DO
RESÍDUO LIGNOCELULÓSICO INDUSTRIAL VISANDO A ADSORÇÃO DE
POLUENTES EMERGENTES**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito à obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sandra Helena
Vieira de Carvalho

Coorientador: Dr. Mozart Daltro Bispo

MACEIÓ

2024

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Helena Cristina Pimentel do Vale CRB4 - 661

- V331p Vasconcelos, / Laryssa Plentz Gomes.
Produção de biocarvão por diferentes rotas a partir do resíduo lignocelulósico industrial visando a adsorção de poluentes emergentes / Laryssa Plentz Gomes Vasconcelos. – 2024.
128 f. : il.
- Orientadora: Sandra Helena Vieira de Carvalho.
Coorientador: Mozart Daltro Bispo.
Tese (doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia. Maceió, 2024.
- Bibliografia: f. 97-120.
Apêndices: f. 121-128.
1. Biomassa residual. 2. Processo termoquímico. 3. Azul de metileno. 4. 17β-estradiol. 5. Capacidade adsorptiva. I. Título.

CDU: 66:547.458.84

Laryssa Plentz Gomes Vasconcelos

**PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO POR DIFERENTES ROTAS A
PARTIR DO RESÍDUO LIGNOCELULÓSICO DA INDÚSTRIA
ALCOLEEIRA DE SEGUNDA GERAÇÃO VISANDO A
ADSORÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES**

Tese apresentada à Universidade
Federal de Alagoas, como requisito
para a obtenção do Título de Doutora
em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 27 de setembro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **SANDRA HELENA VIEIRA DE CARVALHO**
Data: 02/10/2024 12:36:53-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Sandra Helena Vieira de Carvalho (Orientadora – PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **MOZART DALTRIO BISPO**
Data: 03/10/2024 22:43:02-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Prof. Dr. Mozart Daltro Bispo (Coorientador - Membro externo)

Documento assinado digitalmente
 **CARLOS EDUARDO DE FARIAS SILVA**
Data: 03/10/2024 17:07:11-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Prof. Dr. Carlos Eduardo de Farias Silva (PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **CARMEM LUCIA DE PAIVA E SILVA ZANTA**
Data: 02/10/2024 19:37:53-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta (PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **JOAO INACIO SOLETTI**
Data: 07/10/2024 18:54:51-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **CLAUDIO DARIVA**
Data: 02/10/2024 16:55:39-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Prof. Dr. Claudio Dariva (Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, que está comigo em todos os momentos.

Agradeço também a minha família, especialmente ao meu marido pelo apoio nos momentos difíceis, compreensão nos momentos de ausência e pelas orações.

Aos membros do LASSOP, que me acolheram e sempre me ajudaram nos momentos que precisei.

Aos meus orientadores, Prof.^a Sandra e Dr. Mozart pelos ensinamentos, paciência e respeito.

Ao LSCat, TECNANO, Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais e ao LaBEn pela colaboração em análises realizadas.

RESUMO

O resíduo lignocelulósico é obtido a partir da produção de etanol de segunda geração (2G). Esse material é rico em lignina e sua maior aplicação é na produção de energia a partir de sua queima nas caldeiras. Neste trabalho foi realizada a pirólise, a ativação do biocarvão e a pirólise catalítica deste resíduo, para obtenção do biocarvão visando a sua aplicação no processo de adsorção do corante azul de metileno e do hormônio 17 β -estradiol. Para isso foi realizado o preparo da biomassa e a sua caracterização a partir da análise imediata, análise termogravimétrica (TGA) da biomassa e biomassa impregnada com o catalisador K₂CO₃ (3:1). Os biocarvões produzidos foram caracterizados a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV), pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}), isoterma de adsorção/dessorção de N₂ pelo método BET, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX). Por fim, foi realizado o estudo de adsorção em batelada com o biocarvão, biocarvão ativado e biocarvão catalítico analisando os parâmetros cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos. A pirólise catalítica apresentou um rendimento superior em produto sólido que a pirólise convencional. As técnicas de caracterização mostraram que tanto a pirólise catalítica quanto a ativação do biocarvão resultaram na desobstrução dos poros no biocarvão, resultando em um adsorvente com maior área superficial e volume de poros (261, 736 e 600 m²/g para o biocarvão, biocarvão ativado e biocarvão catalítico respectivamente). Os biocarvões apresentaram comportamento segundo o modelo de pseudo-segunda ordem, com percentuais de remoção do azul de metileno semelhantes para o biocarvão ativado e o biocarvão catalítico (85,8 – 99,1 % e 95,7 – 99,3 % para o biocarvão ativado e biocarvão catalítico respectivamente), enquanto na remoção do 17 β -estradiol, o biocarvão ativado apresentou percentuais de remoção significativamente superiores aos do biocarvão catalítico (73,9 – 76,7 % e 37,6 – 65,3). O modelo de Sips foi mais adequado aos dados de adsorção do 17 β -estradiol para todos os biocarvões, enquanto para o corante azul de metileno, os modelos foram o de Freundlich para o biocarvão e o biocarvão ativado, e Langmuir para o biocarvão catalítico. O processo foi viável e espontâneo em todos os casos, sendo endotérmico e acompanhado de aumento de entropia, exceto na adsorção do 17 β -estradiol pelo biocarvão catalítico. Concluiu-se que a ativação e a pirólise catalítica aumentaram o potencial adsorptivo do biocarvão, e que, para alguns adsorvatos, o biocarvão catalítico apresenta resultados semelhantes aos do biocarvão ativado, o que é favorável, considerando a redução no número de etapas necessárias para o preparo do biocarvão catalítico e consequentemente uma redução nos custos do processo.

Palavras-chave: Biomassa residual; processo termoquímico; azul de metileno; 17 β -estradiol; capacidade adsorptiva.

ABSTRACT

Lignocellulosic waste is obtained from the production of second-generation ethanol (2G). This material is rich in lignin, and its main application is in energy production through combustion in boilers. In this study, pyrolysis, biochar activation, and catalytic pyrolysis of this residue were conducted to obtain biochar for its application in the adsorption process of methylene blue dye and the hormone 17 β -stradiol. The preparation of the biomass and its characterization were performed using proximate analysis, thermogravimetric analysis (TGA) of the biomass and biomass impregnated with the K₂CO₃ catalyst (3:1). The produced biochars were characterized using scanning electron microscopy (SEM), pH at the point of zero charge (pH_{zpc}), N₂ adsorption/desorption isotherms using the BET method, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDX). Finally, batch adsorption studies were conducted with biochar, activated biochar, and catalytic biochar, analyzing the kinetic, isotherm, and thermodynamic parameters. Catalytic pyrolysis showed a higher yield of solid product compared to conventional pyrolysis. The characterization techniques indicated that both catalytic pyrolysis and biochar activation resulted in pore opening in the biochar, leading to an adsorbent with greater surface area and pore volume (261, 736, and 600 m²/g for biochar, activated biochar, and catalytic biochar, respectively). The biochars exhibited behavior according to the pseudo-second-order model, with similar percentages of methylene blue removal for activated biochar and catalytic biochar (85.8 – 99.1% and 95.7 – 99.3% for activated and catalytic biochar, respectively). In the removal of 17 β -stradiol, activated biochar showed significantly higher removal percentages than catalytic biochar (73.9 – 76.7% and 37.6 – 65.3%). The Sips model was most suitable for the adsorption data of 17 β -estradiol for all biochars, while for methylene blue dye, the Freundlich model was applicable to biochar and activated biochar, and the Langmuir model for catalytic biochar. The process was feasible and spontaneous in all cases, being endothermic and accompanied by an increase in entropy, except for the adsorption of 17 β -stradiol by catalytic biochar. It was concluded that activation and catalytic pyrolysis increased the adsorptive potential of biochar, and that, for some adsorbates, catalytic biochar shows results similar to those of activated biochar, which is advantageous considering the reduction in the number of steps required for preparing catalytic biochar and consequently a reduction in process costs.

Keywords: Residual biomass; thermochemical process; methylene blue; 17 β -stradiol; adsorptive capacity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de documentos sobre pirólise de resíduo lignocelulósico por ano.	19
Figura 2 - Distribuição de documentos por território.	20
Figura 3 - Distribuição de documentos por área de pesquisa.	20
Figura 4 - Comparação entre a evolução temporal da distribuição de documentos sobre Adsorção e biocarvão, biocarvão ativado e biocarvão catalítico.	21
Figura 5 - Distribuição de documentos sobre biocarvão e adsorção por território.	22
Figura 6 - Distribuição de documentos sobre biocarvão ativado e adsorção por território.	22
Figura 7 - Distribuição de documentos sobre biocarvão catalítico e adsorção por território.	23
Figura 8 - Distribuição de documentos sobre biocarvão e adsorção por área.	24
Figura 9 - Distribuição de documentos sobre biocarvão ativado e adsorção por área. .	24
Figura 10 - Distribuição de documentos sobre biocarvão catalítico e adsorção por área.	25
Figura 11 - Esboço da parede celular da biomassa.	28
Figura 12 - Estrutura da Celulose	30
Figura 13 - Estrutura da Hemicelulose	30
Figura 14 - Estrutura da Lignina	31
Figura 15 - Esquema geral de um analisador termogravimétrico.	44
Figura 16 - Classificação das isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.	46
Figura 17 - Fórmula Estrutural do corante azul de metileno.	51
Figura 18 - Fórmula estrutural do hormônio 17-β estradiol.	54
Figura 19 - Etapas da adsorção.	56
Figura 20 - Tipos de curva de isotermas de adsorção.	61
Figura 21 - Diagrama do pré-tratamento do RLC.	65
Figura 22 - Desenho esquemático da unidade de pirólise.	69
Figura 23 - Esquema para obtenção do biocarvão, biocarvão ativado e biocarvão catalítico.	69
Figura 24 - Análise Termogravimétrica e derivada do RLC e RLC impregnado com K ₂ CO ₃	77
Figura 25 - Variação do pH para B, BA e BC.	81

Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura referente à B, BA e BC para 5, 10 e 20 μm respectivamente.....	82
Figura 27 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para B, BA e BC.....	83
Figura 28 - FTIR de B, BA e BC.	84
Figura 29 - Cinética de adsorção do corante AM e do hormônio $17\beta\text{-S}$ para B, BA e BC utilizando os modelos PPO e PSO.....	86
Figura 30 - Isotermas de adsorção do corante AM e do hormônio $17\beta\text{-S}$ em 30, 40 e 50 $^{\circ}\text{C}$ para B, BA e BC utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.	90
Figura 31 - Curva de calibração para o azul de metileno.	121
Figura 32 - Curva de calibração para $17\beta\text{-S}$	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número de documentos e patentes no SCOPUS e Espacenet.	18
Tabela 2 - Composição Química de biomassa lignocelulósica.	29
Tabela 3 - Tipos de pirólise e seus parâmetros operacionais.....	34
Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do corante azul de metileno.	52
Tabela 5 - Comparativo entre fissisorção e quimissorção.	55
Tabela 6 - Análise Imediata do RLC.	76
Tabela 7 - Rendimento dos produtos da pirólise, ativação do biocarvão e pirólise catalítica.....	78
Tabela 8 - Análise de EDX para o RLC, B, BA e BC.....	79
Tabela 9 - Propriedades superficiais de B, BA e BC.....	83
Tabela 10 - Resumo das bandas encontradas em B, BA e BC.	85
Tabela 11 - Quantidade adsorvida (qt) e porcentagem de remoção (R%) para os biocarvões B, BA e BC na adsorção do corante AM e do hormônio 17 β -S.	87
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos dos modelos PPO e PSO para os biocarvões B, BA e BC na adsorção do corante AM e do hormônio 17 β -S.....	89
Tabela 13 - Parâmetros obtidos a partir das isothermas de adsorção para os modelos mais adequados aos dados experimentais utilizando o corante AM e o hormônio 17 β -S com B, BA e BC.....	92
Tabela 14 - Parâmetros termodinâmicos na adsorção do corante AM e hormônio 17 β -S para B, BA e BC.....	93
Tabela 15 - Correlação entre a absorbância e a concentração do azul de metileno em (mg.L ⁻¹).....	121
Tabela 16 - Correlação entre a absorbância e a concentração do 17 β -S em (mg.L ⁻¹).	122
Tabela 17 - Parâmetros obtidos a partir das isothermas de adsorção do corante AM para B utilizando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.	123
Tabela 18 - Parâmetros obtidos a partir das isothermas de adsorção do corante AM para BA utilizando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.	124
Tabela 19 - Parâmetros obtidos a partir das isothermas de adsorção do corante AM para BC utilizando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.	125

Tabela 20 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do hormônio 17 β -S para B utilizando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.	126
Tabela 21 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do hormônio 17 β -S para BA utilizando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.	127
Tabela 22 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do hormônio 17 β -S para BC utilizando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

2G	Segunda geração
17β-S	17 β -estradiol
Å	Angstrom
AIC	Menor índice de Akaike
Al	Alumínio
AM	Azul de metileno
ARE	Erro médio relativo
B	Biocarvão
BA	Biocarvão ativado
BC	Biocarvão catalítico
BET	Isotermas de adsorção de N_2
Ca	Cálcio
CH₄	Metano
C₆H₆	Benzeno
CO	Monóxido de carbono
CO₂	Dióxido de carbono
DEs	Desreguladores endócrinos
D_P	Diâmetro de poro
DRX	Difração de raios - X
DTG	Curva termogravimétrica diferencial
E2	17- β estradiol
EDX	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
EMI	Aquecimento por indução magnética
FTIR	Espectroscopia com Transformada de Fourier
H₂	Gás hidrogênio
H₂O	Água
H₃PO₄	Ácido Fosfórico
Hz	Hertz
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
K	Potássio
KBr	Brometo de Potássio

KCl	Cloreto de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
K₂CO₃	Carbonato de potássio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Na	Sódio
O₂	Gás oxigênio
PEs	Poluentes Emergentes
pH_{pcz}	pH no ponto de carga zero
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PPO	Modelo de pseudo-primeira ordem
PSO	Modelo de pseudo-segunda ordem
RLC	Resíduo lignocelulósico
S_{BET}	Área superficial específica
S_{EXT}	Área superficial externa
TGA	Análise Termogravimétrica
V_p	Volume de poros
θ	Ângulo de espalhamento do feixe difratado
λ	Comprimento de onda da radiação eletromagnética
ΔG°	Energia livre de Gibbs padrão
ΔH°	Variação de entalpia padrão
ΔS°	Variação de entropia padrão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. Objetivo Geral	17
2.2. Objetivos Específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS	18
3.1. Revisão Patentária	18
3.2. Biomassa	26
3.2.1. <i>Biomassa Lignocelulósica</i>	27
3.3. Resíduos Agroindustriais	32
3.4. Pirólise.....	33
3.5. Pirólise Catalítica	36
3.6. Produtos da Pirólise.....	37
3.6.1. <i>Biogás</i>	38
3.6.2. <i>Bio-óleo</i>	38
3.6.3. <i>Biocarvão</i>	39
3.7. Ativação do Biocarvão	42
3.8. Caracterização dos Produtos	43
3.8.1. <i>Termogravimetria</i>	44
3.8.2. <i>Análise de Área Superficial Específica</i>	45
3.8.3. <i>Espectroscopia com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	47
3.8.4. <i>Análise Imediata</i>	47
3.8.5. <i>pH no Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})</i>	48
3.8.6. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	49
3.8.7. <i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)</i>	50
3.9. Poluentes Emergentes	50
3.9.1. <i>Corantes</i>	51
3.9.2. <i>Hormônios</i>	53
3.10. Adsorção.....	54
3.10.1. <i>Cinética de Adsorção</i>	58
3.10.2. <i>Isotermas de Adsorção</i>	60
3.10.3. <i>Termodinâmica de Adsorção</i>	63

4. METODOLOGIA	65
4.1. Reagentes	65
4.2. Biomassa	65
4.2.1. <i>Pré-tratamento do RLC</i>	65
4.2.2. <i>Caracterização do RLC</i>	66
4.3. Pirólise.....	68
4.3.1. <i>Produção dos biocarvões</i>	68
4.4. Caracterização dos Biocarvões.....	71
4.4.1. <i>Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)</i> 71	
4.4.2. <i>pH no Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})</i>	71
4.4.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	71
4.4.4. <i>Adsorção/Dessorção de N₂ pelo Método BET</i>	72
4.4.5. <i>Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	72
4.5. Estudo de Adsorção.....	72
4.5.1. <i>Cinética de Adsorção</i>	72
4.5.2. <i>Isoterma de Adsorção</i>	73
4.5.3. <i>Estudo Termodinâmico</i>	74
4.5.4. <i>Avaliação estatística dos ajustes dos modelos</i>	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
5.1. Caracterização do RLC	76
5.2. Pirólise.....	77
5.3. Caracterização dos Biocarvões.....	78
5.3.1. <i>Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)</i> 78	
5.3.2. <i>pH no Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})</i>	80
5.3.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	81
5.3.4. <i>Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂ pelo Método BET</i>	83
5.3.5. <i>Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	84
5.4. Cinética de Adsorção	85
5.5. Isoterma de Adsorção.....	89
5.6. Parâmetros Termodinâmicos.....	92
6. CONCLUSÕES.....	95
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	96

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
----------------------------------	----

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia empregada nas usinas sucroalcooleiras, caracterizada como tecnologia de primeira geração, se concentra primordialmente na utilização dos açúcares presentes no caldo da cana-de-açúcar para a produção de açúcar e álcool, resultando na palha e no bagaço como resíduos. Esses subprodutos podem ser aproveitados pela indústria do etanol de segunda geração (2G) para a produção de etanol, gerando também o resíduo lignocelulósico (SANDES *et al.*, 2021).

Apenas duas empresas operam no país na produção de etanol 2G: a Raízen, localizada em São Paulo, fundada em 2010 pela Royal Dutch Shell (RAÍZEN, 2010); e a GranBio, criada em 2011, controlada pela GranInvestimentos S.A. e instalada no município alagoano de São Miguel dos Campos (GRANBIO, 2011). A rota de produção destas indústrias envolve um procedimento adicional de hidrólise enzimática para tornar os açúcares da biomassa acessíveis, em que estes são obtidos através de fontes de celulose e hemicelulose, que estão envolvidas pela lignina (BEZERRA, 2019).

O etanol 2G produzido já possui um mercado certo e bem definido, enquanto o resíduo lignocelulósico é utilizado principalmente para geração de energia nas caldeiras. Este projeto proporcionou o estudo e, conseqüentemente, o desenvolvimento de novos produtos que possibilite aumentar a competitividade da empresa, agregando valor à toda cadeia de produtos da indústria de álcool 2G e diminuindo a quantidade de resíduos descartados.

Uma das formas de agregar valor a esta biomassa é a partir do processo de pirólise, que consiste no processo de aquecimento de biomassa sob alta temperatura (300 a 900 °C) e na ausência do gás oxigênio (SHAN *et al.*, 2020). Essa operação tem sido amplamente utilizada na indústria, pois apresenta inúmeras vantagens de operação, entre elas estão o fato de apresentar uma alta velocidade de reação; necessitar de pequenas instalações; redução de emissões de gases poluentes; possibilidade de proporcionar a imobilização de metais pesados, apresenta uma simplicidade no controle do processo (XUE *et al.*, 2021) e adicionalmente, seus produtos podem ser utilizados na produção de biocombustíveis (PAPARI; HAWBOLDT, 2015).

Durante a pirólise, a biomassa passa por uma série de reações para produzir produtos sólidos, líquidos e gasosos, chamados biocarvão, bio-óleo, e gás de síntese, respectivamente (GOLLAKOTA *et al.*, 2016). Esses produtos possuem um alto valor agregado. Enquanto o bio-óleo possui aplicações para as indústrias farmacêutica, química e de combustível, o biocarvão apresenta elevado potencial energético e propriedades que permitem seu uso no

enriquecimento do solo e também como um adsorvente, pois este é um sólido poroso com alta área superficial e rico em carbono e outros grupos funcionais (GWENZI *et al.*, 2021). O potencial adsorptivo do bicoarvão pode ser aumentado a partir de técnicas como a ativação (DING, LIU, 2020) e também da pirólise catalítica (CHRISTOPHER *et al.*, 2023).

A etapa de ativação pode ser física ou química, dependendo das reações que ocorrem durante o processo (SUN *et al.*, 2024). A ativação física é conduzida em temperaturas relativamente elevadas (700 - 900 °C) e em uma atmosfera oxidante (SUN *et al.*, 2024). Por outro lado, a ativação química compreende duas etapas distintas. Na primeira etapa, o biocarvão é impregnado com uma solução aquosa do agente de ativação química ou misturado a ele no estado seco. Na segunda etapa, a mistura é aquecida até atingir uma temperatura específica, na qual ocorrem a oxidação e a desidratação da mistura (DING, LIU, 2020).

A pirólise catalítica surge como uma forma de superar a etapa de ativação, e ocorre a partir da adição de um catalisador adequado incorporado à biomassa no processo de pirólise (YANG *et al.*, 2024), que pode acontecer *in situ* ou *ex situ*. A pirólise catalítica *ex situ* não é aplicável a todos os catalisadores e ocorre com contato externo entre matéria-prima e catalisador; enquanto na *in situ* a matéria-prima é previamente impregnada com o catalisador para então ser realizada a pirólise (RAFIANE, CULSUM, KADJA, 2024), reduzindo assim uma etapa de preparo em relação à ativação química do biocarvão, o que diminui os custos e o tempo de processo.

Considerando a utilização do resíduo lignocelulósico proveniente das indústrias de segunda geração de produção alcooleira, o presente estudo teve como objetivo valorizar esse resíduo, produzindo biocarvão por meio da pirólise, biocarvão catalítico por pirólise catalítica e biocarvão ativado pelo processo de ativação química. Esses materiais foram aplicados na adsorção em batelada do hormônio 17 β -estradiol e do corante azul de metileno, os quais são considerados poluentes emergentes no ambiente.

2. OBJETIVOS

2.1.Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi valorizar o resíduo lignocelulósico industrial a partir da produção de biocarvão catalítico, biocarvão e biocarvão ativado para adsorção de poluentes emergentes.

2.2.Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa foram:

- Produzir o biocarvão catalítico a partir da pirólise catalítica do resíduo lignocelulósico;
- Produzir o biocarvão a partir da pirólise do resíduo lignocelulósico;
- Realizar a ativação do biocarvão;
- Comparar as propriedades dos biocarvões produzidos a partir das três rotas;
- Comparar o potencial de adsorção dos biocarvões produzidos a partir das três rotas na adsorção do corante azul de metileno e do hormônio 17β -estradiol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Nesta seção serão abordados o Estado da Arte sobre os temas relacionados com a presente pesquisa a partir de uma revisão documentária e patentária. Também serão apresentados os fundamentos teóricos em que esta pesquisa foi baseada.

3.1. Revisão Patentária

A análise do estado da arte para um tema específico é conduzida com base em dados tecnológicos obtidos por meio da investigação de patentes e publicações científicas (RODRIGUES, BRAGHINI JUNIOR, 2019). A Tabela 1 apresenta os resultados da exploração de diversas palavras-chave relacionadas ao estudo em questão, utilizando as ferramentas SCOPUS e Espacenet.

Tabela 1 - Número de documentos e patentes no SCOPUS e Espacenet.

Título	Documentos	Patente Scopus	Patentes Espacenet
"Pyrolysis"	610.376	254.530	304.380
"Catalytic Pyrolysis"	30.458	1.890	5.503
"Activated biochar"	10.594	90	451
Pyrolysis AND ("lignocellulosic residue" OR "lignocellulosic waste")	7.346	359	195
"Adsorption"	2.078.294	1.078.022	2.368.196
"Adsorption" AND "biochar"	114.643	1.329	13.516
"Adsorption" AND ("activated Biochar" OR "activated char")	10.141	368	823
Adsorption AND ("catalytic biochar" OR "catalytic char")	43	16	20

Fonte: Autora, 2024.

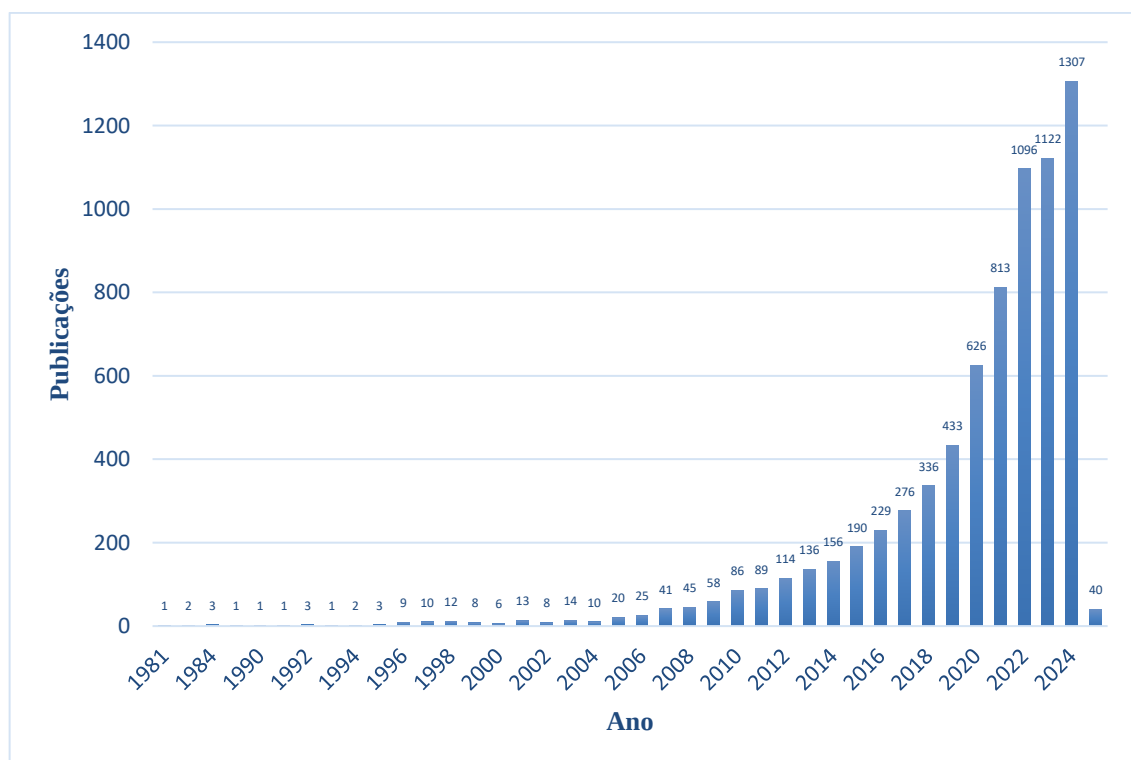
A análise dos dados apresentados na Tabela 1 revelou que o termo "Adsorption" se destaca como um campo amplamente investigado, evidenciado pelo elevado número de documentos e patentes associadas. No entanto, a combinação deste termo com outras palavras-chave resultou em uma diminuição no número de publicações, com destaque para o termo Adsorption AND ("catalytic biochar" OR "catalytic char").

A partir da análise dos dados relativos ao número de documentos e patentes associados às palavras-chave investigadas, verifica-se que cerca de 1% dos documentos sobre "Pyrolysis" referem-se ao termo "Pyrolysis AND ('lignocellulosic residue' OR 'lignocellulosic waste')". Esse número relativamente baixo de documentos e patentes indica que a pesquisa atual nesse

domínio é inovadora e original, explorando áreas ainda pouco abordadas e proporcionando contribuições significativas para o avanço do conhecimento no campo da pirólise de resíduos lignocelulósicos.

A Figura 1 apresenta a evolução temporal do número de documentos sobre a pirólise de resíduos lignocelulósicos, com base nos dados obtidos na SCOPUS. O primeiro estudo identificado sobre o tema foi publicado em 1981. A partir dos anos 2000, observa-se um aumento gradual no número de publicações, com uma expansão mais acentuada a partir de 2005, refletindo um maior reconhecimento e desenvolvimento do campo, com o número de publicações passando de 6 em 2000 para 20 em 2005. A partir de 2010, nota-se um crescimento acelerado no número de trabalhos publicados, com um aumento superior a 600% na última década, alcançando 1.307 publicações em 2024. Até o momento, 40 publicações estão previstas para o ano de 2025.

Figura 1 - Distribuição de documentos sobre pirólise de resíduo lignocelulósico por ano.

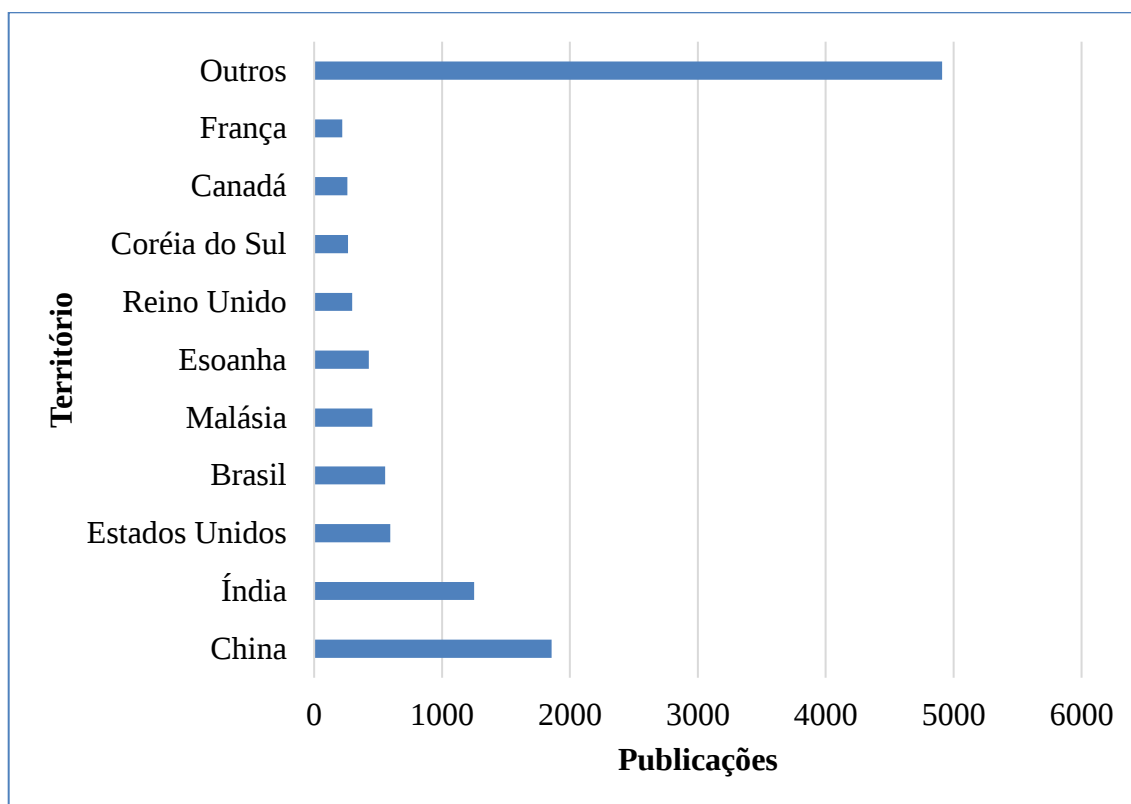


Fonte: Autora, 2024.

Nas Figuras 2 e 3, são apresentados, respectivamente, os gráficos referentes ao número de documentos por território e ao número de documentos por área de estudo. A análise dos dados revela que a China é o país com o maior número de publicações sobre o tema, e que o Brasil ocupa a quarta posição. Além disso, a área Ciência Ambiental é identificada como a

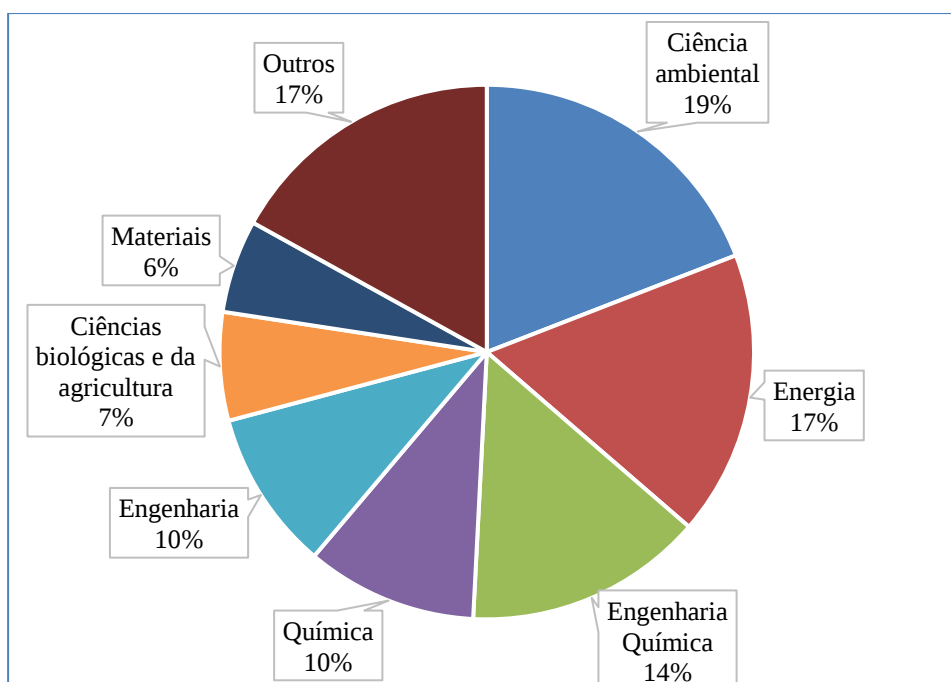
principal responsável pelo avanço da pesquisa neste campo, enquanto a Engenharia Química se encontra na terceira posição.

Figura 2 - Distribuição de documentos por território.



Fonte: Autora, 2024.

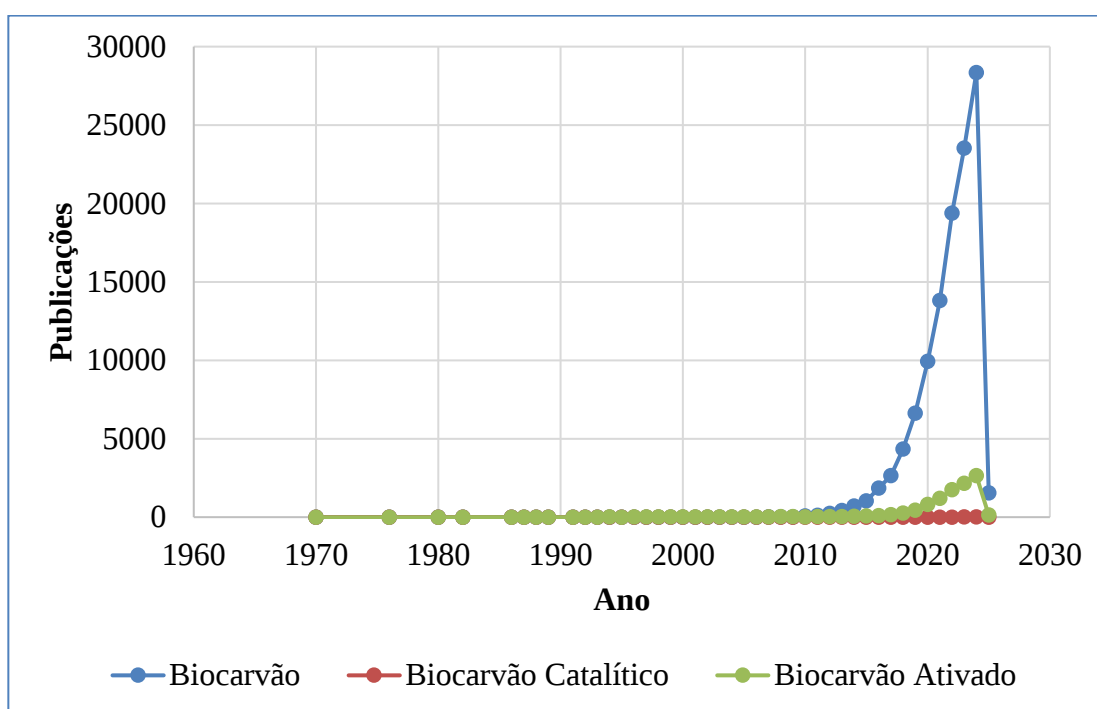
Figura 3 - Distribuição de documentos por área de pesquisa.



Fonte: Autora, 2024.

A Figura 4 apresenta a evolução temporal do número de documentos por ano para os temas "Biocarvão e Adsorção", "Biocarvão Ativado e Adsorção" e "Biocarvão Catalítico e Adsorção", com base nos dados obtidos na plataforma SCOPUS. Os resultados indicam um aumento significativo no número de publicações a partir de 2010, com destaque para os estudos relacionados à adsorção utilizando biocarvão como adsorvente. O ano de 2024 registrou o maior número de publicações anuais para os três temas analisados.

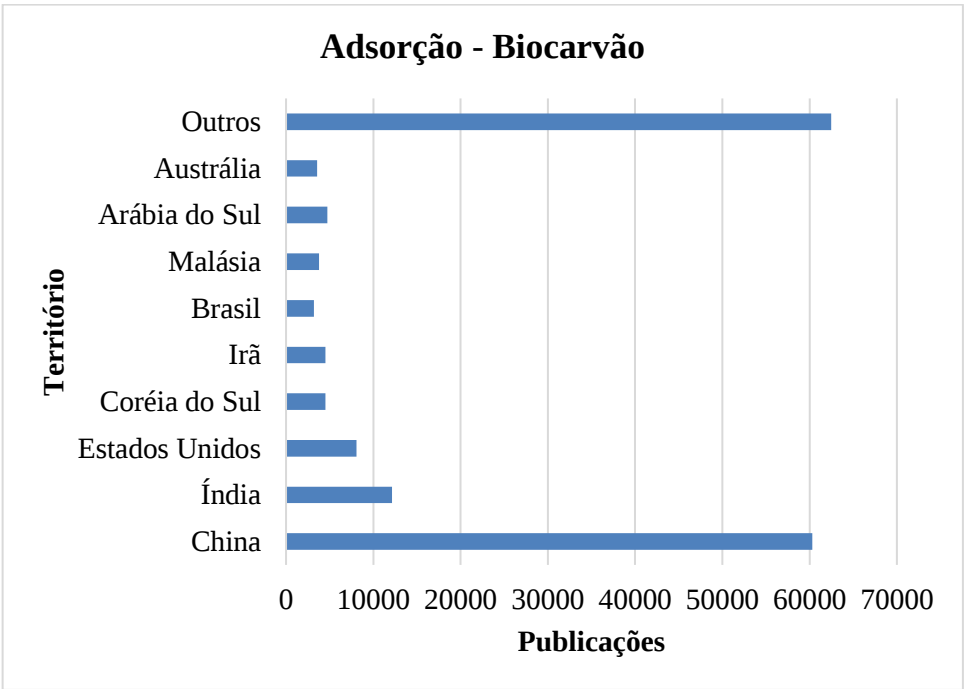
Figura 4 - Comparação entre a evolução temporal da distribuição de documentos sobre Adsorção e biocarvão, biocarvão ativado e biocarvão catalítico.



Fonte: Autora, 2024.

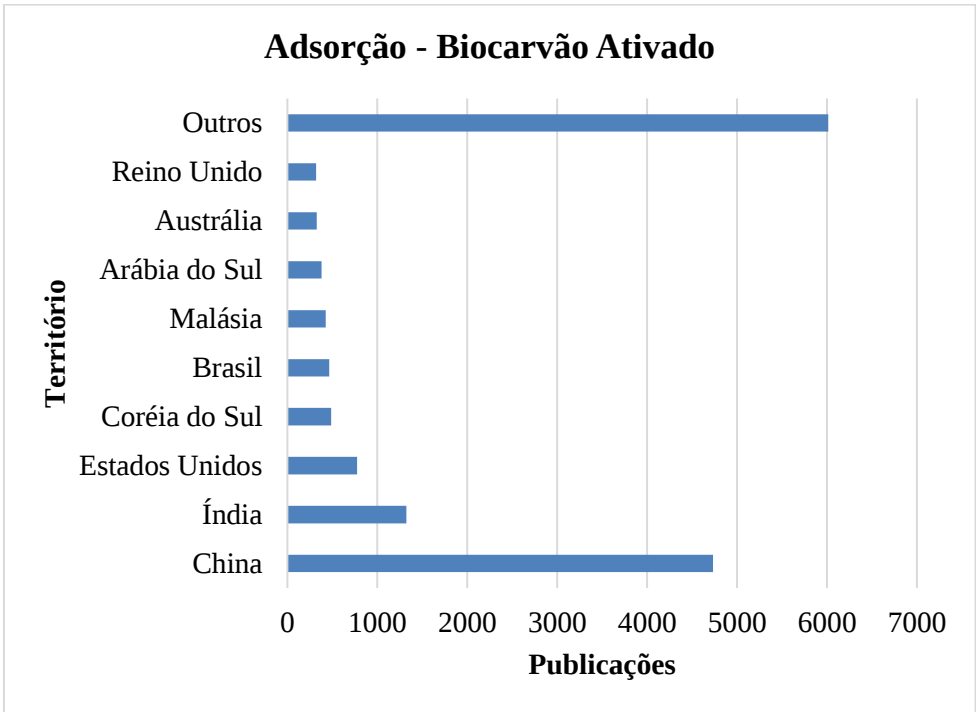
Nas Figuras 5, 6 e 7, são apresentados os países com o maior número de publicações sobre a combinação entre tipos de biocarvão e adsorção. Observa-se que a China ocupa a posição de liderança em termos de produção de documentos científicos para os três tipos de biocarvão investigados, o que reflete seu crescimento econômico e significativo investimento em tecnologia e pesquisa. O Brasil figura entre os principais países em termos de publicações para os 3 tipos de biocarvão, ocupando a 6ª colocação para os estudos de adsorção utilizando biocarvão, a 5ª colocação para os estudos com o biocarvão ativado e o 9º lugar para o biocarvão catalítico. Esse dado sugere que o campo de pesquisa relacionado ao biocarvão catalítico ainda não é amplamente explorado no Brasil.

Figura 5 - Distribuição de documentos sobre biocarvão e adsorção por território.



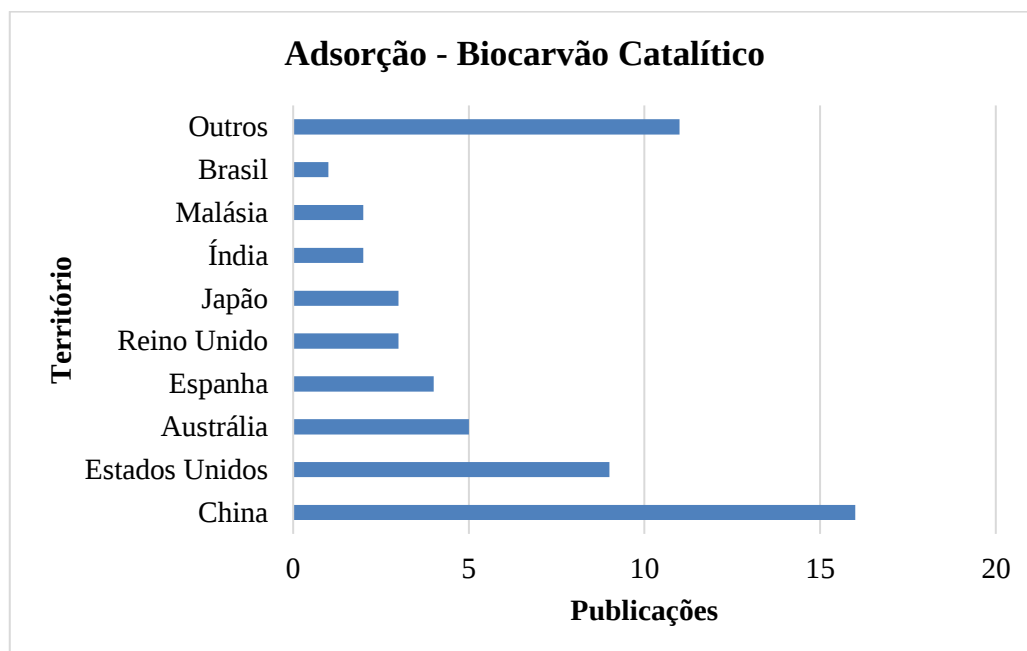
Fonte: Autora, 2024.

Figura 6 - Distribuição de documentos sobre biocarvão ativado e adsorção por território.



Fonte: Autora, 2024.

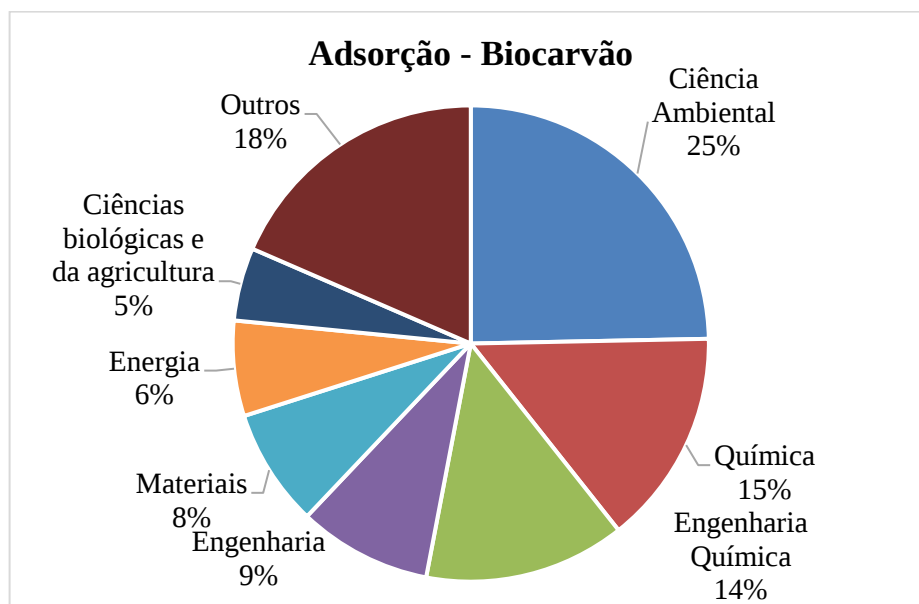
Figura 7 - Distribuição de documentos sobre biocarvão catalítico e adsorção por território.



Fonte: Autora, 2024.

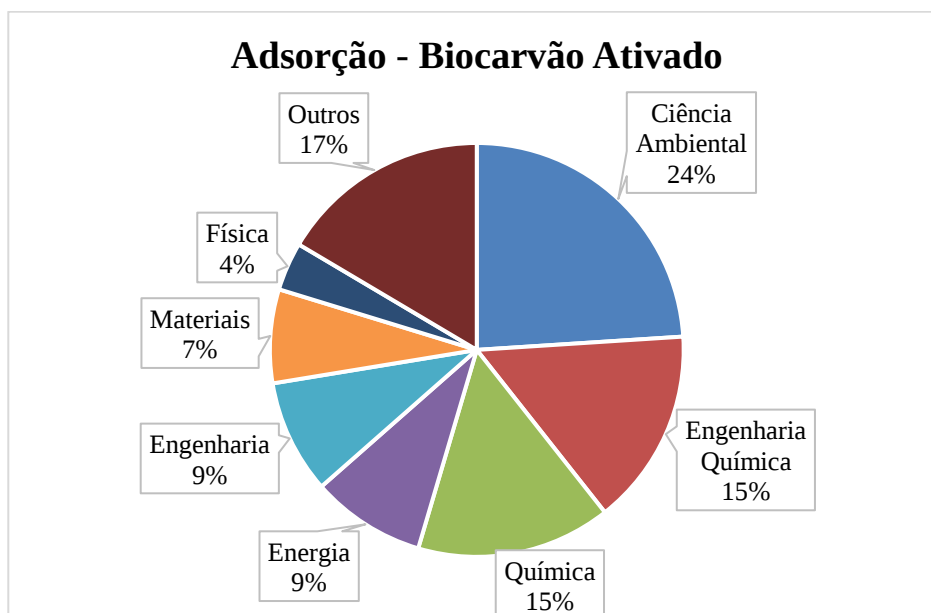
De acordo com as Figuras 8, 9 e 10, que ilustram as áreas temáticas predominantes na publicação sobre a combinação de tipos de biocarvão e adsorção, a Engenharia Química destaca-se como a principal área de pesquisa no campo da adsorção utilizando biocarvão catalítico. Em contrapartida, para os temas relacionados ao biocarvão e ao biocarvão ativado, a Engenharia Química ocupa a 3ª e a 2ª posição respectivamente, sendo superada pela área de Ciência Ambiental. Esta última disciplina foca predominantemente no tratamento de águas contaminadas, refletindo sua liderança nas publicações sobre essas formas de biocarvão.

Figura 8 - Distribuição de documentos sobre biocarvão e adsorção por área.



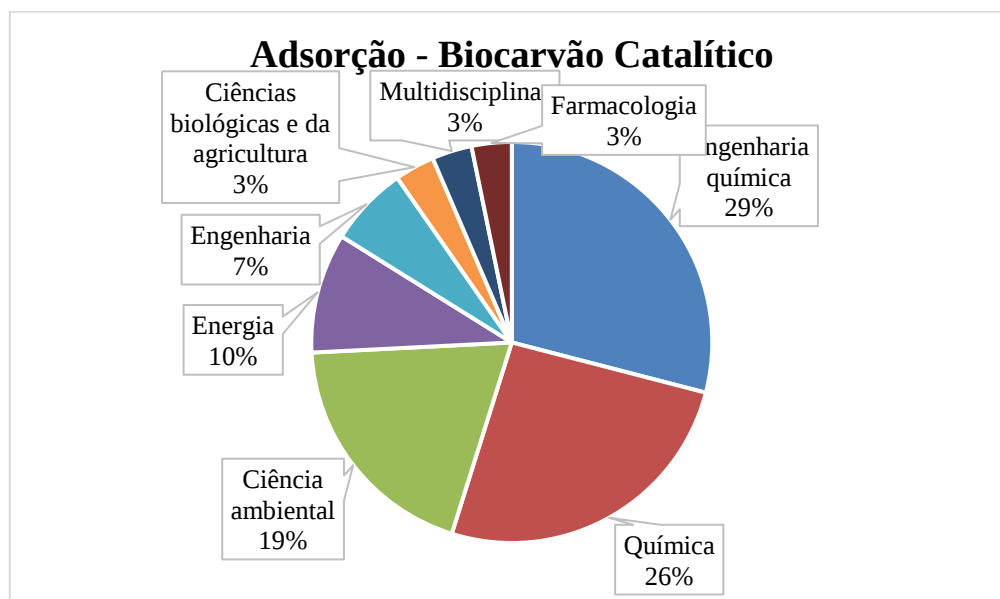
Fonte: Autora, 2024.

Figura 9 - Distribuição de documentos sobre biocarvão ativado e adsorção por área.



Fonte: Autora, 2024.

Figura 10 - Distribuição de documentos sobre biocarvão catalítico e adsorção por área.



Fonte: Autora, 2024.

Na patente registrada por Victor Cruz e Zica Pedro (2024), foi desenvolvido um sistema para a produção contínua de biocarvão, com propriedades adequadas para aplicação na indústria metalúrgica e em processos destinados à substituição de fontes de energia fóssil por energia renovável. Adicionalmente, foi proposto um método para o reaproveitamento energético dos gases de pirólise, com parte do biogás sendo redirecionado para manter o processo de pirólise, enquanto o restante é utilizado em sistemas de cogeração ou para a geração de energia térmica.

Na patente depositada por González Egido e Sérgio David (2023), foi desenvolvido um sistema para pirólise a vácuo, com o intuito de converter materiais poliméricos naturais ou sintéticos em carvões funcionais, além de gerar uma fração aquosa, uma fração orgânica pesada e uma fração orgânica leve.

Na patente desenvolvida por Undabeytia e colaboradores (2024), foi criado um método para o preparo de biocarvão ativado para remoção de poluentes orgânicos emergentes por meio de processos de adsorção e filtração. O biocarvão ativado foi preparado a partir da pirólise de uma mistura de resíduos de arroz e biomassa de madeira de pinho e ativação física do biocarvão.

Meng e colaboradores (2024) desenvolveram em sua patente um método de preparação de biocarvão mesoporoso a partir de palha de biomassa lignocelulósica a partir de um processo de várias etapas, que incluem o preparo da biomassa, pré-tratamento a partir de uma reação hidrotermal e por fim a pirólise do material.

Gao e colaboradores (2024) criaram um dispositivo para a produção de biocarvão moldado *in situ* com elevada área específica. Nesse equipamento, é inserida a biomassa triturada e o catalisador, onde irá acontecer a prensagem e a pirólise desse material de forma concomitante, diminuindo assim o número de etapas e de equipamentos necessários para o preparo do biocarvão catalítico.

3.2.Biomassa

No início do século XIX, Henry Ford sugeriu que a implementação de uma economia de base biológica é uma opção lógica e necessária para o crescimento de qualquer civilização. Essa implementação foi adiada porque o petróleo sempre foi mais barato do que qualquer outra commodity. No entanto, a vantagem competitiva de preço dos combustíveis fósseis durante o século passado desapareceu. Depois de cruzar o pico da produção de petróleo, a diminuição dos recursos fósseis aumentará ainda mais o preço do petróleo e esta situação terá um impacto drástico na relação custo-eficácia e competitividade dos polímeros (ISIKGOR, BECER, 2015).

As crescentes preocupações com essas questões são uma das razões para o crescimento de pesquisas voltadas aos produtos sustentáveis e verdes (DI, *et al.*, 2021). A União Europeia já aprovou leis para a redução de materiais ambientalmente abusivos e começou a empenhar mais esforços para encontrar materiais ecológicos baseados em recursos naturais. A biomassa e materiais derivados de biomassa têm sido apontados como uma das alternativas mais promissoras e sustentáveis de carbono, além de ser o equivalente perfeito ao petróleo para a produção de combustíveis e produtos químicos finos com emissão líquida zero de carbono (GUO *et al.*, 2021). Esses materiais são gerados a partir de CO₂ atmosférico, água e luz solar disponíveis por meio da fotossíntese biológica (ISIKGOR, BECER, 2015).

A biomassa tem se tornado cada vez mais importante como fonte de energia alternativa renovável. Ela pode apresentar diferentes definições a depender da perspectiva analisada. Do ponto de vista energético, biomassa pode ser considerada como “matéria orgânica, especialmente matéria vegetal, que pode ser convertida em combustível e, portanto, considerada uma fonte potencial de energia”. Já se considerada como fonte de energia, pode ser definida como “matéria orgânica que captura a luz solar para converter CO₂ e água, por meio da fotossíntese, em energia química armazenada (carboidratos) para o crescimento.” (DAYTON, FOUST, 2019).

Existem dois grandes tipos de biomassa: a terrestre e a aquática. Apesar de 70% da superfície da Terra ser coberta por água, a quantidade desses tipos de biomassa contida no

mundo é aproximadamente igual (DAYTON, FOUST, 2019). A biomassa aquática é composta por microalgas (fitoplâncton) e macroalgas (algas e outras plantas). Já o tipo terrestre é distinguido como lenhoso (madeiras duras e macias) e herbáceo (gramíneas e culturas agrícolas). A biomassa lenhosa pode ser originada de florestas de regeneração natural e plantação florestal, enquanto a herbácea é caracterizada pela produção anual de safras de campo e dos seus resíduos produzidos (SALAKKAM *et al.*, 2021).

Outro tipo de biomassa utilizada é derivada de processos industriais, resíduos municipais ou operações de limpeza de terras, gerando como produtos finais calor, energia e / ou combustível (líquido, sólido ou gasoso) para uso posterior. Quando utilizados na geração de energia, a biomassa pode ser utilizada na forma de pellets, aparas de madeira e etanol celulósico (NUNES, CAUSER e CIOLKOSZ, 2020).

3.2.1. Biomassa Lignocelulósica

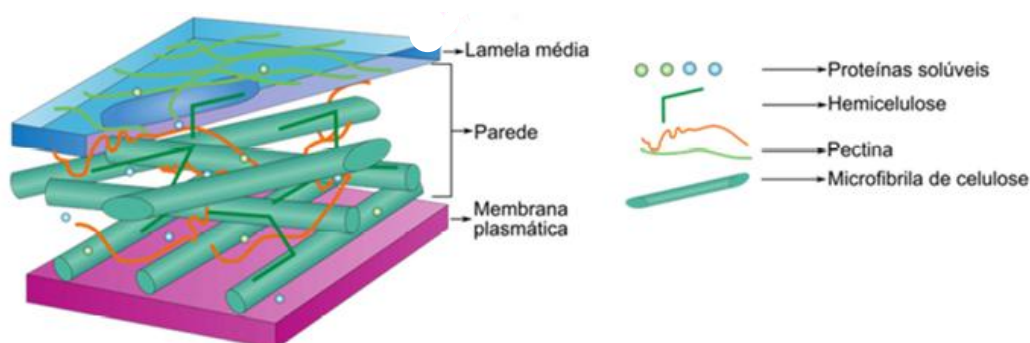
A biomassa lignocelulósica é a mais abundante e bio-renovável neutra em carbono da terra (ZAAFOURI *et al.*, 2016) e sua utilização pode auxiliar na diminuição das emissões de CO₂ e da poluição atmosférica. Esse tipo de material é produzido através do crescimento de uma planta; portanto, amido, açúcar e oleaginosas estão excluídos desse grupo. Muitos estudos têm mostrado que a biomassa lignocelulósica possui um enorme potencial para a produção sustentável de produtos químicos e combustíveis. Portanto, ela é uma alternativa promissora para limitar o petróleo bruto, que pode ser utilizado na produção de biocombustíveis, biomoléculas e biomateriais (ISIKGOR, BECER, 2015).

As matérias-primas lignocelulósicas têm vantagens cruciais em relação a outros suprimentos de biomassa porque são a parte não comestível da planta e, portanto, não interferem nos suprimentos de alimentos. Além disso, os resíduos lignocelulósicos florestais, agrícolas e agroindustriais são acumulados todos os anos em grandes quantidades (ISIKGOR, BECER, 2015), além de apresentarem um baixo custo de produção quando comparadas a outros tipos de matérias-primas. Embora esses materiais sejam abundantes e geralmente de baixo preço (REN *et al.*, 2021), o desafio crucial na conversão da biomassa lignocelulósica é produzir produtos químicos de valor agregado com alta seletividade e rendimentos a um baixo custo.

A célula da biomassa lignocelulósica apresenta parede celular composta por três camadas principais em sua organização estrutural: a camada mais externa à lamela média, que é uma fina camada que mantém as células coesas e o tecido vegetal íntegro; a parede celular primária, que está depositada após a lamela média e apresenta grande importância para o

acúmulo e controle do crescimento celular; e a camada mais interna, que é a parede celular secundária que tem como função fornecer resistência mecânica à parede celular. O esboço da parede celular ad biomassa está apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Esboço da parede celular da biomassa.



Fonte: ALVES (2011).

Quanto à composição química da parede celular, ela é composta principalmente por carboidratos, que estão representados pela celulose e hemicelulose; pela lignina e também por pequenas quantidades de outros componentes como grupos acetil, minerais e substituintes fenólicos. (SANDES *et al.*, 2021). A celulose é o principal componente da biomassa lignocelulósica, correspondendo entre 38 e 50 % em peso nas matérias primas lenhosas e herbáceas; a hemicelulose é o segundo polímero mais abundante, apresentando entre 23 e 32% em peso; já a lignina corresponde a cerca de 15% da matéria (DAYTON, FOUST, 2019). Esse percentual pode variar conforme a espécie vegetal, a idade, fase de crescimento, entre outros fatores (ALVES, R. E.; 2011). Na Tabela 2 pode-se observar a composição química de algumas espécies de biomassa.

Tabela 2 - Composição Química de biomassa lignocelulósica.

Biomassa Lignocelulósica		Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referência
Madeira dura	Álamo	39	21	27	Zamora <i>et al.</i> , 2013
	Carvalho	43,2 ± 0,3	35,4 ± 0,4	21,9 ± 0,7	Yu <i>et al.</i> , 2017
Madeira mole	Pinheiro	45,6 ± 0,1	26,8 ± 0,3	24,0 ± 0,7	Yu <i>et al.</i> , 2017
	Madeira de abeto	47,1 ± 0,4	29,2 ± 0,6	22,3 ± 0,9	Yu <i>et al.</i> , 2017
Resíduos agrícolas	Palha de trigo	39,72-45,25	21,75-27,17	5,60-10,14	Xu <i>et al.</i> , 2022c
	Palha de cevada	36,0-43,0	24,0-33,0	6,3-9,8	Liu <i>et al.</i> , 2017
	Casca de arroz	28,7-35,6	12,0-29,3	15,4-20,0	Serna <i>et al.</i> , 2016
	Bagaço de cana	27,0-54,0	17,0-26,0	18,0-27,0	Boschiero <i>et al.</i> , 2023
	Fibra de coco	32,8	42,8	22,1	Subhedar <i>et al.</i> , 2018
	Palha de milho	32,7	20,9	25,4	Gong <i>et al.</i> , 2019
	Bagaço de azeitona	19,0 ± 3	22,0 ± 3	40,0 ± 3	Álvarez <i>et al.</i> , 2018
	Casca de amendoim	37,0	18,7	28,0	Subhedar <i>et al.</i> , 2018
Gramíneas	Gramma	25,0-40,0	25,0-50,0	10,0-30,0	Zamora <i>et al.</i> , 2013

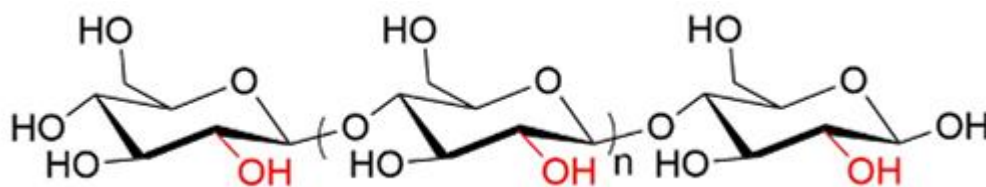
Fonte: HOANG *et al* (2021).

Celulose

A celulose é o principal componente da biomassa lignocelulósica e sua estrutura encontra-se representada na Figura 12. Ela é um polissacarídeo de cadeia longa, que apresenta alto peso molecular e é insolúvel em água (BRETT, 2000). Ao contrário da glicose em outros polímeros de glucana, a unidade de repetição da cadeia de celulose é o dissacarídeo celobiose. Sua estrutura consiste em extensas redes de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, que unem fortemente as unidades de glicose, estando presente na sua forma

amorfa e cristalina. Uma vez que cerca de metade do carbono orgânico da biosfera está presente na forma de celulose, a conversão da celulose em combustíveis e produtos químicos valiosos é de suma importância (ISIKGOR, BECER, 2015).

Figura 12 - Estrutura da Celulose

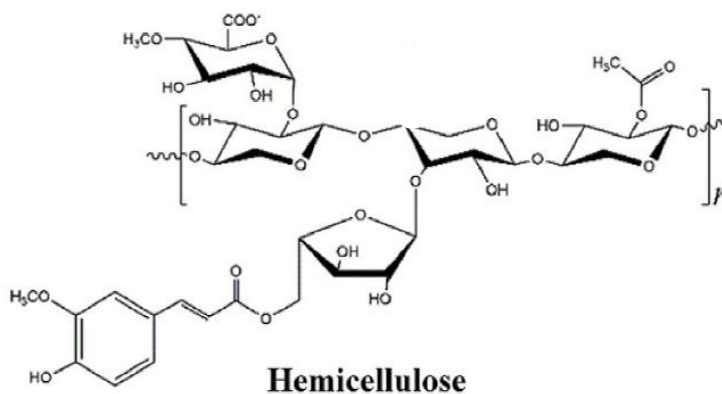


Fonte: TONG *et al* (2024) adaptado.

Hemicelulose

A hemicelulose é o segundo polímero mais abundante nas biomassas. Na Figura 13, pode-se observar a estrutura deste polímero. Ao contrário da celulose, a hemicelulose tem uma estrutura aleatória e amorfa, que é composta por vários heteropolímeros e polímeros, incluindo xilano, galactomanano, glucuronoxilano, arabinoxilano, glucomanano e xiloglucano (DI *et al.*, 2021). As hemiceluloses também diferem na composição; as hemiceluloses de madeira dura contêm principalmente xilanos, enquanto as hemiceluloses de madeira macia contêm principalmente glucomananos. Os heteropolímeros da hemicelulose são compostos por diferentes unidades monossacarídicas de 5 e 6 carbonos: pentoses (xilose, arabinose), hexoses (manose, glicose, galactose) e açúcares acetilados. As hemiceluloses estão embutidas nas paredes das células vegetais para formar uma rede complexa de ligações que fornecem resistência estrutural ao ligar as fibras de celulose em microfibrilas e fazer ligações cruzadas com a lignina (ISIKGOR, BECER, 2015).

Figura 13 - Estrutura da Hemicelulose

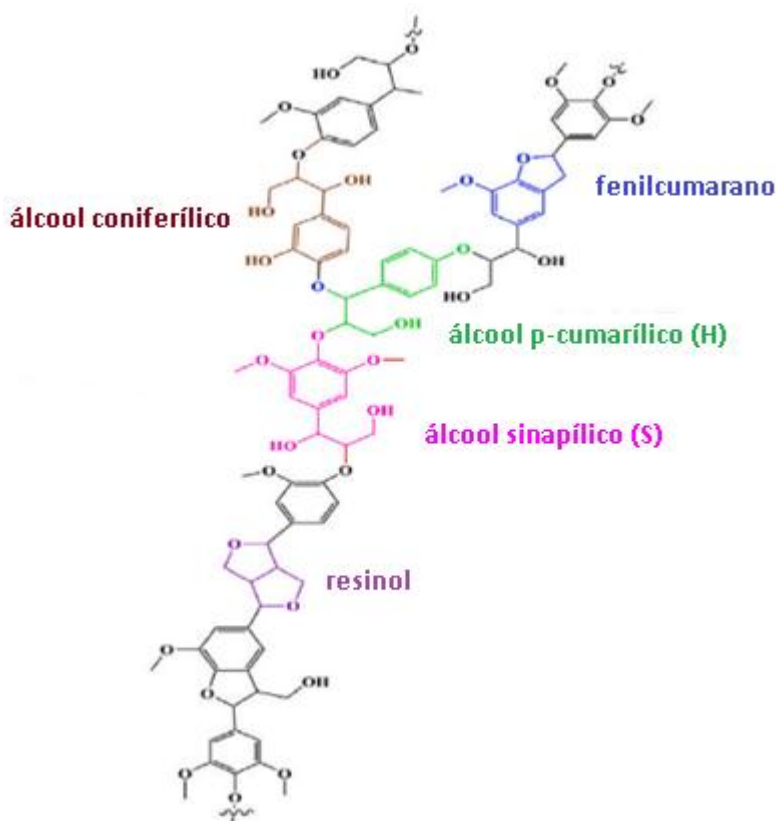


Fonte: HOANG *et al* (2021), adaptado.

Lignina

A lignina (Figura 14) é o terceiro polímero mais importante nas biomassas e apresenta uma estrutura tridimensional de unidades fenilpropanóides, amorfa, altamente ramificada e com alto peso molecular (ROGERS e CAMPBELL, 2004). Funciona como a cola celular que fornece resistência compressiva ao tecido vegetal e às fibras individuais, rigidez à parede celular e resistência contra insetos e patógenos. O acoplamento oxidativo de três diferentes blocos de construção de fenilpropano: monolignóis: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, formam a estrutura da lignina. As unidades monoméricas fenilpropanóides correspondentes no polímero de lignina são identificadas como unidades p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), respectivamente (OBYDENKOVA *et al.*, 2017). Ela apresenta alto teor de diversos grupos funcionais como hidroxilas fenólicas e alifáticas, carbonilas e carboxilas. Seus grupos funcionais principais são a hidroxila ($-OH$), metoxila ($-OCH_3$), carbonila ($C=O$) e carboxila ($-COOH$) em sua estrutura (WU *et al.*, 2023). Seu teor de matéria orgânica afeta a qualidade dos produtos provenientes de reações de degradação (SANDES *et al.*, 2021).

Figura 14 - Estrutura da Lignina



Fonte: HOANG *et al* (2021), adaptado.

3.3. Resíduos Agroindustriais

Com o decorrer dos anos, os setores alimentar e agroindustrial passaram por etapas de industrialização e modernização, o que levou a um grande aumento da produtividade e comercialização, gerando assim uma grande quantidade de resíduos agroindustriais. De acordo com Sinha e Tripathi (2021), é esperado uma geração mundial de desperdício de alimentos de 2,6 bilhões de toneladas até o ano de 2025. Em muitos locais, a maior parte destes resíduos agrícolas não é utilizada, sendo então despejados no meio ambiente, contribuindo para a poluição (VEJA *et al.*, 2022).

O termo resíduo agroindustrial se refere a materiais obtidos como resíduos agrícolas, que englobam os resíduos de pecuária, resíduos de frutas e vegetais e de outras culturas, e também a resíduos de processos industriais, como carne, legumes, laticínios, café, resíduos de processos de cervejaria, entre muitos outros (YAASHIKAA, KUMAR e VARJANI, 2022; KUMAR *et al.*, 2022).

A gestão adequada desses resíduos gera benefícios econômicos significativos, incluindo a diminuição dos custos associados ao tratamento de resíduos, a prevenção da poluição ambiental e a mitigação dos problemas correlatos. Adicionalmente, esses resíduos podem ser convertidos em produtos de alto valor agregado, como biocombustíveis, biocarvão, antibióticos, enzimas, biofertilizantes e energia. Essa potencialidade decorre do fato de que esses resíduos representam uma fonte abundante de biomassa, composta por materiais ricos em carbono, lignina, celulose, hemicelulose e nitrogênio (NAIR *et al.*, 2022; DEVI *et al.*, 2022).

Devido ao clima e localização privilegiada, o Brasil é um dos maiores produtores de biomassa do mundo, sendo também um dos maiores produtores de cana-de-açúcar. A indústria açucareira produz diversos resíduos processados na forma de polpas, bagaço fibroso, melaço e a palha. Esses resíduos também são considerados como subprodutos, juntamente com uma quantidade mínima de torta de filtro, cinzas volantes e resíduos de carbonato de cálcio (SON *et al.*, 2022).

A palha, que é o resíduo produzido após a colheita da cana, é um subproduto composto de 40-50% de celulose, 20-35% de hemicelulose e 15-20% de lignina. Em geral, esse material é utilizado em sua maioria para a geração de calor e eletricidade nas usinas (MARINA *et al.*, 2012), mas também é utilizado na produção de etanol de segunda geração (etanol 2G). A produção de etanol 2G é elevada, o que incentiva estudos utilizando biomassa residual como é o caso do resíduo lignocelulósico (FIGUEROA *et al.* 2013). Por ser um resíduo da remoção

do açúcar, o resíduo lignocelulósico possui alto teor de lignina. Consequentemente, pode ser uma matéria-prima adequada para processos de degradação térmica (SANDES *et al.*, 2021).

A utilização de resíduos agroindustriais compreende cinco etapas fundamentais: preparação, produção, armazenamento, processamento e consumo (DEVI *et al.*, 2022). A heterogeneidade desses resíduos, aliada à sua complexa composição bioquímica, torna desafiadora a adoção de um único processo produtivo. Dessa forma, é necessária a implementação de uma combinação de processos para assegurar o aproveitamento integral desses materiais (ZABANIOTOU e KAMATEROU, 2019).

No que tange ao processamento, diversos métodos de conversão de resíduos agrícolas em produtos de alto valor agregado, como biocombustíveis, biocarvão e energia, estão disponíveis. Entre esses métodos, destacam-se a gaseificação, a combustão, a pirólise, a fermentação, a digestão anaeróbica e a transesterificação (YAASHIKAA, KUMAR, VARJANI, 2022).

As propriedades dos resíduos desempenham um papel crucial na seleção do tipo de processamento a ser empregado. Essas propriedades podem ser categorizadas em físicas, químicas e biológicas. As propriedades físicas incluem características como tamanho de partícula, teor de umidade, porosidade, capacidade de retenção de água, densidade aparente e peso específico. As propriedades químicas são avaliadas por meio da análise final e da análise imediata, permitindo a quantificação de elementos como cinzas, compostos voláteis, carbono, nitrogênio, celulose, hemicelulose e lignina. Por sua vez, as análises biológicas envolvem a avaliação de odores, coloração e biodegradabilidade (DEVI *et al.*, 2022).

A biomassa lignocelulósica é adequada para a produção de biocarvão e tem sido a principal matéria-prima para esta finalidade. A estrutura da parede celular e a composição de sua fibra influenciam consideravelmente o desenvolvimento de poros pirogênicos durante a carbonização. Macroporos residuais são vazios herdados da estrutura celular da biomassa lignocelulósica e variam entre 1 e 100 μm . Nanoporos pirogênicos são poros formados dentro da estrutura da parede celular carbonizada e representam a maior parte da área de superfície do biocarvão. Os componentes da biomassa lignocelulósica, como óleo, açúcares simples e materiais inorgânicos, suprimem o desenvolvimento de nanoporos pirogênicos durante a pirólise (LAWAL *et al.*, 2020).

3.4.Pirólise

Pirólise é o processo de aquecimento de biomassa sob alta temperatura, que pode variar de 300 a 900°C, na ausência do gás oxigênio ou numa quantidade que não permita que a

combustão completa ocorra (SHAN *et al.*, 2020). Durante a pirólise, a biomassa passa por uma série de reações para produzir produtos sólidos, líquidos e gasosos, chamados biocarvão, bio-óleo, e gás de síntese, respectivamente (GOLLAKOTA *et al.*, 2016). Esses produtos possuem um alto valor agregado. Enquanto o biocarvão apresenta capacidade de adsorção e potencial de enriquecimento do solo, o bio-óleo possui aplicações para as indústrias farmacêutica, química e de combustível (SANDES *et al.*, 2021).

O rendimento dos produtos da pirólise depende das características do material de biomassa original e do processo de pirólise específico. Os fatores que afetam os produtos da pirólise incluem temperatura de reação, taxa de aquecimento, tempo de residência, teor de umidade e granulometria da partícula (SHAN *et al.*, 2020).

O rendimento do biocarvão é diretamente influenciado pela temperatura. O aumento da temperatura resulta em uma diminuição no rendimento em peso de sólidos, sendo essa redução atribuída, principalmente, à decomposição contínua da matéria orgânica. Além disso, estudos indicam que um maior rendimento de biocarvão está correlacionado com maiores valores de teor de cinzas (XUE *et al.*, 2019).

De acordo com a taxa de aquecimento, o processo de pirólise pode ser categorizado em pirólise lenta, pirólise rápida e pirólise flash, conforme ilustrado na Tabela 3. Na pirólise lenta, o vapor gerado no reator é mantido em temperaturas entre 300 e 600 °C e apresenta um longo tempo de residência. Essa condição favorece reações contínuas na fase gasosa, resultando em um aumento na produção de coque. Em contraste, a pirólise rápida é caracterizada por um tempo de residência significativamente reduzido. Este método é predominantemente empregado para maximizar a produção de grandes quantidades de bio-óleo, ao mesmo tempo em que minimiza a formação de carvão (SHAN *et al.*, 2020).

Tabela 3 - Tipos de pirólise e seus parâmetros operacionais.

Tipo de pirólise	Tempo de residência (segundos)	Taxa de aquecimento (°C/s)	Tamanho de partícula (mm)	Temperatura (°C)
Lenta	450-550	0,1-1	5-50	300-600
Rápida	0,5-10	10-200	<1	600-1000
Flash	<0,5	>1000	<0,2	800-1000

Fonte: BALAT *et al* (2009).

A condição de pirólise influencia diretamente o grau de porosidade do biocarvão. A temperatura de tratamento exerce um impacto significativo no grau de carbonização da

biomassa e na porosidade resultante do biocarvão. Os principais componentes da biomassa lignocelulósica se decompõem em carvão e compostos voláteis a temperaturas inferiores a 400 °C. Entre 400 e 500 °C, ocorre a liberação de produtos voláteis residuais, e os chars começam a se transformar em cristalitos turboestráticos, reorganizando-se para formar um biocarvão poroso. O desenvolvimento da área de superfície é influenciado pela quantidade de voláteis liberados e pelo padrão de orientação das estruturas turboestráticas formadas (LAWAL *et al.*, 2020).

Durante a pirólise, radicais livres adicionais são gerados por causa das altas taxas de aquecimento, um resultado que é consequentemente benéfico para o rendimento de produtos gasosos e líquidos. Em contraste, uma taxa de aquecimento lenta pode levar à geração de produtos sólidos devido ao longo tempo de residência do vapor (XUE *et al.*, 2021).

Essa operação tem sido amplamente aplicada na indústria, apresentando diversas vantagens. Entre os principais benefícios, destacam-se a alta velocidade de reação, a necessidade de instalações compactas, a redução das emissões de gases poluentes e a capacidade de imobilizar metais pesados. Além disso, o processo se caracteriza por sua simplicidade no controle e pela facilidade de escalonamento (XUE *et al.*, 2021), bem como pela habilidade de produzir elevadas proporções de combustíveis (PAPARI; HAWBOLDT, 2015).

Os principais tipos de tecnologias empregadas na pirólise incluem o método ablativo, leito fluidizado, leito fluidizado circulante e pirólise a vácuo. Essas abordagens geralmente utilizam fornos elétricos e aquecedores a gás regenerativos como fontes de aquecimento. Contudo, os métodos de transferência de calor externos podem comprometer a eficiência do processo de pirólise e resultar em consideráveis perdas de energia. Nesse contexto, a pirólise assistida por micro-ondas emergiu como uma alternativa promissora na última década (XUE *et al.*, 2021).

Quando comparada com as formas de aquecimento familiares, o método de aquecimento por micro-ondas sem contato e bem estabelecido facilita a redução do consumo de energia e do tempo de reação de pirólise. No entanto, as medições de segurança podem exigir maior atenção ao usar micro-ondas com 2,45 GHz ou frequências mais altas durante a pirólise para proteger a saúde humana e o meio ambiente da radiação (XUE *et al.*, 2019).

Outro método de aquecimento que vem sendo aplicado tanto industrialmente quanto em escala laboratorial é o aquecimento por indução eletromagnética (EMI). Esse método opera com uma corrente alternada, geralmente em baixa frequência, na faixa de 20 a 40 kHz, o que resulta em um menor risco de radiação. O funcionamento dessa técnica se baseia no corte das

linhas de força magnética em um campo magnético alternado, onde a corrente alternada gera calor no meio de indução do ímã de condutância não isolado, aquecendo simultaneamente o alvo por meio do efeito de condução térmica (ABU-LABAN *et al.*, 2017).

3.5. Pirólise Catalítica

Após o processo de pirólise, os produtos obtidos passam por uma etapa de purificação com o objetivo de serem quimicamente aprimorados. Uma abordagem para evitar essa etapa adicional é a incorporação de um catalisador adequado à biomassa durante o processo de pirólise. Esse procedimento é denominado pirólise catalítica (CHRISTOPHER *et al.*, 2023).

O catalisador pode ser aplicado de duas formas: impregnado na matéria-prima, o que é denominado catálise *in situ*, ou em contato externo com a matéria-prima, conhecido como catálise *ex situ*. É importante ressaltar que a pirólise catalítica *ex situ* não é adequada para todos os tipos de catalisadores. Por exemplo, ao utilizar um sal inorgânico como catalisador, a biomassa deve ser impregnada na solução do sal antes da realização do processo de pirólise. (QUAN *et al.*, 2022).

Os catalisadores de sais metálicos são compostos principalmente por metais leves como alumínio (Al), sódio (Na), cálcio (Ca) e potássio (K). Eles apresentam um excelente desempenho na melhoria do rendimento e qualidade dos produtos da pirólise, bem como na redução da energia de ativação da reação (TIAN *et al.*, 2022).

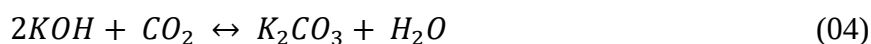
Os efeitos catalíticos dos metais alcalinos são influenciados pelas condições utilizadas no processo de pirólise, sendo os principais o método de introdução dos metais na matéria-prima; o pH da mistura; a proporção entre o catalisador e a matéria-prima e a temperatura de pirólise (YANG *et al.*, 2022).

O efeito catalítico dos compostos de K é muito afetado pelo ânion associado. De acordo com Yin e colaboradores (2020), a utilização de hidróxido de potássio (KOH) e carbonato de potássio (K_2CO_3) favorece a formação do biocarvão, enquanto o cloreto de potássio (KCl) apresenta um efeito reduzido.

De acordo com Wang e colaboradores (2021), o carbonato de potássio (K_2CO_3) é um reagente de baixo custo que pode ser utilizado como catalisador na pirólise, promovendo o aumento da porosidade do biocarvão, a imobilização de metais pesados presentes e a melhora na aromaticidade do biocarvão. Por outro lado, Yang e colaboradores (2022) relataram que o biocarvão produzido por pirólise catalítica com K_2CO_3 apresentou uma estrutura de poros e capacidade de adsorção superiores em comparação ao biocarvão produzido com hidróxido de potássio (KOH).

No estudo conduzido por Zhou e pesquisadores (2018), foi realizada uma comparação entre a pirólise de serragem bruta e de serragem impregnada com diferentes concentrações de K_2CO_3 . Os resultados obtidos indicaram que a presença do carbonato de potássio modifica o caminho da pirólise, resultando em uma redução na energia de ativação da reação. Consequentemente, foi observada uma diminuição na temperatura inicial de perda de massa, impedindo assim a transferência de calor e de massa dentro das partículas de serragem. Este efeito foi favorável à formação de biocarvão.

No processo de pirólise catalítica da biomassa impregnada com carbonato de potássio, ocorrem quatro reações principais, conforme ilustrado nas equações a seguir. Inicialmente, o K_2CO_3 reage com os átomos de carbono (C) presentes na biomassa, liberando átomos de potássio metálico (K) e desprendendo monóxido de carbono (CO) (Equação 01). Em seguida, os átomos de K interagem com moléculas de água (H_2O), resultando na formação de hidróxido de potássio (KOH) e na liberação de gás hidrogênio (H_2) (Equação 02), que compõe o biogás. Além disso, as moléculas de CO reagem com H_2O , gerando mais H_2 e gás carbônico (CO_2) (Equação 03), sendo essa uma reação importante para a produção de biogás, que é uma mistura de gases combustíveis. Por último, o KOH pode reagir com o CO_2 para regenerar o K_2CO_3 (Equação 04), completando um ciclo de reações que mantém o catalisador ativo e disponível durante o processo de pirólise (ZHOU *et al.*, 2018).



3.6. Produtos da Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico que resulta na produção de três produtos principais: biogás, que se apresenta na forma gasosa; bio-óleo, na forma líquida; e biocarvão, como produto sólido. Esses produtos possuem elevado valor agregado e podem ser utilizados tanto como fontes de energia quanto em diversas aplicações industriais. O biocarvão, em particular, demonstra potencial significativo para ser empregado em processos de tratamento de águas contaminadas por poluentes, contribuindo assim para a mitigação de impactos ambientais.

3.6.1. Biogás

A fração gasosa obtida na pirólise, também chamada de biogás, é uma mistura de vários gases, sendo os principais o metano (CH_4), benzeno (C_6H_6), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), gás hidrogênio (H_2) e outros hidrocarbonetos de baixo peso molecular (HUBBLE, RAN e GOLDFARB, 2022). Em geral, o biogás é utilizado para fornecer calor ao próprio processo de pirólise. Além disso, ele pode ser empregado para gerar eletricidade em outros equipamentos, incluindo motores a vapor, turbinas e motores a gás (RAJPOOT *et al.*, 2022).

No estudo conduzido por Li e colaboradores (2022), investigou-se a influência da temperatura na pirólise do esterco de porco. Os resultados indicaram que essa biomassa favorece a formação de CO_2 , em decorrência da alta concentração de aminoácidos presentes em sua composição, o que resulta em menores níveis de oxigênio no bio-óleo e no biocarvão. A produção de CO_2 foi iniciada a partir de 200 °C, e não se detectou a presença de H_2 , o que sugere que os radicais de hidrogênio foram capturados para a síntese de CH_4 e de outros precursores voláteis que foram incorporados ao bio-óleo (Li *et al.*, 2022).

De acordo com Hubble e Goldfarb (2021), a matéria-prima composta por lignina produz quase 10 vezes mais a quantidade de gás hidrogênio em relação a outros tipos de biomassa. Esse mecanismo, no entanto, ainda não é bem compreendido. Porém, é sabido que a lignina é um polímero grande e não uniforme, que despolimeriza e volatiliza também de forma não uniforme, o que apresenta maiores probabilidades de formação de grupos funcionais errantes, que quando reagidos são fonte para a formação do H_2 (LU *et al.*, 2021). As misturas contendo lignina também favorecem as ligações C-C e C-O, aumentando o rendimento do biocarvão em função do bio-óleo.

3.6.2. Bio-óleo

O produto líquido resultante da pirólise, conhecido como bio-óleo, é uma mistura complexa e valiosa, predominantemente composta por compostos fenólicos oriundos da lignina, hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, ésteres, álcoois e água (HU e GHOLIZADEH, 2020). Em virtude de suas características, o bio-óleo pode ser empregado em aplicações de aquecimento em fornos, motores diesel, caldeiras e turbinas a gás. Além disso, sua combinação com óleo pesado de fornalha pode aprimorar a qualidade da combustão. O bio-óleo também pode ser misturado a diversos compostos químicos para a produção de

adesivos e resinas. Devido à sua diversidade de compostos químicos, ele encontra aplicações nas indústrias de química fina e farmacêutica (SONI e KARMEE, 2020).

O bio-óleo é um líquido viscoso, de coloração escura, que geralmente apresenta um pH acentuadamente ácido. Este material também contém um elevado teor de umidade, variando tipicamente entre 15 e 60% (MUMTAZ *et al.*, 2022). Segundo KIM *et al.* (2020), a presença de água no bio-óleo exerce efeitos tanto benéficos, como a redução da viscosidade, quanto adversos, ao diminuir o poder calorífico inferior e promover a separação de fases.

Esse produto líquido pode ser gerado a partir de qualquer biomassa residual, incluindo biomassa florestal, resíduos de culturas agrícolas ou esterco animal. A natureza da biomassa utilizada exerce uma influência direta na composição química do bio-óleo. Por exemplo, os bio-óleos obtidos a partir de biomassa residual são frequentemente ricos em compostos contendo oxigênio. A composição específica do bio-óleo produzido é determinante para suas aplicações mais adequadas (DAS *et al.*, 2009).

Outros fatores que influenciam nas propriedades e no rendimento do bio-óleo são o tipo de pirólise utilizado, a taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência. É sabido que tempos de residência curto e uma alta taxa de aquecimento favorecem a produção desse material (ROY e DIAS, 2019).

Segundo Demirbas e Balat (2007), os rendimentos de bio-óleo são mais elevados para a biomassa lenhosa, como a madeira limpa e o álamo, devido à maior concentração de celulose e hemicelulose presente nesse tipo de material. Após a biomassa lenhosa, as culturas com potencial energético apresentam os maiores rendimentos, seguidas pelos resíduos agrícolas. Além disso, a qualidade e o rendimento do bio-óleo podem ser aprimorados por meio da co-pirólise de diferentes matérias-primas e da pirólise catalítica (CAO *et al.*, 2021).

3.6.3. Biocarvão

Biocarvão é definido como um sólido poroso, rico em carbono, obtido através da decomposição térmica da biomassa em um reator sob condições de temperaturas moderadas com pouco ou nenhum oxigênio disponível (GWENZI *et al.*, 2021). As propriedades químicas e físicas do biocarvão são significativamente influenciadas tanto pelo processo termoquímico empregado em sua produção quanto pelas características intrínsecas da matéria-prima utilizada (DELGADO-MORENO *et al.*, 2021). Esse material apresenta um grande potencial tecnológico, devido ao seu baixo custo, à facilidade relativa de síntese e ao grande número de variáveis de composição (YOON *et al.*, 2021).

O biocarvão é comumente produzido a partir de várias fontes renováveis de resíduos lignocelulósicos e orgânicos (LAWAL *et al.*, 2020); resíduos da produção de azeite (DELGADO-MORENO *et al.*, 2021); esterco de porco, lodo de esgoto e palha de trigo (GASCÓ *et al.*, 2018); óleo de palma e madeira de pinheiro (CLURMAN *et al.*, 2020); biomassa de bambu (AHMED *et al.*, 2017); serragem de madeira (MADZAKI *et al.*, 2016); resíduos de pneus (ARABIOURRUTIA *et al.*, 2020) entre muitos outros.

Esse material pode apresentar mais de uma função devido a sua funcionalidade de superfície e porosidade ajustáveis. Em detrimento de sua grande área superficial específica e alta porosidade, ele pode ser considerado um certo tipo de carvão ativado (CA) (SHAN *et al.*, 2020). Esse material também apresenta uma alta presença de grupos funcionais de superfície (C – O, C = O, COOH, OH e etc.), que atuam como uma plataforma para a síntese de vários materiais de carbono funcionalizados (BINH e NGUYEN, 2020).

A síntese do biocarvão é frequentemente realizada por meio de pirólise lenta em uma única etapa de carbonização, na qual a biomassa é submetida a tratamento térmico em um intervalo de temperaturas entre 500 e 800 °C, sob condições inertes, e mantida nessa faixa por um período determinado. Após esse processo, o biocarvão é resfriado até a temperatura ambiente. A pirólise lenta resulta em rendimentos de biocarvão relativamente altos, especialmente quando se utiliza biomassa de grande tamanho de partícula, com elevado teor de cinzas e lignina. Esses parâmetros contribuem para o aumento do rendimento de biocarvão, ao mesmo tempo em que minimizam a formação de bio-óleo. A variável chave que influencia a porosidade do biocarvão é a temperatura de pirólise (GWENZI *et al.*, 2021).

As características físico-químicas do biocarvão afetam consideravelmente as aplicações subsequentes e, portanto, merecem uma avaliação completa. Propriedades como área superficial, carga superficial, pH, porosidade, composição mineral e grupos funcionais determinam a aplicação de biocarvões. Grupos funcionais oxigenados são necessários para a sorção de poluentes orgânicos polares ou inorgânicos por facilitar as interações eletrostáticas (VIJAYARAGHAVAN, 2019).

Muitas interações podem ser formadas entre os compostos orgânicos e o biocarvão, como interação eletrostática, ligação H e interação π - π EDA (doador-aceitador de elétrons). Além disso, a absorção de compostos orgânicos tem uma alta correlação com o tamanho dos poros e as propriedades da superfície do biocarvão. Os tamanhos de microporos (<2 nm) e pequenos tamanhos de mesoporos (2–20 nm) foram sugeridos como o principal fator para a adsorção de preenchimento de poros (BINH e NGUYEN, 2020).

O teor de cinzas é diretamente influenciado pela composição da matéria-prima utilizada. Biocarvões provenientes de biomassa rica em minerais, como gramas, resíduos industriais e biossólidos municipais, apresentam elevados teores de cinzas. Em contrapartida, biocarvões obtidos a partir de biomassa lenhosa tendem a apresentar teores de cinzas mais baixos. De maneira geral, o conteúdo de cinzas constitui um fator determinante na polaridade da superfície e na distribuição dos poros do material (PREMARATHNA *et al.*, 2019).

Dessa forma, o biocarvão apresenta um amplo espectro de aplicações, incluindo processos de adsorção, remediação, revegetação e restauração de solos contaminados. Ele pode atuar como suporte para catalisadores ou mesmo como catalisador ativo (SHAN *et al.*, 2020), além de ser utilizado em baterias de Li-S (NISTICÒ *et al.*, 2020). Adicionalmente, o biocarvão pode servir como substituto para combustíveis fósseis convencionais e biocombustíveis, promover a absorção de pesticidas no solo, funcionar como corretivo em conjunto com composto ou fertilizante, e contribuir para o sequestro de carbono no solo (TAHA *et al.*, 2014).

As estruturas físicas da superfície e as propriedades químicas do biocarvão são os principais fatores que influenciam o processo de adsorção. O material, a temperatura e o agente ativador são fatores que podem ser influenciados pelo método de síntese. O método de ativação química pode ajudar a sintetizar os grupos funcionais e melhorar a área de superfície do biocarvão (SUO *et al.*, 2019).

A capacidade de adsorção dos biocarvões é altamente influenciada pelo método de produção utilizado e pelas condições de processamento, principalmente o tempo de reação e a temperatura (GASCÓ *et al.*, 2018). Estudos revelam que, em temperaturas de pirólise mais altas, sua aromaticidade, hidrofobicidade e área de superfície são aumentadas, tornando os biocarvões adsorventes mais eficazes, semelhantes aos carbonos ativos, embora outros estudos tenham relatado padrões de achados opostos.

A estrutura de carbono do biocarvão é geralmente dotada de poros semelhantes a fendas ou geometrias de favo de mel. Os tamanhos dos poros podem variar de subnanômetro a micrômetros, com uma grande proporção de microporos dentro da estrutura dos poros, enquanto os mesoporos se interconectam à superfície. A ativação química e física do biocarvão aumenta a área de superfície e controla a sua porosidade.

A geometria dos poros desse material deve ser adaptada para a remoção de poluentes específicos (MADZAKI *et al.*, 2016). Para que os contaminantes tenham acesso a todos os locais de adsorção, os tamanhos dos poros do adsorvente devem ser largos o suficiente para evitar o bloqueio dos poros por contaminantes maiores (LAWAL *et al.*, 2020).

3.7. Ativação do Biocarvão

demanda por biocarvão ativado tem crescido nos últimos anos, devido à sua notável capacidade de adaptação a aplicações específicas. Essa versatilidade qualifica o biocarvão para uma ampla gama de utilizações, incluindo purificação e adsorção de gases e líquidos, catálise, eletroquímica e remediação de solos (YANG *et al.*, 2018; FOROUTAN *et al.*, 2021; KIM *et al.*, 2020).

Na maior parte dos casos, o biocarvão puro não apresenta uma área de superfície e uma distribuição hierárquica de tamanho de poro bem desenvolvidas, apresentando em geral poros estreitos com diâmetro em geral inferior a 0,7 nm. Por consequência, se faz necessário realizar após a pirólise uma etapa de ativação para melhorar as propriedades texturais do material (DING, LIU, 2020).

De acordo com Staci e colaboradores (2020), a produção de carvão ativado a partir de biocarvão produzido por pirólise lenta apresenta melhores condições em termos de escalabilidade. Além disso, a obtenção desses materiais de alto valor agregado fortalece a cadeia de valor dos sistemas de produção de biocarvão existentes.

O biocarvão pode ser otimizado a partir de ativações químicas ou físicas a partir da manipulação de variáveis como concentrações do agente de ativação, temperatura e pressão do sistema. A ativação física ocorre a temperaturas relativamente altas e sobre uma atmosfera oxidante. Os principais agentes de ativação são o gás carbônico (CO₂), vapor de água (H₂O) e o gás oxigênio (O₂), porém este último apresenta uma alta reatividade, fator que dificultar o controle do processo de ativação (CORDERO *et al.*, 2013).

A ativação química geralmente consiste em duas etapas. Na primeira, o biocarvão é impregnado com uma solução aquosa do agente químico de ativação ou misturado com este em estado seco. Na segunda etapa, a mistura é aquecida a uma temperatura específica, na qual ocorrem processos de oxidação e desidratação (DING, LIU, 2020).

Os reagentes químicos mais utilizados na ativação química são o hidróxido de potássio (KOH) e o ácido fosfórico (H₃PO₄), porém, alguns compostos alternativos que são relativamente baratos e apresentam menor grau de periculosidade vêm sendo cada vez mais utilizados, como é o caso do como carbonato de potássio (K₂CO₃) (VELASCO *et al.*, 2016).

As principais reações que ocorrem ao se utilizar K₂CO₃ no processo de ativação química em compostos contendo carbono são as seguintes:





O aumento da área superficial específica do biocarvão pode ser atribuído à reação de decomposição do carbonato, que resulta na liberação de dióxido de carbono (Equação 05). O CO_2 então se difunde pela estrutura sólida e posteriormente reage com um átomo de carbono do biocarvão, formando monóxido de carbono (Equação 06) e criando vacâncias na estrutura sólida. A decomposição do carbonato de potássio ocorre em geral em temperaturas acima de 900 °C, porém, quando este reagente é posto em contato com uma matriz de carbono a decomposição pode ocorrer em temperaturas mais baixas. O óxido de potássio resultante dessa decomposição ou o próprio carbonato de potássio também podem reagir com os átomos de carbono produzindo assim monóxido de carbono e potássio metálico (Equações 07 e 08) (STACI *et al.*, 2020).

De acordo com o estudo realizado por Shirani e colaboradores (2020) que investigaram a adsorção de diclofenaco e cefalexina a partir de biocarvão derivado de *Anthriscus sylvestris* ativado com hidróxido de sódio, constatou-se que o biocarvão ativado apresenta uma estrutura de superfície porosa mais desenvolvida em comparação ao biocarvão puro. Além disso, foi observado que esses materiais possuem diferentes grupos funcionais em sua composição, o que modifica a quantidade de sítios ativos disponíveis e, conseqüentemente, altera seu potencial adsorptivo.

3.8.Caracterização dos Produtos

A caracterização do biocarvão é fundamental para compreender suas propriedades físico-químicas, que influenciam diretamente sua aplicação como adsorvente ou combustível. As principais análises realizadas para a caracterização do biocarvão incluem a análise termogravimétrica (TGA), a análise de área superficial específica pelo método BET, a espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR), a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e a determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}).

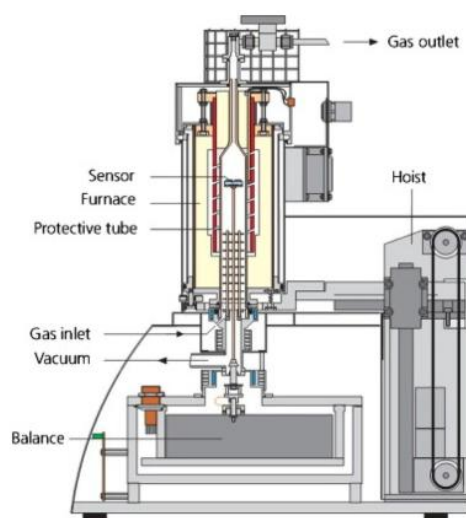
3.8.1. Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA) é um método utilizado para investigar a decomposição e a cinética das reações químicas. Essa técnica pode ser aplicada para compreender as características da pirólise de diferentes tipos de matéria-prima, permitindo uma análise detalhada dos processos envolvidos (CHILLA e SURANANI, 2022).

A análise termogravimétrica (TGA) possibilita a observação da perda de massa de uma amostra em função do aumento gradual da temperatura. Essa perda de massa pode ser atribuída a diversos fatores, como evaporação, sublimação, dessorção ou decomposição. Para uma melhor visualização dos efeitos da temperatura sobre a amostra, são frequentemente elaborados gráficos que relacionam a perda de massa com o aumento da temperatura; esses gráficos são denominados termogramas ou curvas de decomposição térmica (HOLLER *et al.*, 2009).

O experimento é conduzido em um analisador termogravimétrico, conforme ilustrado no esquema geral apresentado na Figura 15 (OZVEREN *et al.*, 2022). Nesse sistema, a amostra é posicionada em uma balança de precisão dentro de um forno, que é responsável pelo aquecimento e resfriamento da amostra durante a análise. A análise pode ser realizada em condições isotérmicas ou não isotérmicas, na presença de um gás de purga, geralmente inerte, que promove o controle do ambiente. Os gases mais frequentemente utilizados para essa finalidade são nitrogênio, argônio e hélio (ESCALANTE *et al.*, 2022).

Figura 15 - Esquema geral de um analisador termogravimétrico.



Fonte: OZVEREN *et al.*, (2022).

Diferenciando as curvas TGA, são obtidas as curvas termogravimétricas diferenciais (DTG). Uma curva DTG é obtida como a primeira derivada da porcentagem de perda de peso

(% em peso) em relação à temperatura (T) ou tempo (t). A partir dessa curva é possível obter informações quantitativas e qualitativas. A análise qualitativa envolve a identificação de materiais ou a diferenciação entre reações, enquanto a análise quantitativa identifica as seções de perda de massa a partir da altura do pico de perda máxima correspondente a uma dada temperatura (ESCALANTE *et al.*, 2022).

A análise de diferentes tipos de biomassa por meio da termogravimetria (TGA) revela características distintas, que desempenham um papel fundamental na concepção e operação do processo de pirólise. Essa análise permite a determinação da temperatura ótima de operação, essencial para a eficiência do processo (FELIX *et al.*, 2022).

De acordo com Sanchez-Silva e colaboradores (2012), a pirólise de materiais lignocelulósicos pode ser dividida em quatro estágios. No primeiro, que ocorre a partir de 100°C, é removida a umidade e os componentes voláteis leves. Em seguida ocorre a decomposição a hemicelulose entre 220 e 325°C. No terceiro estágio a celulose começa a ser degradada nas temperaturas entre 315 e 400°C e por fim a lignina é decomposta ao se atingir temperaturas superiores a 450°C.

3.8.2. *Análise de Área Superficial Específica*

A análise das propriedades superficiais é muito importante para materiais que apresentam poros, como é o caso do biocarvão. Uma grande área de superfície específica é uma das características estruturais que torna o biocarvão um material promissor para diversas aplicações, como em processos de adsorção ou novas aplicações na agricultura (MAZIARKA *et al.*, 2021).

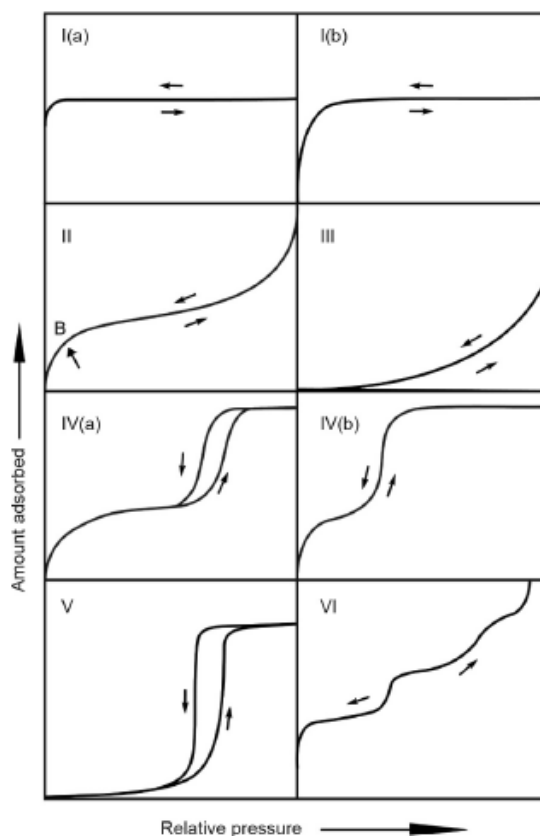
As propriedades de superfície são essenciais em diversas áreas de pesquisa, incluindo catálise, cromatografia e deposição em superfícies, entre outras. Uma das medições fundamentais relacionadas a essas superfícies é a área superficial específica. Em partículas sólidas, essa área é frequentemente determinada pelo método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller em 1938, conhecido como método BET.

O procedimento deste método utiliza dados referentes à adsorção de um gás, normalmente o gás nitrogênio, e equações derivadas do processo de adsorção conforme identificado pelo procedimento BET, resultando na determinação da área superficial específica (TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001). Além do gás nitrogênio (a 77 K), outros gases também podem ser utilizados como moléculas sonda para essa técnica, incluindo o gás carbônico (a 273 K), o argônio (a 77 ou 87 K) e o criptônio (a 77 K) (CYCHOSZ e THOMMES, 2018).

As técnicas de adsorção de gases utilizadas para a determinação de superfícies porosas consistem na quantificação do adsorvato necessário para formar uma camada monomolecular (monocamada) sobre a superfície a ser medida. Para esse fim, geralmente são empregadas isotermas desenvolvidas por BET. A partir da equação dessa isoterma, é possível avaliar o número necessário de moléculas para formar a monocamada. Conhecendo (ou estimando) a área ocupada por cada molécula, pode-se, então, calcular a área específica do material. Este método também possibilita uma avaliação da porosidade do material (SAGHIR *et al.*, 2022).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) desenvolveu uma classificação para as isotermas da caracterização da adsorção física, dividindo-as em seis tipos, conforme apresentado na Figura 16. As isotermas do tipo I são características de materiais microporosos, enquanto as isotermas do tipo II correspondem a adsorventes não porosos ou macroporosos, nos quais não há formação de multicamadas identificáveis. Materiais que apresentam interações adsorvente-adsorvato relativamente fracas podem exibir isotermas do tipo III e tipo V. As isotermas do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos, enquanto as isotermas do tipo VI representam a adsorção camada por camada em uma superfície lisa não porosa (CYCHOSZ e THOMMES, 2018).

Figura 16 - Classificação das isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.



O biocarvão apresenta uma estrutura complexa de poros, que quando associado a baixa temperatura utilizada na aplicação da técnica do método BET, pode levar a tempos de equilíbrio prologados de até vários dias devido às limitações na etapa de difusão. Por isso, é de extrema importância a escolha correta dos parâmetros de análise utilizados (JAGIELLO *et al.*, 2015).

As isotermas de N₂ para o biocarvão podem apresentar uma histerese, o que é incompatível com as classificações padrão da IUPAC ou para outros modelos de cálculo, e isso pode estar relacionado às características estruturais do biocarvão ou à utilização de condições de não equilíbrio (MAZIARKA *et al.*, 2021).

3.8.3. Espectroscopia com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica versátil e rápida que está fundamentada nas mudanças de estados energéticos vibracionais causadas pela interação fóton-matéria na região do infravermelho e que fornece espectros de compostos na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. Ela é utilizada principalmente na identificação, caracterização e quantificação de compostos moleculares orgânicos ou inorgânicos que apresentam ligações não simétricas, ou seja, que apresentam um momento de dipolo variante com o tempo (PAVIA *et al.*, 2010; WIJEYAWARDANA *et al.*, 2022).

A espectroscopia FTIR pode ser realizada com diferentes modalidades de amostragem, entre elas estão a de modo de reflexão total atenuada (ATR-FTIR), transmissão ou transflectância (THEAKSTONE *et al.*, 2021). A ATR tem como vantagem o fato de seus espectros de absorção serem obtidos de forma rápida e simples para uma grande variedade de tipos de materiais, sejam eles sólidos ou aquosos (HOLLER *et al.*, 2009).

O principal método de preparo de amostra sólida consiste em misturar a amostra sólida com pequena granulometria com Brometo de Potássio (KBr) em pó, pois o KBr não interfere no espectro obtido devido a este ser transparente até o comprimento de onda de 400 cm⁻¹. Essa mistura pode ser utilizada na forma de pó ou pode ser comprimida sob alta pressão produzindo assim uma plastilha de KBr que será inserida no espectrômetro (PAVIA *et al.*, 2010).

3.8.4. Análise Imediata

A composição imediata do carvão é essencial para analisar o processo geral dos sistemas de conversão de energia (LIU *et al.*, 2022a). Essa análise estima o teor de umidade, teor de voláteis, teor de cinzas e o carbono fixo (PARK *et al.*, 2022).

O poder calorífico também é uma característica importante do combustível e ele é influenciado pelo teor de cinzas, teor de umidade e pela composição elementar. Ele é dividido em poder calorífico superior e inferior (OKE *et al.*, 2022). O poder calorífico superior (PCS) se refere ao calor gerado quando uma unidade de massa de combustível é completamente queimada e inclui o calor latente de vaporização do vapor de água gerado quando o combustível é queimado. Quanto maior o PCS, maior é a produção de energia do material (QIAN *et al.*, 2021).

Esses parâmetros são de suma importância para a caracterização do biocarvão, uma vez que os resultados obtidos por meio das análises permitem determinar a aplicação mais adequada para o material produzido. De acordo com Magalhães e colaboradores (2022), um alto teor de umidade no biocarvão gera problemas no armazenamento do material e também instabilidade no processo de combustão. Por isso, biocarvões com maior teor de umidade são mais indicados para processos de conversão bioquímica enquanto os que apresentam menor teor de umidade são mais adequados para processos de conversão térmica (OKE *et al.*, 2022).

Biocarvões que apresentam um alto teor de cinzas também apresentam uma redução de eficiência no processo de combustão além de apresentarem menores valores de poder calorífico (PARK *et al.*, 2022). De acordo com Antal Jr e Grønli (2003), o carvão de boa classificação tem teor de cinzas entre 0,5 e 5%. Róz *et al.* (2015) afirmam que o teor de carbono fixo está diretamente relacionado à temperatura de pirólise, enquanto o teor de compostos voláteis apresenta uma relação inversa.

3.8.5. *pH no Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})*

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é definido como o pH em que a superfície de um sólido apresenta carga neutra. Esta caracterização é de extrema relevância para a aplicação de materiais adsorventes, uma vez que permite prever o tipo de interação entre o sólido adsorvente e a solução (AI *et al.*, 2022).

Quando o pH da solução é inferior ao pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), a superfície do adsorvente é protonada, resultando em uma carga positiva, o que possibilita a interação com espécies aniônicas. Em contrapartida, quando o pH ultrapassa o pH_{PCZ} , o adsorvente apresenta uma superfície negativamente carregada, favorecendo a atração de poluentes catiônicos. (WIJEYAWARDANA *et al.*, 2022).

De acordo com Tang e colaboradores (2019), o aumento do pH_{PCZ} no biocarvão aumenta significativamente a sua tolerância para variações de pH das soluções. Em sua pesquisa foi realizada a modificação do biocarvão com o metal Lantânio (La) para a aplicação

na adsorção de fosfatos e foi observado que a adsorção destes materiais foi favorecida por soluções que apresentavam pH menor que o pH_{PCZ} devido a superfície do biocarvão modificado estar protonada e apresentar forte atração eletrostática.

Uma das metodologias mais aplicadas para a determinação do pH_{PCZ} é o “método dos 11 pontos”, na qual se utiliza soluções aquosas com pHs que variam de 2 a 12 que são colocadas em contato com o adsorvente e então submetidas a uma agitação constante por um período de 24 horas. Terminado este tempo, é feita a leitura do pH final das soluções. Por fim, são construídos dois gráficos. O primeiro é referente a relação entre o pH inicial e o pH final das soluções e o segundo é referente à diferença entre o pH inicial e final da solução (eixo das ordenadas) versus o pH inicial (eixo das abcissas). Então, por fim, é determinado o pH_{PCZ} a partir do ponto em que a reta do segundo gráfico intercepta o eixo das abcissas, representando a faixa de pH em que é observado o efeito tampão na solução, ou seja, não há variação no pH (FREITAS, CÂMARA, MARTINS, 2015).

Na pesquisa desenvolvida por Ntaflou e Vakros (2020), foi testada a atividade de biocarvões modificados com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) em processos de transesterificação e foi observado que o biocarvão tratado com NaOH apresentou um aumento significativo no ponto de carga zero e a superfície do biocarvão foi enriquecida com íons Na^+ , enquanto que o tratamento com H_2SO_4 aumentou a área superficial específica do biocarvão mas diminuiu o ponto de carga zero e removeu grande parte dos minerais depositados na sua superfície.

3.8.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma de análise versátil que é utilizada em muitas áreas da ciência, como biologia, engenharia, química, física, medicina e entre outras. Essa metodologia fornece informações detalhadas sobre a morfologia e a identificação dos elementos químicos presentes em uma amostra sólida (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007; DURDAGI *et al.*, 2023).

A análise de MEV para o biocarvão permite observar a presença e os tipos de poros presentes em sua superfície. Sua aplicação então permite a obtenção de mais uma comprovação da capacidade adsortiva do material, consolidando assim a sua aplicabilidade na remoção de materiais contaminantes, como é o caso dos poluentes emergentes (CABRERA-CODONY *et al.*, 2021).

3.8.7. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX) é uma técnica analítica eficiente, capaz de fornecer informações qualitativas e semiquantitativas sobre a composição dos elementos inorgânicos em um material sólido em questão de segundos (JAYAKUMAR *et al.*, 2023; AMALINA *et al.*, 2022). O funcionamento dessa técnica se baseia na detecção dos raios X emitidos pela amostra durante as transições eletrônicas induzidas por um feixe de elétrons (VIEIRA *et al.*, 2021).

3.9. Poluentes Emergentes

O aumento de processos de fabricação industrial, práticas agrícolas e novos desenvolvimentos tecnológicos expõem o meio ambiente e os seres humanos a muitos novos compostos químicos, chamados poluentes emergentes (SOUZA *et al.*, 2022). O termo poluente emergente (PE) refere-se a substâncias químicas que apresentam efeitos nocivos ao meio ambiente, mas que em geral não fazem parte do sistema de tratamento de água, sendo então acumulados em organismos marinhos ou no solo, e trazendo riscos à saúde humana e à fauna aquática (PIZZOCHERO *et al.*, 2019). Os PEs são uma categoria de poluentes relativamente nova e que requer bastante atenção devido à sua toxicidade mesmo em baixas concentrações, em escala de pg.L^{-1} ou $\mu\text{g.L}^{-1}$ (MARTÍN *et al.*, 2023). Por isso, é de extrema importância o conhecimento sobre esta classe de materiais e o estudo sobre técnicas eficazes de remoção.

Os PEs podem ser agrupados de acordo com várias classificações, como utilização, natureza, efeitos potenciais e origem. Em geral, eles são classificados em produtos químicos industriais, como é o caso dos corantes; subprodutos da desinfecção da água; desinfetantes e biocidas; produtos farmacêuticos, como os hormônios; produtos de higiene pessoal; surfactantes; aditivos alimentares; nanomateriais; patógenos transmitidos pela água e toxinas biológicas (FAN *et al.*, 2023).

Muitos trabalhos estão sendo realizados atualmente para o tratamento de águas contaminadas por PEs. Na pesquisa realizada por Bhattu e Singh (2023), foi realizado um estudo sobre os avanços recentes em abordagens sustentáveis de remoção de PEs a partir de nanomateriais. Valderrama e colaboradores (2023) estudaram as implicações dos PEs na poluição aquática na região de Medellín e a remoção desses PEs a partir do processo de adsorção no material encontrado na superfície do aterro Buena Vista. Pizzochero *et al.* (2019)

estudaram a ocorrência de poluentes orgânicos legados e emergentes em corvinas do sudeste do Brasil.

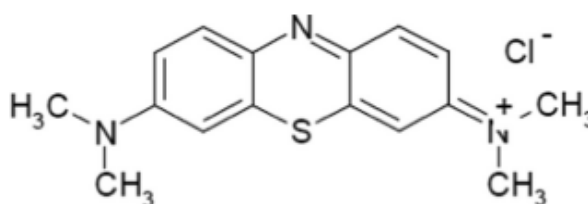
3.9.1. Corantes

Com o avanço da industrialização e urbanização, a poluição da água representa um significativo desafio para a humanidade, dado que toneladas de materiais contaminantes são diariamente despejadas nas correntes de água. Os corantes são um dos principais responsáveis pela poluição da água, com estimativas indicando que mais de 700.000 corantes comerciais são consumidos anualmente (HASANPOUR e HATAMI, 2020; LIU *et al.*, 2023c). Os resíduos desses compostos são frequentemente lançados diretamente em corpos de água provenientes de diversas indústrias, incluindo os setores têxtil e alimentício.

Os corantes constituem moléculas aromáticas complexas que contêm centros cromóforos derivados de diversos grupos funcionais, como antraquinona, arilmetano, azo, nitro, nitroso, xanteno, entre outros. Essas substâncias apresentam intensa coloração e extrema estabilidade, além de características de brilho e elevada fixação, o que as torna relevantes na indústria têxtil, especialmente nos processos de tingimento e estamparia de algodão. Adicionalmente, os corantes são tóxicos, apresentam alta solubilidade em água e possuem uma natureza não biodegradável, caracterizando-se, portanto, como poluentes persistentes, podendo acarretar danos ao meio ambiente, a saúde das pessoas e de animais (SABARISH, UNNIKRISHNAN; 2018).

O corante mais utilizado pela indústria têxtil é o azul de metileno (cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)). Ele é um corante catiônico com uma estrutura aromática heterocíclica de estrutura planar e apresenta a fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ com peso molecular 319,85 $g.mol^{-1}$ (OLADOYE *et al.*, 2022; EL KERDOUDI *et al.*, 2023). Sua estrutura química encontra-se na Figura 17 e suas principais características físico-químicas estão resumidas na Tabela 4.

Figura 17- Fórmula Estrutural do corante azul de metileno.



Fonte: KARTHI *et al.*, 2022.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do corante azul de metileno.

Parâmetros	Valor/nome
Nome científico	Azul básico 9
Número do índice de cores	52015
Máximo comprimento de onda de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$)	665 nm
Ionização	Básica
Grau de solubilidade	3,55%
Fórmula molecular	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$
Massa molecular	319,85 g.mol ⁻¹
Volume molecular	390,2 cm ³ .mol ⁻¹
Número do índice de cores	52015
pH aquoso	2,0 – 3,5

Fonte: OLADOYE *et al.*, 2022; JAYALAKSHMI, SOUNDARANAYAKI, KANNAN, 2023.

O azul de metileno é uma substância tóxica e cancerígena, caracterizada por sua elevada estabilidade, o que a associa a uma série de problemas de saúde humana, incluindo diarreia, irritação cutânea, náuseas e queimaduras oculares (DAR, BEIG, 2023). Devido à sua ampla aplicabilidade na indústria, há um significativo volume desse corante presente nas águas residuais das indústrias, que frequentemente são descartadas em corpos d'água superficiais. Concentrações superiores a 5 mg.kg⁻¹ de azul de metileno podem induzir toxicidade fatal em humanos e comprometer o ecossistema aquático. Por isso, diversas estratégias têm sido investigadas para o tratamento de águas residuais contaminadas por esse corante (OLADOYE *et al.*, 2022).

Dentre as técnicas mais utilizadas para tratamento de água contaminada com corantes orgânicos estão a coagulação química, oxidação química, fotocatalise, nanofiltração e a adsorção. O processo de adsorção apresenta muitas vantagens devido ao seu efeito proeminente e ampla capacidade de separação de compostos químicos em solução além de ser uma técnica econômica e fácil de ser operada e com alta viabilidade (WU *et al.*, 2022b).

Dentre as técnicas mais empregadas para o tratamento de águas contaminadas com corantes orgânicos, destacam-se a coagulação química, a oxidação química, a fotocatalise, a nanofiltração e a adsorção. O processo de adsorção apresenta diversas vantagens, em razão de seu efeito proeminente e ampla capacidade de separação de compostos químicos em solução, além de ser uma técnica econômica, de fácil operação e alta viabilidade (OLADOYE *et al.*, 2022).

Liu e colaboradores (2023c) realizaram um estudo sobre a adsorção de azul de metileno a partir do biocarvão preparado a partir de *Medulla Tetrapanacis* modificado com carbonato de potássio (K_2CO_3). O potencial adsorptivo do biocarvão foi analisado a partir da dosagem do adsorvente (10 – 50 mg), variação do pH da solução do corante (3 – 9) e concentração de sua concentração (50 – 500 $mg.L^{-1}$) e foi observado que o biocarvão modificado apresentou alta afinidade com a solução de azul de metileno e que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento do pH da solução e da dosagem de adsorvente, atingindo o valor máximo de 350,27 $mg.g^{-1}$.

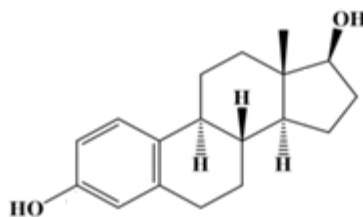
3.9.2. Hormônios

A poluição da água causada por produtos químicos desreguladores endócrinos (DEs) tem gerado preocupação devido às características de modulação endócrina. Os hormônios esteroides mais encontrados em águas residuais são o 17- β estradiol (E2), estrona (E1), estriol (E3) e 17- etinilestradiol (EE2) (DUAN *et al.*, 2019; YIN *et al.*, 2019).

Os DEs são compostos orgânicos hidrofóbicos e podem ser considerados como substâncias tóxicas mesmo em baixas concentrações ($ng.L^{-1}$) e, quando em ambiente aquático, têm o potencial de causar efeitos adversos na saúde humana e na vida selvagem, podendo causar algumas doenças, como câncer de mama e próstata (DONG *et al.*, 2018; TONG *et al.*, 2020).

O 17- β estradiol, cuja nomenclatura científica é (17 β)-estra-1,3,5(10)-trieno-3,17-diol, possui a fórmula molecular $C_{18}H_{24}O_2$, conforme ilustrado na Figura 18, e sua massa molar é de 272,4 $g.mol^{-1}$. Este hormônio é considerado o composto natural com a maior atividade endócrina, apresentando uma eficácia de 1.000 a 10.000 vezes superior à de outros DEs. De acordo com Yin e colaboradores (2019), a excreção média de E2 é de aproximadamente 347 $g.dia^{-1}$ por gestantes, 4,71 $g.dia^{-1}$ por mulheres e 1,5 $g.dia^{-1}$ por homens. Por isso, esse hormônio foi incluído pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA na “Lista de 3 Candidatos a Contaminantes de Água Potável”, destacando a relevância do tratamento de águas contaminadas por E2 como uma questão de extrema importância (DONG *et al.*, 2018; DUAN *et al.*, 2019).

Figura 18 - Fórmula estrutural do hormônio 17-β estradiol.



Fonte: QING *et al.*, 2022 (Adaptado).

O E2, quando em ambiente aquático, pode causar efeitos adversos no sistema reprodutivo de peixes, feminizando os peixes machos e reduzindo a contagem de esperma, além de alterar outras características reprodutivas dos animais (TONG *et al.*, 2020). Quando presente em águas superficiais e subterrâneas, pode ser absorvido pelas plantas, sendo então encontrados em frutas e vegetais que servem para o consumo humano, o que acarreta um maior o risco de câncer (HU *et al.*, 2020).

A remoção de E2 das águas residuais é extremamente difícil quando realizada por meio de técnicas tradicionais de tratamento, como o lodo ativado. Por isso, outras técnicas como degradação fotocatalítica, biodegradação, degradação catalítica e oxidação avançada e adsorção vem sendo estudadas para este fim (DUAN *et al.*, 2019). Dentre estes métodos, a adsorção se destaca devido à sua alta eficiência. O biocarvão tem se mostrado um adsorvente adequado para a remoção de hormônios naturais devido à sua grande área superficial e variedade de grupos funcionais em sua estrutura (TONG *et al.*, 2020).

Liu e colaboradores (2020) realizaram um estudo sobre a adsorção do 17-β estradiol em solução a partir de biocarvão e biocarvão ativado com hidróxido de potássio (KOH). Foi observado que o biocarvão ativado apresentou maior potencial adsorativo e que a eficiência de remoção foi favorecida por maiores temperaturas de pirólise, menores temperaturas ambiente de adsorção e maiores concentrações de E2.

3.10. Adsorção

A adsorção é uma das operações unitárias mais eficazes no tratamento de águas residuais, fundamentando-se na transferência de massa de substâncias presentes em uma fase fluida, denominadas adsorvatos, para a superfície de uma fase sólida porosa, conhecida como adsorvente. Esse fenômeno ocorre na interface líquido-sólido ou gás-sólido, onde a presença de um campo de forças na superfície do adsorvente propicia a diminuição da energia potencial das moléculas em relação à energia potencial do adsorvato. Essa interação facilita a separação

das substâncias presentes na fase fluida, otimizando o processo de purificação (YAGUB *et al.*, 2014; RUTHVEN, 2006).

A classificação da adsorção depende da natureza das forças existentes entre a superfície do adsorvente e as moléculas do adsorvato, sendo então denominada de fisissorção (adsorção física) ou quimissorção (adsorção química) (RUTHVEN, 2006).

A fisissorção é caracterizada por ligações intrapartículas fracas que podem ser atribuídas às forças de Van der Waals, sendo um processo reversível na maioria dos casos. Esse processo também apresenta atrações eletrostáticas como a polarização, campo dipolo-dipolo, o que é importante para adsorção de adsorventes polares (NASCIMENTO *et al.*, 2014; YAGUB *et al.*, 2014).

A quimissorção apresenta fortes interações químicas entre as moléculas de adsorvato e a superfície do adsorvente devido a uma alta transferência ou compartilhamento de elétrons, gerando ligações químicas fortes como as ligações covalentes; ligações iônicas e pontes de hidrogênio. Por isso, a quimissorção é em geral um processo irreversível que apresenta energia de adsorção substancialmente maior do que na fisissorção (YAGUB *et al.*, 2014; RUTHVEN, 2006).

Na Tabela 5 encontra-se um comparativo entre as principais propriedades na fisissorção e quimissorção.

Tabela 5 - Comparativo entre fisissorção e quimissorção.

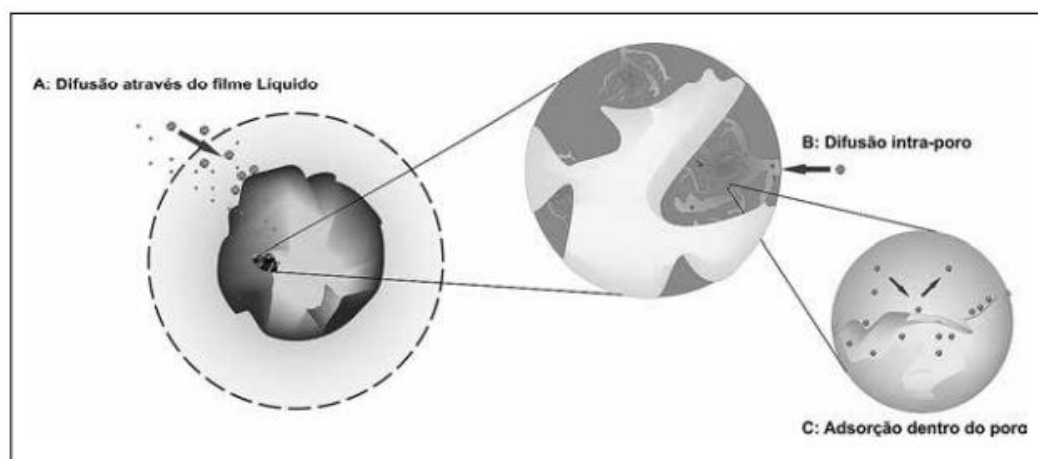
Fisissorção	Quimissorção
Baixa entalpia de adsorção	Alta entalpia de adsorção
Baixa energia de ativação	Alta energia de ativação
Interação fraca – tipo Van der Waals e polarização	Interação forte – de natureza química covalente, iônica ou ponte de hidrogênio
Reversível	Irreversível
Reação não específica	Reação específica
Baixa velocidade de reação	Alta velocidade de reação
Adsorção em monocamada	Adsorção em multicamadas
Ocorre temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura

Fonte: Ruthven, 2006.

Conforme destacado por Mahmoodi *et al.* (2019), o processo de adsorção é composto por três etapas, nas quais uma ou mais podem influenciar a taxa de adsorção das moléculas do solvente na superfície do adsorvente. Essa dinâmica é ilustrada na Figura 19:

- (i) Transferência de moléculas do solvente para a superfície externa do adsorvente a partir da camada de fluido que envolve a partícula do adsorvente;
- (ii) Difusão das moléculas de solvente para o interior dos poros do adsorvente;
- (iii) Difusão das moléculas adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Figura 19 - Etapas da adsorção.



Fonte: Nascimento, 2014.

O estudo da adsorção pode ser avaliado a partir do cálculo da capacidade de adsorção (q_t), que representa a quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ; da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e da taxa de remoção de adsorvato (%R), que podem ser calculadas conforme as Equações 09, 10 e 11 (JOSHIBA *et al.*, 2022):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (09)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (10)$$

$$\%R = \frac{(C_0 - C_f) \cdot 100}{C_0} \quad (11)$$

sendo q_t a capacidade de adsorção (mg.g^{-1}); q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_0 a concentração inicial (mg.L^{-1}); C_e a concentração no equilíbrio (mg.L^{-1}); C_f a concentração final (mg.L^{-1}); V o volume da solução (L) e m a massa de adsorvente (mg).

O fenômeno da adsorção é influenciado por muitos fatores, sendo os principais: o pH, a solubilidade e a concentração da solução de adsorvato; a temperatura e o tempo de contato durante o processo de adsorção; e as características do adsorvente, incluindo sua área superficial, densidade, tamanho dos poros e tamanho das partículas (DEBNATH e DAS, 2023).

Influência do pH

Um dos fatores mais relevantes que influenciam a capacidade de adsorção é o pH da solução, uma vez que sua variação pode impactar o equilíbrio do sistema e afetar diretamente o grau de ionização do adsorvato, a carga da superfície do adsorvente e as interações eletrostáticas entre eles (YAGUB *et al.*, 2014; DEBNATH e DAS, 2023).

O pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos adsorventes indica o pH da solução em que a carga superficial do adsorvente é neutra. Portanto, quando o pH da solução é menor que o pH_{pcz} , a superfície do adsorvente é protonada, favorecendo a adsorção de soluções aniônicas. Porém, quando o pH da solução é maior que pH_{pcz} a superfície do adsorvente se encontra negativamente carregada, favorecendo a adsorção de poluentes catiônicos (WIJEYAWARDANA *et al.*, 2022).

Influência da Concentração inicial de Adsorvato

O efeito da concentração inicial de adsorvato está relacionado à interação entre a concentração da solução e a disponibilidade de sítios na superfície do adsorvente. De maneira geral, observa-se que a capacidade de adsorção tende a aumentar gradativamente com o aumento da concentração inicial, uma vez que concentrações mais elevadas proporcionam uma força motriz mais intensa para superar a resistência à transferência de massa entre as moléculas da solução e o adsorvente (DU *et al.*, 2023). Entretanto, a porcentagem de remoção diminui com o aumento da concentração inicial devido à saturação dos sítios ativos (AZIZ *et al.*, 2023).

Influência da Temperatura

A temperatura é um parâmetro crucial no processo de adsorção, uma vez que pode influenciar significativamente a capacidade de adsorção do adsorvente. Quando a capacidade de adsorção aumenta em função do aumento da temperatura, o processo é considerado endotérmico. Tal fenômeno ocorre devido ao aumento da mobilidade das moléculas de adsorvato e à ampliação do número de sítios ativos, resultante da desobstrução dos poros do adsorvente. Por outro lado, quando se observa uma diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, o processo é classificado como exotérmico, uma vez que, nessas situações, o aumento da temperatura reduz as forças de adsorção entre as espécies da solução e os sítios ativos na superfície do adsorvente (YAGUB *et al.*, 2014).

Influência da Dosagem de Adsorvente

A porcentagem de remoção de adsorvato está intimamente relacionada à dosagem do adsorvente utilizado. Em termos gerais, observa-se que a porcentagem de remoção aumenta com o incremento na dosagem do adsorvente até um ponto ótimo, uma vez que a quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente cresce em função do aumento da dosagem. No entanto, após alcançar esse ponto ótimo, a porcentagem de remoção pode permanecer constante ou até diminuir. Esse fenômeno pode ser atribuído à agregação das partículas de adsorvente, o que reduz a área superficial disponível para a adsorção (AZIZ *et al.*, 2023; JOSHIBA *et al.*, 2022).

Influência do Tempo de Contato

O tempo de contato é um dos principais parâmetros no processo de adsorção, estando diretamente relacionado à taxa de adsorção; assim, seu estudo e otimização são essenciais para a eficácia do procedimento. No estágio inicial da adsorção, observa-se um aumento acentuado na quantidade adsorvida em um curto intervalo de tempo, indicando que a adsorção ocorre predominantemente na superfície do adsorvente. Com o passar do tempo, a taxa de adsorção diminui, resultando em uma redução da eficiência do processo até que se atinja o equilíbrio (YE *et al.*, 2022; NNADOZIE e AJIBADE, 2021; LIU *et al.*, 2022b).

Influência do Tamanho da Partícula de Adsorvente

As propriedades de adsorção dos adsorventes são controladas principalmente pela estrutura dos poros de adsorção e pelas suas características químicas da superfície (JIA *et al.*, 2023). Em relação à partícula do adsorvente, quanto menor o tamanho da partícula, maior é a taxa de adsorção, pois a difusão das moléculas de adsorvato é facilitada devido a uma menor resistência à transferência de massa (ZHOU *et al.*, 2022).

3.10.1. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é um dos fatores mais relevantes na avaliação da eficiência de um adsorvente, pois representa a taxa de remoção das moléculas de adsorvato em função do tempo. Esse processo é influenciado por características físicas e químicas dos adsorventes e dos adsorvatos, bem como pelas condições operacionais, incluindo a temperatura de reação. A análise dos dados cinéticos permite determinar o tempo de equilíbrio da reação e avaliar a influência da concentração inicial (OLIVEIRA *et al.*, 2022; SANTOS *et al.*, 2020).

A cinética de adsorção descreve o fenômeno de transferência de massa de um ou mais componentes e pode ser dividida em três etapas distintas (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

- (i) Transferência de massa externa, a qual se refere ao deslocamento de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula do adsorvente, originando-se da camada de fluido que se forma ao redor da partícula. Esta etapa pode ser afetada pela agitação do sistema e pela concentração do adsorvato.
- (ii) Difusão no poro, geralmente considerada a etapa determinante do processo. Ocorre quando as moléculas do fluido se difundem para o interior dos poros do adsorvente.
- (iii) Difusão na superfície, que se refere à adsorção das moléculas ao longo da superfície dos poros do material adsorvente.

A partir dos dados obtidos nos ensaios de a cinética de adsorção, é possível determinar o mecanismo de reação e as etapas controladoras, bem como parâmetros importantes do processo, por meio da aplicação de modelos matemáticos. Os modelos mais utilizados são os de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO, MCKAY, 1998).

Modelo de Pseudo-Primeira Ordem (PPO)

O modelo de pseudo-primeira ordem (PPO), também conhecido como equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), é considerado um dos primeiros modelos a descrever a taxa de adsorção em sistemas sólido-líquido. Esse modelo afirma que a taxa de adsorção é controlada por apenas uma etapa determinante, sendo diretamente proporcional ao número de sítios ativos livres do adsorvente. A equação de Lagergren encontra-se expressa na Equação 12:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (12)$$

Sendo q_t e q_e as capacidades de adsorção no tempo t e no equilíbrio (mg.g^{-1}); k_1 é a constante da taxa de velocidade para o modelo de PPO (min^{-1}) e t é o tempo de reação (min).

De acordo com Sem Gupta e Bhattacharyya (2011), o valor da constante k_1 é dependente da concentração inicial do adsorvato e, de maneira geral, tende a diminuir com o aumento da concentração. Além disso, para que a reação seja considerada de pseudo-primeira ordem (PPO), ela deve representar toda a faixa de tempo de contato estudada; caso contrário, o mecanismo de adsorção deve ser considerado mais complexo do que o de pseudo-primeira ordem.

Modelo de Pseudo-Segunda Ordem (PSO)

O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) afirma que a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado do número de sítios ativos livres do adsorvato e propõe que o processo de adsorção ocorre em duas etapas reversíveis, sendo a primeira uma etapa de difusão externa, que ocorre na superfície do adsorvente e a segunda corresponde a difusão entre os poros do material (HO, MCKAY, 1998). Esse modelo pode ser descrito a partir da Equação 13:

$$q_t = \frac{k_2 \cdot t \cdot q_e^2}{(1 + k_2 \cdot t \cdot q_e)} \quad (13)$$

Sendo q_t e q_e as capacidades de adsorção no tempo t e no equilíbrio (mg.g^{-1}); k_2 é a constante da taxa de velocidade para o modelo de PSO ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e t é o tempo de reação (min).

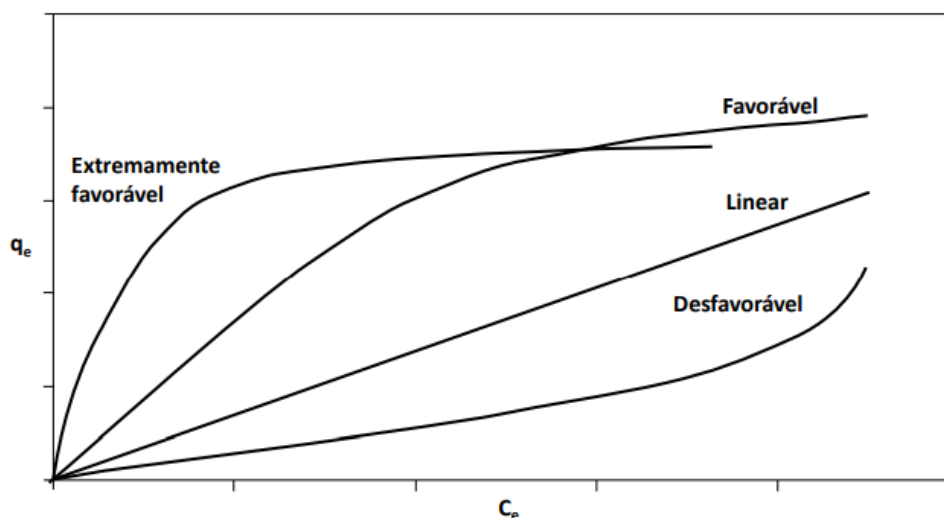
De acordo com Sem Gupta e Bhattacharyya (2011), o valor da constante k_2 depende das condições operacionais utilizadas, como concentração inicial do adsorvato, pH do meio, temperatura e velocidade de agitação.

3.10.2. Isotermas de Adsorção

O equilíbrio da adsorção determina a capacidade do adsorvente de reter moléculas de um determinado adsorvato em condições de temperatura constante. Para a caracterização deste fenômeno, são elaboradas curvas conhecidas como isotermas de adsorção, que correlacionam a concentração do adsorvato no equilíbrio (C_e), representada no eixo das abscissas, com a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), plotada no eixo das ordenadas. O estudo das isotermas de adsorção é de suma importância, pois possibilita a compreensão das interações que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato (BANSAL e GOYAL, 2005).

As isotermas de adsorção apresentam diferentes formas a depender do sistema analisado, conforme apresentado na Figura 20. As curvas mais comuns são denominadas favoráveis, extremamente favoráveis, não favoráveis, linear e irreversível.

Figura 20 - Tipos de curva de isotermas de adsorção.



Fonte: Nascimento *et al.*, 2014.

As isotermas côncavas são classificadas como favoráveis, uma vez que demonstram uma elevada taxa de remoção do adsorvato, mesmo em baixas concentrações de solução. Por outro lado, as isotermas convexas, que ocorrem com menor frequência, são consideradas desfavoráveis, pois indicam uma baixa capacidade de adsorção, mesmo em altas concentrações de solução. Quando a quantidade de soluto adsorvida no adsorvente é diretamente proporcional à concentração do soluto em solução no equilíbrio, estabelece-se uma isoterma linear. Por fim, a isoterma irreversível indica que a capacidade de adsorção não é afetada pela concentração de equilíbrio do adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os dados experimentais podem ser analisados por meio de diversos modelos matemáticos empregados para descrever o comportamento do sistema. Entre esses modelos, destacam-se os de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

Isoterma de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir é um dos mais utilizados para representar o processo de adsorção. Ele assume que a adsorção ocorre em monocamada com um número de sítios ativos definidos, em que estes sítios possuem energia semelhante e não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas. A etapa limitante da reação é a adsorção na superfície, que representa o limite máximo de adsorção para o processo (JEMUTAI-KIMOSOP *et al.*, 2022; ATUGODA *et al.*, 2021). Esse modelo pode ser representado pela Equação 14 (LANGMUIR, 1918):

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (14)$$

Sendo $q_{m\acute{a}x}$ a capacidade máxima de adsorção em monocamada (mg.g^{-1}); C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}) e K_L a constante da isoterma de Langmuir (L.mg^{-1}). Este último parâmetro é dependente da temperatura e está relacionado com a energia de adsorção. Valores muito pequenos de K_L indicam menor afinidade na ligação entre o adsorvato e adsorvente, fato característico do processo de fisissorção (NNADOZIE e AJIBADE, 2021; PINHEIRO *et al.*, 2013).

Isoterma de Freundlich

Este modelo não linear considera que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea, envolvendo um mecanismo de adsorção multicamadas. Além disso, postula que a capacidade de adsorção aumenta de forma exponencial com o aumento da concentração inicial do adsorvato, caracterizando, assim, diversos tipos de sítios de adsorção que apresentam energias de adsorção distintas (ATUGODA *et al.*, 2021; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (15)$$

Sendo q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}); K_F a constante da isoterma de Freundlich (mg.g^{-1}) e $1/n$ é o fator de heterogeneidade.

De acordo com Nnadozie e Ajibade (2021), o parâmetro n indica a favorabilidade da reação, sendo favorável quando n apresenta valor maior que 1, pois o adsorvente apresenta maior heterogeneidade dos sítios e maior afinidade com o adsorvato. Já quando n é menor que 1, o processo é desfavorável pois indica maior homogeneidade da superfície do adsorvente.

Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo empírico proposto por Redlich e Peterson é descrito por uma equação que incorpora três parâmetros, apresentando uma dependência linear no numerador e uma função exponencial no denominador (Equação 16). Este modelo é utilizado para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla gama de concentrações, sendo aplicável a sistemas homogêneos e heterogêneos. Além disso, combina características das isotermas de Langmuir e Freundlich em uma única equação, fornecendo um mecanismo híbrido que reflete uma adsorção monocamada não ideal (MEILI *et al.*, 2019; HIJAB *et al.*, 2021).

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + \alpha_{RP} \cdot C_e^\beta} \quad (16)$$

Sendo q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}); K_{RP} a constante do modelo da isoterma de Redlich-Peterson (L.mg^{-1}); α_{RP} é a constante da isoterma de Redlich-Peterson (L.mg^{-1}) ^{β} e β é o expoente do modelo da isoterma de Redlich-Peterson que deve estar no intervalo entre 0 e 1 (REDLICH e PETERSON, 1959).

Quando β apresenta valores mais próximos a 1, o sistema apresenta o comportamento aproximado ao descrito pelo modelo de Langmuir. Quando β tende a 0, o sistema se assemelha ao modelo de Freundlich (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Isoterma de Sips

A isoterma de Sips combina os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo também conhecida como isoterma de Langmuir-Freundlich. Em concentrações mais baixas de soluto, este modelo segue o comportamento da isoterma de Freundlich, mas se aproxima da equação de Langmuir em altas concentrações do adsorvato (HIJAB *et al.*, 2021). A equação de Sips é definida por (SIPS, 1948):

$$q_e = \frac{q_{ms} \cdot K_S \cdot C_e^{ms}}{1 + K_S \cdot C_e^{ms}} \quad (17)$$

Sendo q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}); q_{ms} a capacidade máxima de adsorção teórica de Sips (mg.g^{-1}); K_S a constante de equilíbrio de Sips (L.mg^{-1}) e ms é a constante exponencial de Sips.

3.10.3. Termodinâmica de Adsorção

A energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), a variação de entalpia padrão (ΔH°) e a variação de entropia padrão (ΔS°) que permitem a avaliação da influência da temperatura no processo de adsorção de materiais. A partir do estudo termodinâmico também é possível determinar o mecanismo que ocorre durante a adsorção em um sistema específico (JOSHIBA *et al.*, 2022).

Para a obtenção desses parâmetros termodinâmicos, é necessário determinar a constante de equilíbrio termodinâmico (K_e) a partir do modelo isotérmico de melhor ajuste aos dados experimentais, sendo fundamental que o estudo seja realizado em pelo menos três pontos de temperatura distintos (NASCIMENTO *et al.*, 2014). De acordo com as leis

termodinâmicas, a energia de Gibbs (ΔG°) pode ser calculada a partir da sua equação fundamental, apresentada na Equação 18:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_e) \quad (18)$$

Sendo R a constante real dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T a temperatura do sistema (K) e K_e a constante de equilíbrio termodinâmico.

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) indica a espontaneidade e a viabilidade de um processo. Valores negativos de ΔG° indicam um processo espontâneo e favorável, enquanto valores positivos de ΔG° refletem um sistema não espontâneo e não favorável (QUINTELA *et al.*, 2020). De acordo com Liu e colaboradores (2022b) quanto mais negativo for o valor de ΔG° , mais favorável e espontâneo se torna o processo.

A variação de entalpia padrão (ΔH°) determina a transferência de energia durante o processo de adsorção. Valores positivos de ΔH° indicam que o sistema absorveu energia do ambiente e é favorecido pelo aumento da temperatura, classificando-se, portanto, como endotérmico. Em contrapartida, valores negativos de ΔH° caracterizam processos exotérmicos, nos quais o sistema libera energia para o ambiente (AZIZ *et al.*, 2023). De acordo com Atugoda e colaboradores (2021), valores de ΔH° entre 0 e -20 kJ.mol^{-1} correspondem ao processo de fisissorção, enquanto valores entre -80 e -400 kJ.mol^{-1} indicam que a adsorção ocorreu por meio de quimissorção.

A variação de entropia (ΔS°) analisa o grau de liberdade na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção. Valores positivos de ΔS° indicam um aumento na aleatoriedade na interface sólido-líquido do sistema, bem como alterações na estrutura do adsorvente. Em contrapartida, valores negativos de ΔS° sugerem uma tendência de ordenação no sistema, resultando em uma diminuição do grau de liberdade na interface (DU *et al.*, 2023).

Os valores da variação de entalpia (ΔH°) e da variação de entropia (ΔS°) podem ser calculados a partir da construção do gráfico referente à equação de Van't Hoff, representada na Equação 19, sendo ΔH° encontrado a partir do coeficiente angular $\left(\frac{-\Delta H^\circ}{R}\right)$ e ΔS° a partir do coeficiente linear $\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right)$.

$$\ln(K_e) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (19)$$

Sendo R a constante real dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T a temperatura do sistema (K) e K_e a constante de equilíbrio termodinâmico.

4. METODOLOGIA

4.1. Reagentes

Para o processo de pirólise, foram empregadas amostras de resíduo lignocelulósico (RLC) oriundas da produção de etanol de segunda geração, fornecidas pela empresa GranBio, situada em São Miguel dos Campos, Alagoas. O carbonato de potássio anidro em pó P.A. (NEON, 99%), foi utilizado tanto como catalisador quanto como agente ativador. Na etapa de adsorção, foram utilizados o hormônio β -estradiol (Sigma-Aldrich, 98%) e o corante azul de metileno hidratado P.A. (NEON, 99%).

4.2. Biomassa

4.2.1. Pré-tratamento do RLC

Inicialmente, o RLC foi triturado a partir de um moinho de facas e em seguida foi peneirado para apresentar granulometria entre 60 e 100 mesh, conforme o esquema apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Diagrama do pré-tratamento do RLC.



Fonte: Autora, 2023.

4.2.2. Caracterização do RLC

Análise Imediata

A análise imediata do RLC foi realizada no trabalho de Sandes e colaboradores (2021) e desenvolvida no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP). O procedimento foi realizado de acordo com a metodologia descrita abaixo.

a) *Teor de Umidade:*

O teor de umidade do resíduo lignocelulósico (RLC) foi determinado em conformidade com a adaptação da norma NBR 14929 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2003). Inicialmente, foram pesadas 5 g da amostra utilizando uma balança analítica (Marca SHIMADZU; Modelo AY220). A amostra foi, em seguida, submetida a um processo de secagem em uma estufa (Marca FANEM; Modelo ORION 515) a 105 °C por um período de 24 horas. Ao final desse processo, a amostra foi pesada novamente em uma balança analítica, e o teor de umidade foi calculado conforme a Equação 20.

$$Umidade (\%) = \frac{100 \cdot (W_i - W_f)}{(W_i - W_c)} \quad (20)$$

sendo:

- W_i a soma da massa da cápsula com a massa inicial da amostra;
- W_f a soma da massa da cápsula com a massa final da amostra após a secagem;
- W_c a massa da cápsula.

Após a etapa de pré-tratamento, a biomassa foi submetida a um processo de caracterização, que permitiu a identificação dos constituintes básicos presentes na amostra, bem como a determinação da temperatura de degradação ideal para a execução do procedimento pirolítico.

b) *Teor de cinzas:*

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a ABNT, 2017. Inicialmente, foi pesado 1,0 g de amostra em um cadinho de porcelana, previamente aquecido em uma estufa (Marca FANEM; Modelo ORION 515) por 24 horas e resfriado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. O cadinho, juntamente com a amostra, foi então aquecido em uma mufla (Marca EDG, Modelo 3P-S/3000) a 800 °C durante 3 horas. Em seguida, a temperatura da mufla foi reduzida até 120°C, e o material foi transferido para um dessecador até retornar à temperatura ambiente, sendo pesados em seguida em uma balança analítica (Marca BEL, Modelo MARK 500). O teor de cinzas da biomassa foi calculado utilizando a Equação 21:

$$T_C (\%) = \frac{M_{final}}{M_{inicial}} \cdot 100 \quad (21)$$

sendo:

- T_C o teor de cinzas;
- $M_{inicial}$ a massa do cadinho e amostra antes do processo de aquecimento;
- M_{final} a massa do cadinho e amostra após o processo de aquecimento.

c) *Teor de voláteis:*

A análise do teor de materiais voláteis foi conduzida de acordo com a norma NBR A16587 (ABNT, 2017). a 105 °C por 24 horas para a remoção da umidade, sendo posteriormente armazenada em um dessecador até a pesagem. O cadinho foi aquecido na mufla (Marca EDG, Modelo 3P-S/3000) a uma temperatura de 200 °C por 30 minutos. Após esse período, o cadinho foi colocado no dessecador até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, o cadinho foi pesado separadamente, e 1,0 g da amostra de biocarvão previamente seco foi adicionado; o cadinho foi pesado novamente utilizando uma balança analítica (Marca BEL, Modelo MARK 500). Posteriormente, o cadinho foi levado à mufla, onde permaneceu por 7 minutos a 950 °C. Após esse intervalo, o cadinho foi transferido para o dessecador por 1 hora. Ao final desse período, a massa final da amostra foi determinada, possibilitando o cálculo da porcentagem de materiais voláteis por meio da Equação 22:

$$T_{MV} (\%) = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \cdot 100 \quad (22)$$

Sendo:

- T_{MV} o teor de voláteis;
- $m_{inicial}$ a massa inicial da biomassa;
- m_{final} a massa final da biomassa após o processo térmico.

d) *Determinação do carbono fixo:*

O teor de carbono fixo foi determinado após a eliminação da umidade e dos materiais voláteis utilizando a Equação 23.

$$T_{CF} (\%) = 100 - T_C - T_{MV} \quad (23)$$

Sendo:

- T_{CF} o teor de carbono fixo;
- T_C o teor de cinzas;
- T_{MV} o teor de voláteis.

e) *Poder calorífico:*

A análise foi realizada em um calorímetro (Marca IKA C200) onde foi pesado 0,5g do RLC em um cadinho de inox e acoplado um fio de algodão para combustão. Assim, a bomba calorimétrica adiabática pôde medir o poder calorífico superior. O poder calorífico inferior foi obtido subtraindo o poder calorífico superior pelo calor latente de vaporização da água de acordo com a temperatura em que as análises forem realizadas, conforme apresentado na Equação 24:

$$PC_{inferior} = PC_{superior} - \text{Calor Latente de Vaporização da Água} \quad (24)$$

Sendo:

- $PC_{inferior}$ o poder calorífico inferior;
- $PC_{superior}$ o poder calorífico superior.

Análise Termogravimétrica (TGA)

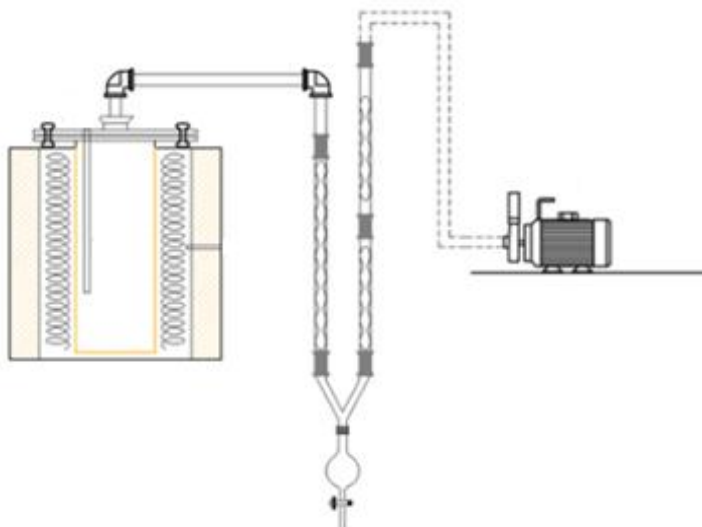
Na análise termogravimétrica foi utilizado uma termobalança (SHIMADZU, Modelo DTG-60H), verificando o comportamento e a estabilidade térmica a partir do aumento da temperatura. Foi pesado aproximadamente 5 mg da amostra, utilizando uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera inerte de gás nitrogênio com vazão de $40\text{mL}.\text{min}^{-1}$, até uma temperatura final de 800°C . A partir dos dados obtidos foi então determinada a temperatura de pirólise a ser utilizada.

4.3.Pirólise

4.3.1. Produção dos biocarvões

Para a pirólise foi usado um forno tubular, modelo JUNG de 1KW (LT6 2010), disponível no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP). As condições de operação utilizadas foram características de uma pirólise lenta, na temperatura final de 600°C , com taxa de aquecimento a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Após atingida a temperatura de pirólise, o tempo de residência de 90 minutos e a temperatura do banho foi de 5°C . Na Figura 22 encontra-se um desenho esquemático da unidade de pirólise.

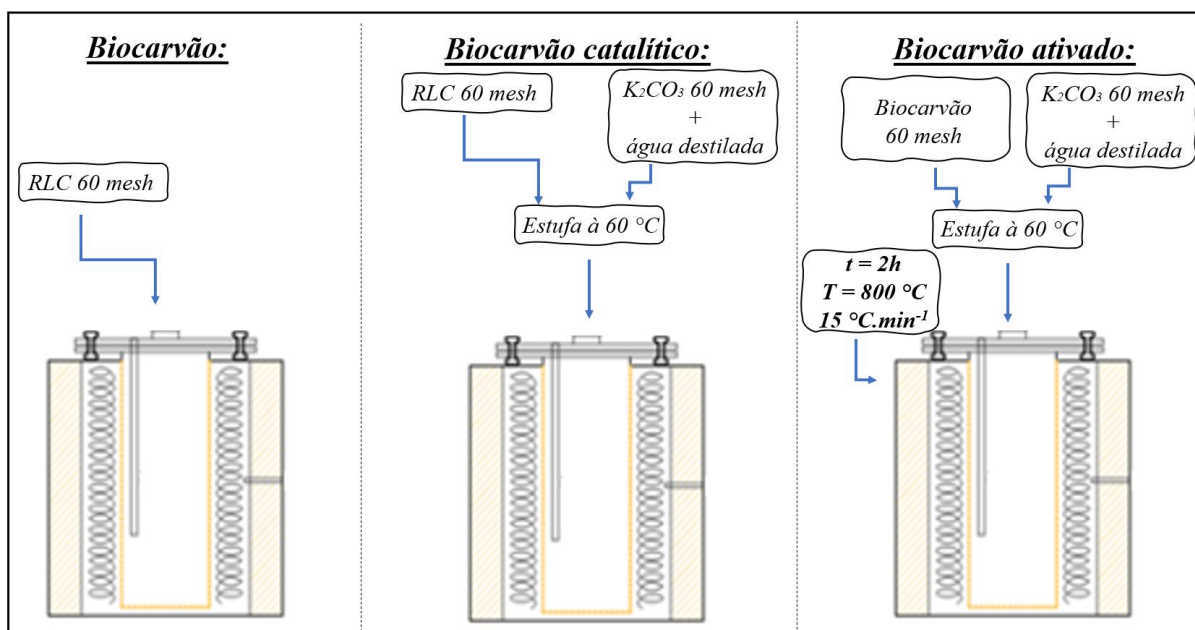
Figura 22 - Desenho esquemático da unidade de pirólise.



Fonte: Autora, 2023.

O procedimento para obtenção dos biocarvões se encontra resumido na Figura 23 e detalhado no texto subsequente.

Figura 23 - Esquema para obtenção do biocarvão, biocarvão ativado e biocarvão catalítico.



Fonte: Autora, 2024.

Biocarvão:

A obtenção do biocarvão foi realizada por meio da pirólise do resíduo lignocelulósico (RLC), seguindo os parâmetros descritos no texto inicial. O biocarvão obtido foi peneirado

para alcançar uma granulometria de 60 mesh, e, em seguida, prosseguiu para as etapas de caracterização e testes de adsorção.

Biocarvão ativado:

O biocarvão ativado foi produzido a partir da ativação do biocarvão previamente preparado. Para isso, o biocarvão foi impregnado com carbonato de potássio (K_2CO_3) na proporção de 1:3 (STASI *et al.*, 2021), e a mistura foi diluída com água destilada para promover a homogeneização. A mistura foi mantida em agitação por 24 horas e, em seguida, transferida para uma estufa a 60 °C até que estivesse completamente seca. O biocarvão impregnado foi então colocado em um reator tubular para o processo térmico de ativação, que ocorreu a uma temperatura final de 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹, tempo de residência de 120 minutos e temperatura do banho de 10 °C. Após a retirada do biocarvão ativado do reator, este foi submetido a um processo de lavagem com água destilada por decantação, até que o pH da água se tornasse neutro. Em seguida, o biocarvão ativado foi colocado em uma estufa a 60 °C para secagem e, por fim, foi peneirado para alcançar uma granulometria de 60 mesh, prosseguindo para as etapas de caracterização e testes de adsorção.

Biocarvão catalítico:

O biocarvão catalítico foi produzido por meio da pirólise catalítica do RLC. Para isso, o carbonato de potássio (K_2CO_3) foi peneirado utilizando uma peneira com granulometria de 60 mesh e, em seguida, diluído em água. A solução resultante foi misturada com o RLC na proporção de 1:3 (STASI *et al.*, 2021) e submetida a secagem em uma estufa a 60 °C até que a mistura estivesse completamente seca. Posteriormente, a biomassa impregnada foi inserida em um reator tubular e a pirólise catalítica foi realizada nas mesmas condições operacionais da pirólise convencional. Após a remoção do biocarvão catalítico do reator, este foi lavado com água destilada por decantação até que o pH da água se tornasse neutro. Após esse processo, o material foi peneirado para atingir uma granulometria de 60 mesh, seguindo então para as etapas de caracterização e testes de adsorção.

Cálculo do Rendimento:

Por fim, os produtos obtidos – biocarvão, bio-óleo e biogás – foram coletados e pesados para o cálculo do rendimento, conforme as equações abaixo:

$$R_{biocarvão}(\%) = \frac{m_{biocarvão}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (25)$$

$$R_{bio-óleo}(\%) = \frac{m_{bio-óleo}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (26)$$

$$R_{gases}(\%) = 100 - R_{biocarvão} - R_{bio-óleo} \quad (27)$$

Sendo:

- $m_{biocarvão}$ a massa de biocarvão obtida na pirólise;
- $m_{bio-óleo}$ a massa de bio-óleo obtida na pirólise;
- $m_{inicial}$ a massa da amostra inserida no reator de pirólise;
- $R_{biocarvão}$ o rendimento de biocarvão;
- $R_{bio-óleo}$ o rendimento de bio-óleo e
- R_{gases} o rendimento dos gases não condensáveis.

4.4.Caracterização dos Biocarvões

4.4.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva é uma técnica analítica que permite uma varredura abrangente dos raios-X emitidos pela amostra em resposta à incidência de partículas carregadas. A análise foi realizada em um espectrofotômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (Marca SHIMADZU, Modelo EDX-7000/8000), que quantifica os elementos presentes na amostra, permitindo a determinação da matéria inorgânica.

4.4.2. pH no Ponto de Carga Zero (pH_{pzc})

A determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}) foi realizada utilizando o método dos 11 pontos. Para isso, foram preparadas 11 soluções com pH variando de 2 a 11 e em seguida adicionou-se 50 mL de cada solução preparada erlenmyers de 50 mL juntamente com 50 mg do biocarvão utilizado. Os erlenmyers foram inseridos numa incubadora Shaker à 30 °C com agitação de 140 rpm por 24 horas. Em seguida, as soluções foram filtradas e o pH final foi lido a partir de um pHmetro.

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico TESCAN, modelo LMU – Vega 3 e foi realizada no laboratório de química do Instituto Federal de Alagoas (IFAL). Por se tratar de uma amostra isolante que tende a acumular carga elétrica, foi necessário realizar um pré-preparo das amostras a partir da metalização por 6 minutos com

alvo de ouro com corrente de 10 mA em um metalizador Sanyu Electron Quick Coater SC-701.

4.4.4. *Adsorção/Dessorção de N₂ pelo Método BET*

As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K (-196 °C) foram realizadas em um equipamento NOVA 1200e (Surface Area & Pore Size Analyser, Quantschrome Instruments – versão 11.0). As amostras serão pré-tratadas em uma célula de vidro (Tipo: Sample Cell buld 9mm P/N 74064) a uma temperatura de 120 °C sob vácuo durante 4h. As áreas superficiais específicas foram determinadas pelo modelo de Brunnauer, Emmett e Teller (BET) e o volume de poro e a média de diâmetro de poro pelo modelo de Barrett, Jpyner e Halenda (BJH).

4.4.5. *Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

As análises de FTIR foram realizadas utilizando uma pequena quantidade da amostra misturada com brometo de potássio PA ACS (Dinâmica). O equipamento utilizado foi um FTIR IR PRESTIGE 21 (Shimadzu) com acessório de reflectância difusa na faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, com a resolução de 4 cm⁻¹ e modo transmitância 60 scans.

4.5. Estudo de Adsorção

O estudo de adsorção foi realizado utilizando como adsorventes o biocarvão, biocarvão ativado e bicoarvão catalítico para os adsorvatos corante azul de metileno (AM), e hormônio β -estradiol (17 β -S).

4.5.1. *Cinética de Adsorção*

O estudo cinético foi realizado em triplicata a uma temperatura de 30 °C e sob agitação constante de 140 rpm em um shaker (SL 222), com o objetivo de analisar o tempo de remoção e os possíveis mecanismos envolvidos no processo de adsorção do corante AM (20, 30 e 40 mg.L⁻¹), e do hormônio 17 β -S (10, 15 e 20 mg.L⁻¹) (DU *et al.*, 2023).

Para o estudo da cinética do AM foram utilizados 50 mg de cada adsorvente e 50 mL da solução do corante e as amostras foram retiradas nos tempos: 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos. Enquanto para o 17 β -S a massa de adsorvente e o volume da solução foram de 20 mg e 20 mL respectivamente, com tempos de retirada de amostras de: 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos. Após a retirada das soluções, estas foram inseridas em uma centrífuga (Solab SL-700), onde permaneceram por 10 minutos em agitação constante de

3000 rpm para separação entre a solução final e o adsorvente e em seguida foi realizada a leitura no espectrofotômetro (Phox SP-V3210) no comprimento de onda de 665 nm (MEILI *et al.*, 2019) para AM e no espectrofotômetro (Shimadzu modelo UV-1800) no comprimento de onda de 280 nm para o 17 β -S (LIU *et al.*, 2020) nm. Por fim, foi realizado o cálculo da concentração final das soluções utilizando as Equações 28 e 29 para AM e 17 β -S respectivamente, obtidas a partir das curvas de calibração construídas que se encontram no Apêndice A e B.

$$C = 14,173 \cdot abs - 0,9282 \quad (28)$$

$$C = 10,6742 \cdot abs + 0,1573 \quad (29)$$

Sendo C a concentração em mg.L⁻¹ e abs a absorvância lida a partir do espectrofotômetro.

Por fim, foi avaliado o comportamento cinético dos sistemas de adsorção utilizados, a partir do ajuste dos dados aos modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e ao de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999), utilizando as equações 09 e 10 respectivamente.

4.5.2. Isoterma de Adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas em triplicata nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C e sob agitação constante de 140 rpm em um Shaker (SL 222) para a determinação do mecanismo de adsorção e a natureza de interação entre o adsorvente e o adsorvato a partir da relação entre a quantidade adsorvida (q_e) e a concentração de equilíbrio (C_e).

Para as isotermas do AM foram utilizados 50 mg de adsorvente e 50 mL da solução de corante (20, - 40 mg.L⁻¹) e 20 mg de adsorvente e 20 mL das soluções para o 17 β -S (10 - 20 mg.L⁻¹). Os erlenmeyers permaneceram em agitação constante no Shaker pelo tempo de equilíbrio determinado a partir do estudo cinético. Em seguida, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos em uma centrífuga (Solab SL-700), onde permaneceram por 10 minutos em agitação constante de 3000 rpm e em seguida foi realizada a leitura da absorbância das soluções a partir do espectrofotômetro (Phox SP-V3210 e Shimadzu modelo UV-1800) para a realização do cálculo da concentração final utilizando as Equações 24 e 25.

Em seguida, foram utilizados os modelos de Langmuir (Equação 14), Freundlich (Equação 15), Redlich-Petterson (Equação 16) e Sips (Equação 17) para ajuste aos dados experimentais obtidos.

4.5.3. Estudo Termodinâmico

A termodinâmica dos processos de adsorção foi estimada de acordo com as Equações 19 e 20 (QIN *et al.*, 2022):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (19)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (20)$$

Sendo: K_d a constante de equilíbrio de adsorção; q_e (mg.g⁻¹) e C_e (mg.L⁻¹) a capacidade de adsorção de equilíbrio e a concentração do adsorvato, respectivamente; R (8,314, J·mol⁻¹·K⁻¹) a constante do gás; T (K) a temperatura de adsorção; ΔG° (KJ/mol) é a variação de energia livre; ΔH° (KJ/mol) e ΔS° (J/mol·K) são obtidos a partir da inclinação e interceptação do gráfico ponto-linha de $\ln K_d$ e $1/T$.

4.5.4. Avaliação estatística dos ajustes dos modelos

A análise de erros é uma abordagem utilizada para avaliar matematicamente a proximidade entre os dados experimentais e os valores calculados. Esse método permite uma avaliação objetiva da precisão e da confiabilidade de um modelo em representar os dados observados. Por isso, a seleção dos modelos cinético e isotérmico mais apropriados para os dados experimentais foi feita considerando os seguintes critérios: maior valor do coeficiente de correlação linear (R^2) (Equação 30), menor valor do erro médio relativo (ARE) (Equação 31) e menor valor do índice de Akaike (AIC) (equação 32) (WANG *et al.*, 2024).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{1,mod})^2} \quad (30)$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{i,exp} - y_{i,mod}}{y_{i,exp}} \right| \quad (31)$$

$$AIC = n \ln \left(\frac{SSE}{n} \right) + 2n_p + \frac{2n_p (n_p + 1)}{n - (n_p + 1)} \quad (32)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2 \quad (33)$$

Sendo:

$y_{i,exp}$ o valor experimental;

$y_{i,mod}$ o valor previsto pelo modelo;

$y_{1,\text{mod}}$ a média dos valores previstos pelo modelo;

n o número de pontos experimentais;

n_p o número de parâmetros do modelo avaliado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do RLC

A análise imediata do resíduo lignocelulósico (RLC) foi previamente conduzida em estudos anteriores realizados pelo LASSOP, conforme documentado na literatura por Sandes *et al.* (2021), com os resultados sintetizados na Tabela 6.

O teor de umidade do RLC foi de 7,34%, demonstrando-se adequado ao processo de pirólise. Conforme referências na literatura, a umidade da biomassa deve ser mantida abaixo de 25% para otimizar a eficiência do processo. Teores elevados de umidade podem resultar em uma taxa de aquecimento mais lenta, instabilidade na temperatura de pirólise devido ao excesso de vapor liberado e redução no rendimento de produtos sólidos (CHEN *et al.*, 2022b; VIEIRA *et al.*; 2023).

O teor de cinzas corresponde aos minerais inorgânicos incombustíveis remanescentes após a combustão da biomassa (ONOKWAI *et al.*, 2022). A amostra exibiu um teor de cinzas de 3,95% (OKE *et al.*, 2022). O teor de voláteis e o teor de carbono fixo representam a quantidade de vapor condensável e não condensável liberada quando a amostra é aquecida e o resíduo combustível sólido após o aquecimento da biomassa respectivamente (ONOKWAI *et al.*, 2022). O RLC apresentou um alto percentual de voláteis (79,45%) e um baixo teor de carbono (16,60%), características típicas de materiais que apresentam alta taxa de combustão devido à rápida queima do combustível (SANDES *et al.*, 2021).

O poder calorífico depende da composição da biomassa e determina a quantidade de calor liberada pela combustão completa de uma unidade de massa de combustível (ONOKWAI *et al.*, 2022). O RLC apresentou valores de 21,84 e 19,39 MJ.kg⁻¹ para o poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI) respectivamente. Estes valores superam os encontrados na literatura para materiais derivados da lignina (YIN *et al.*, 2023).

Tabela 6 - Análise Imediata do RLC.

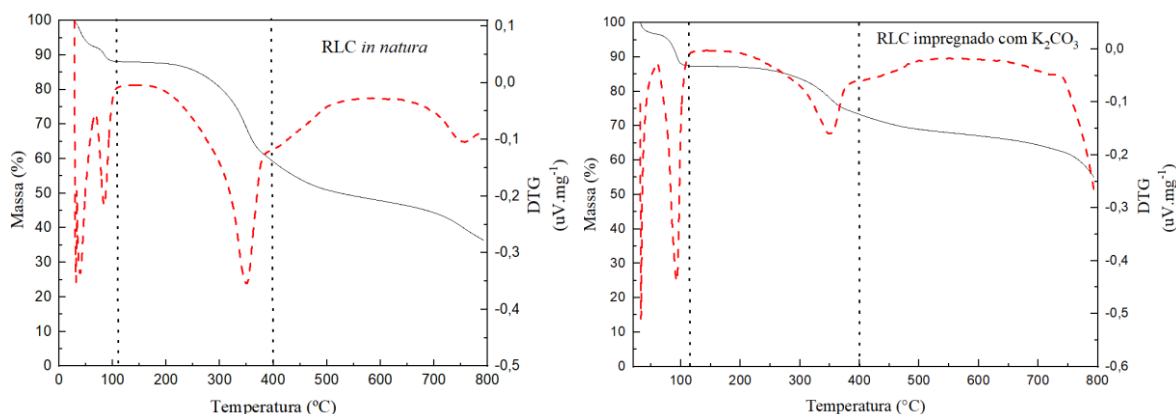
Teor de umidade	Teor de cinzas	Teor de voláteis	Teor de carbono	PCS (MJ.kg⁻¹)	PCI (MJ.kg⁻¹)
7,34 ± 0,36	3,95 ± 0,35	79,45 ± 0,07	16,60 ± 0,28	21,84	19,39

Fonte: SANDES *et al.*, 2021.

*PCS – poder calorífico superior; PCI – poder calorífico inferior.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para a biomassa e para biomassa impregnada com o carbonato de potássio (K₂CO₃) na proporção de 3:1. Com base nessas análises, foram elaborados os gráficos apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Análise Termogravimétrica e derivada do RLC e RLC impregnado com K_2CO_3 .



Fonte: Autora, 2024.

A análise termogravimétrica (TGA) apresenta a relação entre a perda de massa da amostra e o aumento gradual da temperatura. Os resultados indicaram que a biomassa *in natura* e a biomassa impregnada com o catalisador apresentaram perdas de massa de 63,4% e 45,1%, respectivamente. A menor perda de massa observada na amostra impregnada pode ser atribuída à alta temperatura de decomposição do K_2CO_3 , que é superior a 900 °C. Consequentemente, ao término da análise, o catalisador não havia se decomposto completamente, permanecendo na amostra final (STACI *et al.*, 2020). Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Yin e colaboradores (2020), em que a biomassa *in natura* apresentou perda de massa de aproximadamente 60% enquanto na biomassa impregnada esse valor foi de 40%.

A análise da derivada da curva termogravimétrica (DTG) revelou a presença de três fenômenos distintos responsáveis pela perda de massa observada. Na primeira faixa de temperatura, entre 25 e 100°C, foi observada uma pequena perda de massa, atribuída ao processo de desidratação. A segunda região, compreendida entre 100 e 400 °C, identificou a possível degradação da hemicelulose e celulose. Por fim, na terceira região, acima de 400 °C, ocorreu uma leve perda de massa, conforme indicado pela curva DTG praticamente uniforme, característica da degradação da lignina (YANG *et al.*, 2022), resultados estes consistentes com os obtidos por Escalante e colaboradores (2022).

5.2. Pirólise

Após a realização do processo de pirólise convencional, ativação do biocarvão e pirólise catalítica, todos em triplicata, foram obtidos três subprodutos distintos: o biocarvão (produto

sólido), o bio-óleo (produto líquido) e o biogás (produto gasoso). Os rendimentos de cada produto foram determinados por pesagem e estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Rendimento dos produtos da pirólise, ativação do biocarvão e pirólise catalítica.

Condições	Biocarvão (%)	Bio-óleo (%)	Biogás (%)
Pirólise	38,13 ± 0,47	40,75 ± 1,12	21,11 ± 3,01
Ativação do biocarvão	30,05 ± 0,92	-	-
Pirólise catalítica	61,65 ± 0,39	25 ± 1,05	13,35 ± 2,17

Fonte: Autora, 2024.

De acordo com Cao e colaboradores (2021) o rendimento do biocarvão aumenta pela impregnação da biomassa com um catalisador, diminuindo consequentemente os rendimentos do bio-óleo e do biogás. A utilização do K_2CO_3 aumenta a estabilidade térmica da biomassa, o que favorece o aumento do rendimento de biocarvão (Yin *et al.*, 2020). Além disso, de acordo com Cheng e colaboradores (2023), a adição de potássio acelera a degradação dos grupos oxigenados da lignina, promovendo a produção de biocarvão por meio da polimerização catalítica alcalina.

O biocarvão (B) produzido neste estudo a partir da pirólise do RLC *in natura* apresentou um rendimento aproximado de 38,13%, enquanto o biocarvão catalítico (BC) alcançou um rendimento de 61,65%, estando assim de acordo com o que é esperado pela literatura. O biocarvão ativado (BA) apresentou rendimento de 30,05%.

Os rendimentos dos biocarvões obtidos estão em conformidade com os valores obtidos nos artigos científicos. Pan *et al.* (2024) reportaram um rendimento de 40,04% para o biocarvão obtido através da pirólise da lignina a 800 °C. Em outro estudo, Kim *et al.* (2020) ativaram o biocarvão com K_2CO_3 a 800 °C por 1 hora, resultando em um rendimento de 19,60%. Yin *et al.* (2020) realizaram a pirólise catalítica da lignina impregnada com K_2CO_3 a 800 °C, obtendo um rendimento de 57% para o biocarvão catalítico.

5.3.Caracterização dos Biocarvões

5.3.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A análise de EDX foi realizada com o objetivo de identificar e quantificar os elementos químicos inorgânicos presentes tanto no resíduo lignocelulósico (RLC) quanto nos

biocarvões produzidos. Estes dados são importantes para direcionar as aplicações dos materiais obtidos. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 8.

Tabela 8 - Análise de EDX para o RLC, B, BA e BC.

Átomo	Porcentagem (%)			
	RLC	B	BA	BC
K	7,52	7,20	39,07	35,39
Si	28,75	38,86	27,16	21,08
Ca	40,37	30,28	16,07	21,53
Fe	11,02	12,78	11,53	15,86
Ti	4,66	4,22	3,19	3,51
Cr	0,29	-	1,46	-
S	5,62	3,69	0,40	-
Zn	0,27	1,78	0,34	0,83
Ni	-	-	0,31	-
Mn	0,40	-	0,21	0,41
Cu	0,62	1,19	0,11	0,98
Zr	0,10	-	0,10	0,41
Sr	-	-	0,02	-
P	0,38	-	0,02	-
Rb	-	-	0,01	-
Total:	100	100	100	100

Fonte: Autora, 2024.

Os resultados obtidos evidenciam o elevado grau de heterogeneidade tanto no RLC quanto nos biocarvões. Os principais elementos químicos identificados foram potássio (K), silício (Si), cálcio (Ca) e ferro (Fe). A composição dos elementos químicos no RLC e nos biocarvões está em grande parte associada à geoquímica dos solos onde a biomassa original se desenvolveu (YUAN *et al.*, 2024). O RLC apresenta uma proporção significativa de enxofre (S), possivelmente devido à sua incorporação na nutrição da biomassa através do ciclo solo-planta (SIERRA *et al.*, 2024). No entanto, esta proporção diminui nos biocarvões, especialmente em BA, podendo ser negligenciada em BC.

É observado também que BA apresenta uma maior diversidade de elementos em comparação com o RLC e os demais biocarvões, apresentando traços de níquel (Ni), estrôncio

(Sr) e rubídio (Rb). o que pode ser devido a uma contaminação pelo reator de aço utilizado no processo de ativação ou mesmo uma contaminação durante o processo de análise.

Da Tabela 8, também é observada uma redução na porcentagem de potássio (K) no biocarvão B em comparação com o RLC, ao passo que BA e BC demonstraram um aumento nesse valor, evidenciando a incorporação desse elemento no biocarvão devido a reações catalíticas e de ativação com carbonato de potássio (K_2CO_3), conforme discutido nos tópicos 3.5. e 3.7. respectivamente.

Os resultados obtidos pelos biocarvões indicam que estes podem ser empregados como agentes corretivos de solo devido à sua composição nutricional, contribuindo para melhorar a fertilidade do solo e estimular o crescimento das plantas (CHEW *et al.*, 2020; CHI *et al.*, 2024).

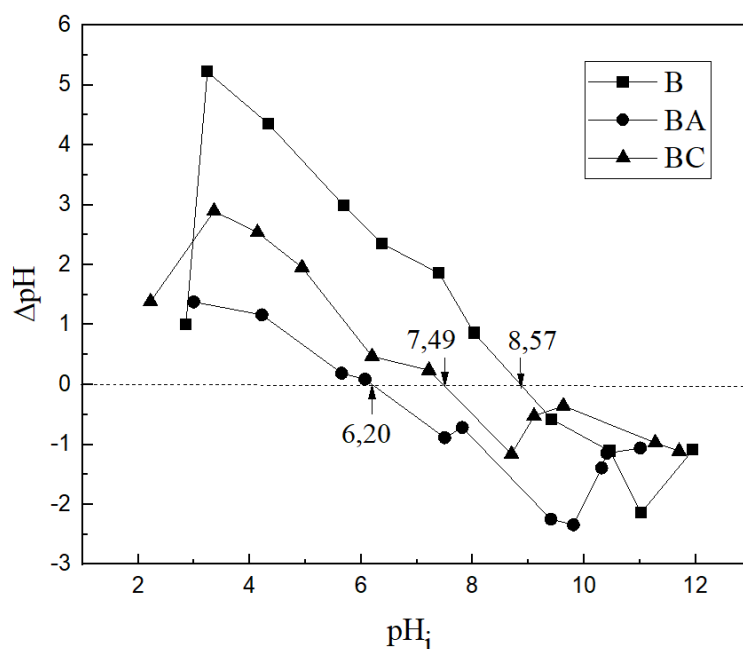
5.3.2. pH no Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

O pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) é definido como o pH em que a superfície de um sólido apresenta carga neutra. Essa caracterização apresenta extrema importância para a utilização de materiais adsorventes, pois a partir desta, é possível prever o tipo de interação entre o sólido adsorvente e a solução. Esse parâmetro dos materiais indica que suas superfícies ficam carregadas positivamente quando estes estão em contato com soluções que apresentem pH menor que seus pontos de carga zero, e carregados negativamente quando os valores do pH das soluções estiverem acima daqueles respectivos valores (WIJEYAWARDANA *et al.*, 2022). A partir dele é possível entender o comportamento da atração eletrostática entre os materiais produzidos e as potencialidades de uso deles, o que influencia diretamente na reação de adsorção, pois os íons de hidrogênio afetam a carga superficial do adsorvente (WU *et al.*, 2022a). Outro fator que está relacionado a este parâmetro na adsorção é o pK_a dos adsorvatos. Deste modo, quando $pH > pK_a$, o adsorvato é catiônico, e quando $pH < pK_a$, o adsorvato é aniônico. Se $pH > pH_{PCZ}$, a superfície do adsorvente é desprotonada por um grande número de íons OH^- ficando com carga superficial negativa. Portanto, se o adsorvente é aniônico e os cátions presentes no adsorvato atuam na região negativa do adsorvente, isso se dá por meio de atração eletrostática (IQBAL *et al.*, 2022).

Na Figura 25 encontram-se os gráficos referentes a variação do pH das soluções em relação ao pH inicial. A partir da intersecção da reta com o eixo das abcissas é possível então obter o valor do pH_{pcz} dos biocarvões, que foram 8,57 (básico); 6,20 (levemente ácido) e 7,49 (levemente básico) para o B, BA e BC respectivamente, o que se encontra em

concordância com os valores encontrados na literatura (TANG *et al.*, 2019; WIJEYAWARDANA *et al.*, 2022; NTAFOU e VAKROS, 2020). Esse ponto corresponde à faixa em que o pH final não se altera com a variação do pH inicial, por isso, o biocarvão se comporta como um tampão. O ponto de maior adsorção é representado a partir da maior variação de pH em relação ao pH inicial, que ocorre em aproximadamente pH 3 para o biocarvão *in natura* e 3,3 para o catalítico. Por isso, o corante AM irá se comportar como uma espécie catiônica ($pK_a = 5,60$), por isso irá ocorrer a protonação de parte de seus grupamentos (SOUZA *et al.*, 2022) enquanto o hormônio 17β -S será uma espécie aniônica ($pK_a = 10,34$) e irá sofrer uma desprotonação (GAO *et al.*, 2023).

Figura 25 - Variação do pH para B, BA e BC.

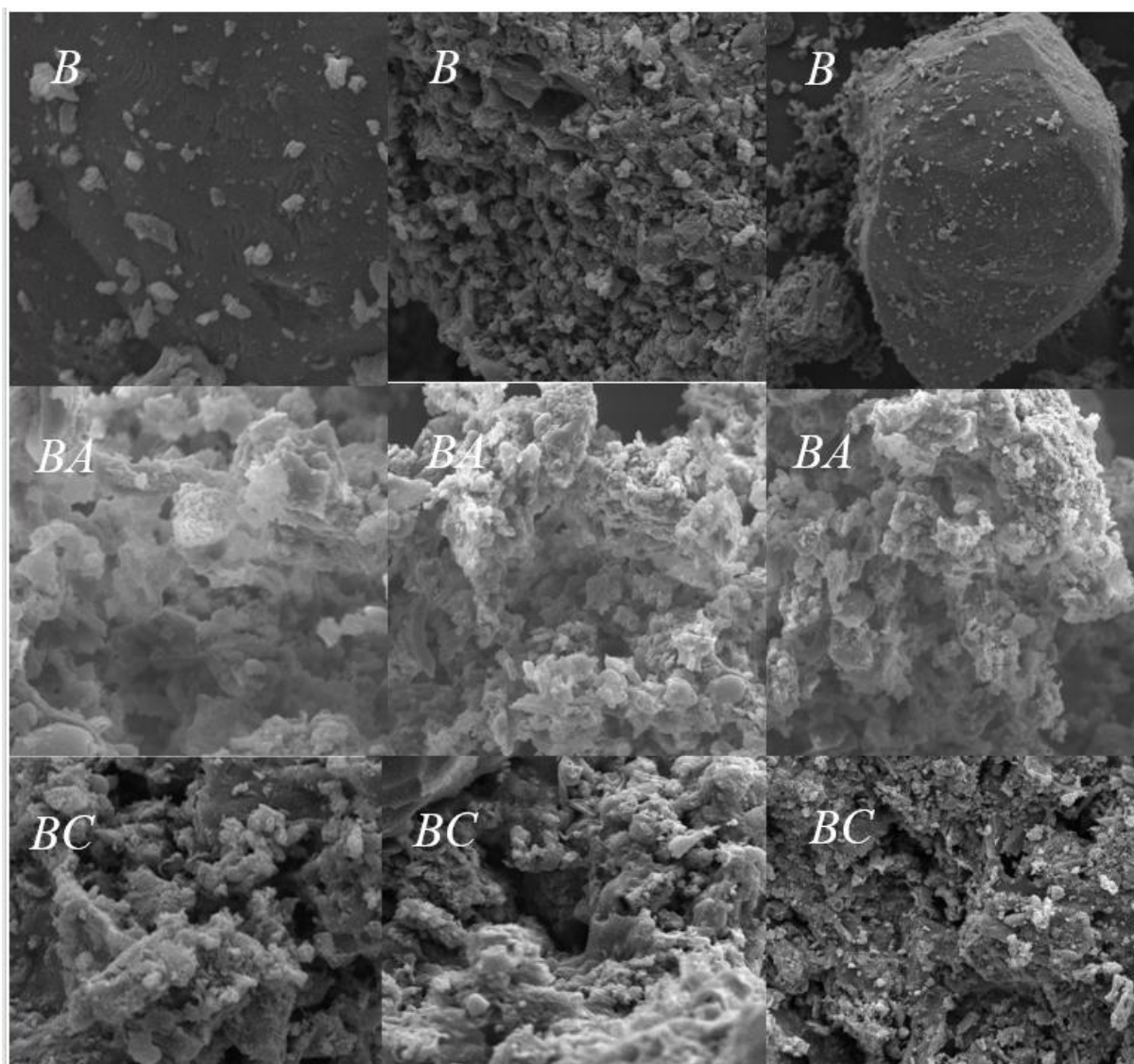


Fonte: Autora, 2024.

5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de observar a morfologia da superfície dos biocarvões produzidos e também avaliar a influência da adição do agente catalisador (K_2CO_3) no processo de pirólise. A Figura 26 apresenta as análises de MEV para B, BA e BC respectivamente.

Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura referente à B, BA e BC para 5, 10 e 20 μm respectivamente.



Fonte: Autora, 2024.

A morfologia da superfície de B é caracterizada por uma superfície predominantemente lisa e robusta com pouca rugosidade, que é típica de material lignocelulósico (GUILHEN, 2018), apresentando também um tipo de material com superfície contínua e plana com a presença de poucas redes de poros de diâmetros variados. Isso indica que a estrutura de poros de B não é bem desenvolvida (ZHANG *et al.*, 2022; SHIRAMI, SONG e BHATNAGAR, 2020). Já BA e BC apresentam uma superfície heterogênea e rugosa, apresentando poros com diferentes diâmetros por toda a estrutura. A superfície desses biocarvões é heterogênea e rugosa sem uniformidade na direção dos poros (ROY *et al.*, 2022). Ao comparar os MEV's encontrados nas figuras acima, é observado que a adição do K_2CO_3 favoreceu o surgimento de poros no biocarvão (YANG *et al.*, 2022).

5.3.4. Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂ pelo Método BET

Os dados referentes à área superficial específica, área superficial externa, volume e diâmetro dos poros para as amostras B, BA e BC, são apresentados na Tabela 9. Todos os biocarvões obtidos apresentaram diâmetro de poro (D_p) em torno de 4 nm, caracterizando-as como mesoporos, conforme definido pela classificação da IUPAC (OLIVEIRA *et al.*, 2022). Foi observado um aumento significativo na área superficial específica (S_{BET}), área superficial externa (S_{ext}) e volume de poros (V_p) em mais de 100% para BA e BC em relação à B, evidenciando a eficácia do K₂CO₃ como agente catalítico na produção de biocarvão para o aumento no número de poros e de sítios ativos (SINGH *et al.*, 2023; YANG *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2022).

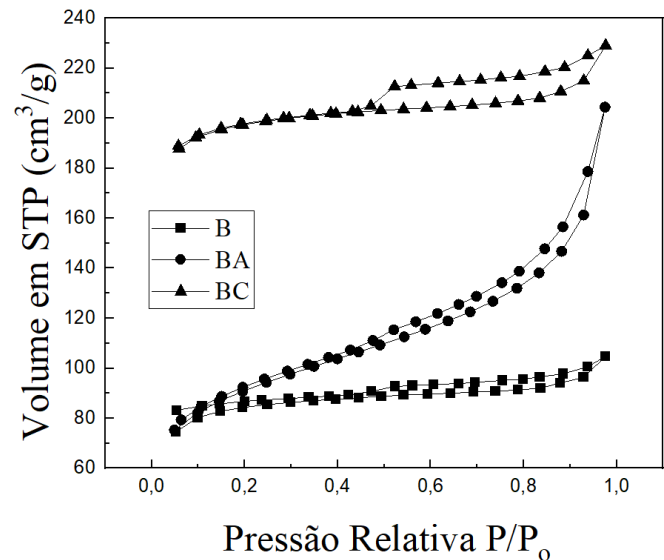
Tabela 9 - Propriedades superficiais de B, BA e BC.

Biocarvão	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	D_p (nm)	V_p (cc/g ⁻¹)
B	261	17	4	0,033
BA	736	35	4	0,088
BC	600	40	4	0,062

Fonte: Autora, 2023.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ estão representadas na Figura 27. De acordo com a classificação da IUPAC, correspondem ao tipo IV de isoterma, característico de materiais mesoporosos, apresentando histerese do tipo H3, o que evidencia uma estrutura pouco definida nos materiais (HERNANDES *et al.*, 2022).

Figura 27 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para B, BA e BC.

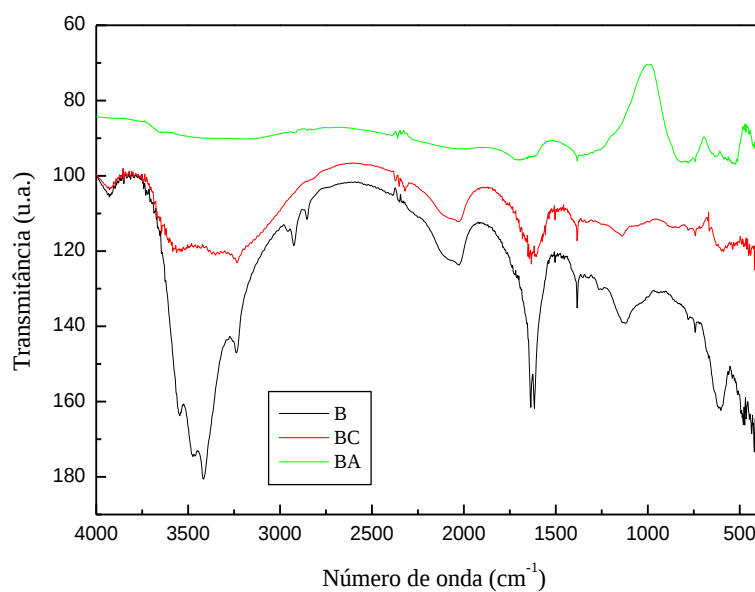


Fonte: Autora, 2024.

5.3.5. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para identificar os modos vibracionais e determinar os grupos funcionais presentes nas amostras. A partir dos resultados obtidos foi construído gráfico apresentado na Figura 28.

Figura 28 - FTIR de B, BA e BC.



Fonte: Autora, 2024.

Ao analisar a região do espectro, observa-se que o biocarvão B apresenta múltiplos grupos funcionais, fornecendo então sítios de reação ou interação na superfície do material, o que favorece o processo de adsorção (XU *et al.*, 2022a). Nota-se uma redução nas bandas de absorção para BC e BA em comparação à B, indicando o processo de volatilização de compostos orgânicos e a quebra de ligações durante os processos catalítico e de ativação (LIU *et al.*, 2024).

A forte absorção na região de 3300 – 3600 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamento e flexão dos grupos hidroxílicos (O–H) resultante da perda de água e da degradação de grupos alcoólicos e fenólicos (SANDES *et al.*, 2021.) De acordo com Zhou e colaboradores (2022) a faixa entre 3150 e 3250 cm^{-1} corresponde a presença de grupos amina (N–H). A banda entre 2750 e 3000 cm^{-1} corresponde ao estiramento das ligações C–H de hidrocarbonetos alifáticos (LIU *et al.*, 2023a). Observando a Figura 28, verifica-se que BC e BA não apresentam picos nesta região.

A banda situada entre 1900 e 2300 cm^{-1} é característica do estiramento de aminas e amidas (C–N) (SANDES *et al.*, 2021). Próximo a essa região, na faixa de 1500 a 1800 cm^{-1} estão presentes grupos funcionais carbonila e carboxila (C=O e –COOH) além do estiramento

da ligação C=C (CHEN *et al.*, 2022a; NTAFLOU e VAKROS, 2020). A banda entre 950 e 1450 cm^{-1} representa os grupos –CO– alifático e –OH fenólico (LIU *et al.*, 2023b; WIJEYAWARDANA *et al.*, 2022). Por último, a região entre 550 e 750 cm^{-1} é característica da vibração de óxidos de metais (M–O) (LIU *et al.*, 2022b). Na Tabela 10, encontra-se o resumo das bandas encontradas para os biocarvões.

Tabela 10 - Resumo das bandas encontradas em B, BA e BC.

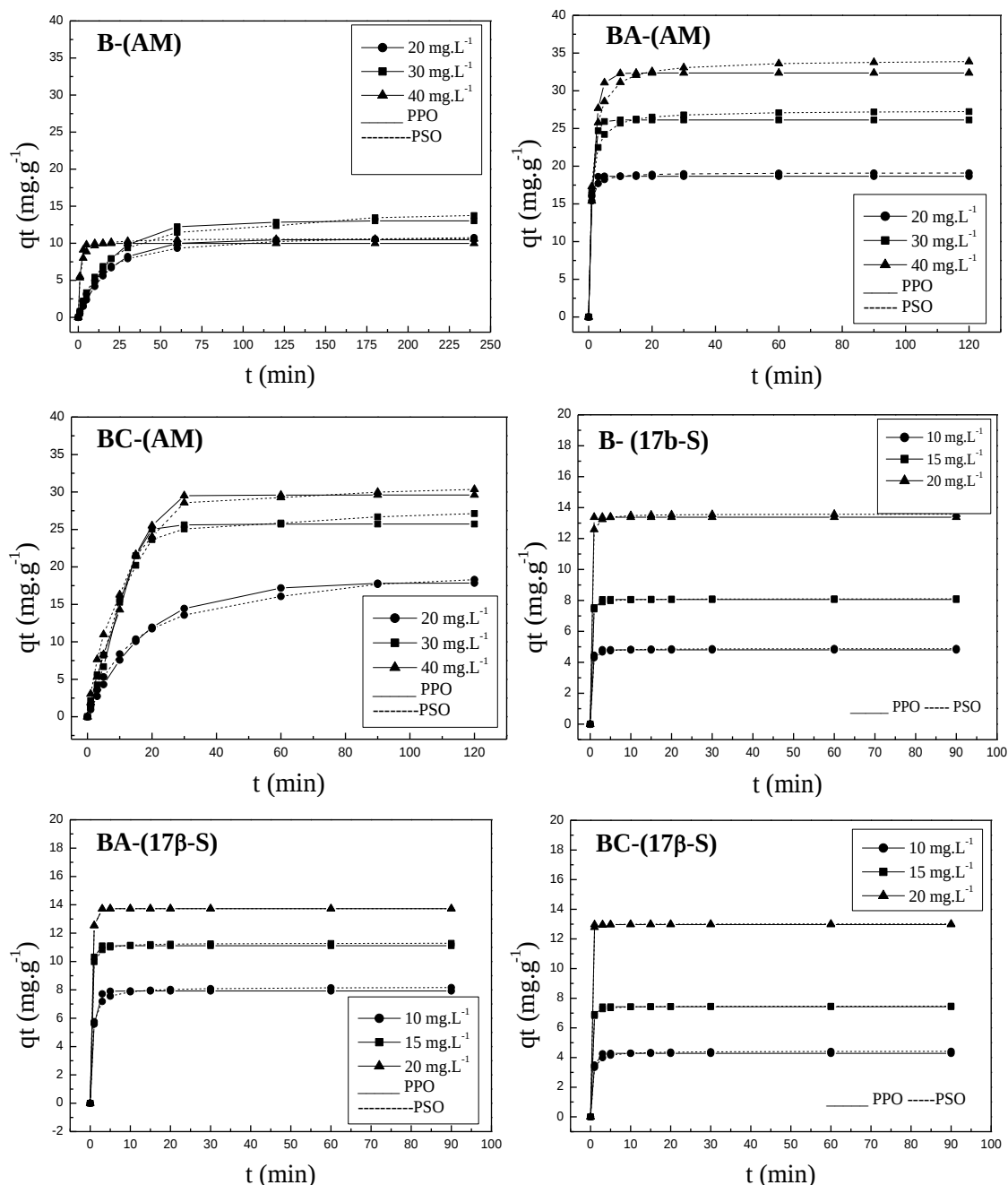
Comprimento de onda (cm^{-1})	Ligação	Referência
3300 - 3600	OH ⁻	Sandes <i>et al.</i> , 2019
3150-3250	N-H	Zhou <i>et al.</i> , 2022
2750-3000	-CH-	Liu <i>et al.</i> , 2023
1900-2300	C –N	Sandes <i>et al.</i> , 2021
1500-1800	C=O	Chen <i>et al.</i> , 2022a;
	C=C	Ntaflou e Vakros,
		2020
950-1450	-OH fenólico	LIU <i>et al.</i> , 2023;
	-C-O	Wijeyawardana <i>et al.</i> ,
		2022
550-750	M – O	Liu <i>et al.</i> , 2022

Fonte: Autora, 2023.

5.4.Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção é utilizado para entender o mecanismo das reações e também a taxa da adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O efeito do tempo de equilíbrio foi estudado para os adsorventes B, BA e BC utilizando o corante AM e o hormônio 17 β -S como adsorvatos na faixa de 0 até 240 minutos. Os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) foram ajustados aos dados experimentais e foram construídos os gráficos apresentados na Figura 29, que apresentam curvas cinéticas clássicas para todas os adsorvatos e concentrações utilizados.

Figura 29 - Cinética de adsorção do corante AM e do hormônio 17β -S para B, BA e BC utilizando os modelos PPO e PSO.



Fonte: Autora, 2024.

De acordo com estudos, o processo de adsorção ocorre em três etapas. A fase inicial do processo adsorptivo corresponde a uma alta capacidade de adsorção do adsorvato, pois existe uma maior disponibilidade de sítios ativos na superfície dos biocarvões (ZHOU *et al.*, 2023). Observa-se que na remoção do corante AM com os adsorventes B e BC, a fase inicial ocorreu nos primeiros 50 minutos para os dois biocarvões nas concentrações de 20 mg.L⁻¹ e 30 mg.L⁻¹. Ao aumentar a concentração para 40 mg.L⁻¹, o tempo diminuiu para 10 e 20 minutos para B e BC respectivamente, demonstrando assim uma maior saturação dos sítios

ativos em concentrações mais altas (ZHOU *et al.*, 2023). Porém, ao utilizar o BA, houve uma grande redução do tempo dessa etapa, sendo de 5 minutos para todas as concentrações. Enquanto que para os experimentos com o hormônio 17 β -S, o tempo da fase inicial foi de 5 minutos para todos os biocarvões em todas as temperaturas, demonstrando assim uma maior ocupação dos sítios ativos nos biocarvões devido à uma baixa resistência à difusão interna para adsorção (DUAN *et al.*, 2019).

A segunda fase do processo de adsorção corresponde a um processo mais lento devido a uma grande ocupação dos sítios ativos e a cobertura da superfície dos biocarvões (DU *et al.*, 2023). Com a maioria dos sítios bloqueados, a quantidade de moléculas dessorvidas está em equilíbrio com a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do material, levando a condição de equilíbrio característica da terceira etapa da adsorção, que é o estágio de equilíbrio. Esta fase foi atingida em 30 minutos para todos os biocarvões na adsorção do 17 β -S, enquanto para o corante AM esses tempos foram de 180, 60 e 90 minutos para B, BA e BC respectivamente.

Na Tabela 11 encontram-se resumidos os valores da quantidade adsorvida (q_t) e da porcentagem de remoção (%) dos ensaios de adsorção. Observa-se maiores percentuais de remoção do corante AM em relação ao hormônio 17 β -S, este fato pode ser devido a uma dificuldade na adsorção deste hormônio pela repulsão eletrostática entre a carga negativa na superfície dos biocarvões e o ânion 17 β -S (TONG *et al.*, 2020). O BA apresentou um aumento em remoção (%) de mais de 30% em relação a B, demonstrando a eficácia do processo de ativação, o que foi comprovado pelo aumento de área superficial do primeiro em relação ao segundo. Para o corante AM, BC apresentou maiores percentuais de remoção em todas as temperaturas. No estudo de Wu *et al.* (2022b), foi observado uma maior capacidade de adsorção do biocarvão para o AM quando o pH_{pcz} do biocarvão era 7.

Tabela 11 - Quantidade adsorvida (q_t) e porcentagem de remoção (R%) para os biocarvões B, BA e BC na adsorção do corante AM e do hormônio 17 β -S.

	Corante AM						Hormônio 17 β -S					
	20 mg.L ⁻¹		30 mg.L ⁻¹		40 mg.L ⁻¹		10 mg.L ⁻¹		15 mg.L ⁻¹		20 mg.L ⁻¹	
	q_e (exp)	R	q_e	R	q_e	R	q_e	R	q_e	R	q_e	R
		(%)	(exp)	(%)	(exp)	(%)	(exp)	(%)	(exp)	(%)	(exp)	(%)
B	11,1	63,2	14,6	53,1	11,3	27,5	6,3	39,8	10,6	47,3	14,3	71,6
BA	19,8	99,1	28,3	91,7	29,9	85,8	8,5	76,7	12,2	74,5	15,2	73,9
BC	19,2	99,3	28,7	95,9	35,1	95,7	7,2	46,3	8,1	37,6	13,4	65,3

Fonte: Autora, 2024.

A partir do ajuste dos modelos de PPO e PSO aos dados foi construída a Tabela 12, que apresenta os valores experimentais e os parâmetros obtidos a partir dos modelos e também os valores de coeficiente de correlação linear (R^2) e de erro relativo médio (ARE). Ao comparar os valores de q_e obtidos nos modelos com os de $q_e(\text{exp})$ encontrados na Tabela 9, observa-se uma maior adequação dos dados do modelo PSO aos valores obtidos experimentalmente para todos os biocarvões e adsorvatos utilizados.

O modelo PSO também apresentou maiores valores de R^2 e menores valores de ARE que o modelo PPO, por isso, o processo de adsorção seguiu o modelo cinético de PSO em todos os casos estudados. Este modelo considera que a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado do número de sítios ativos livres do adsorvato e propõe que o processo de adsorção ocorre em duas etapas reversíveis, sendo a primeira uma etapa de difusão externa que ocorre na superfície do adsorvente e a segunda corresponde a difusão entre os poros do material (HO, MCKAY, 1999).

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos dos modelos PPO e PSO para os biocarvões B, BA e BC na adsorção do corante AM e do hormônio 17 β -S.

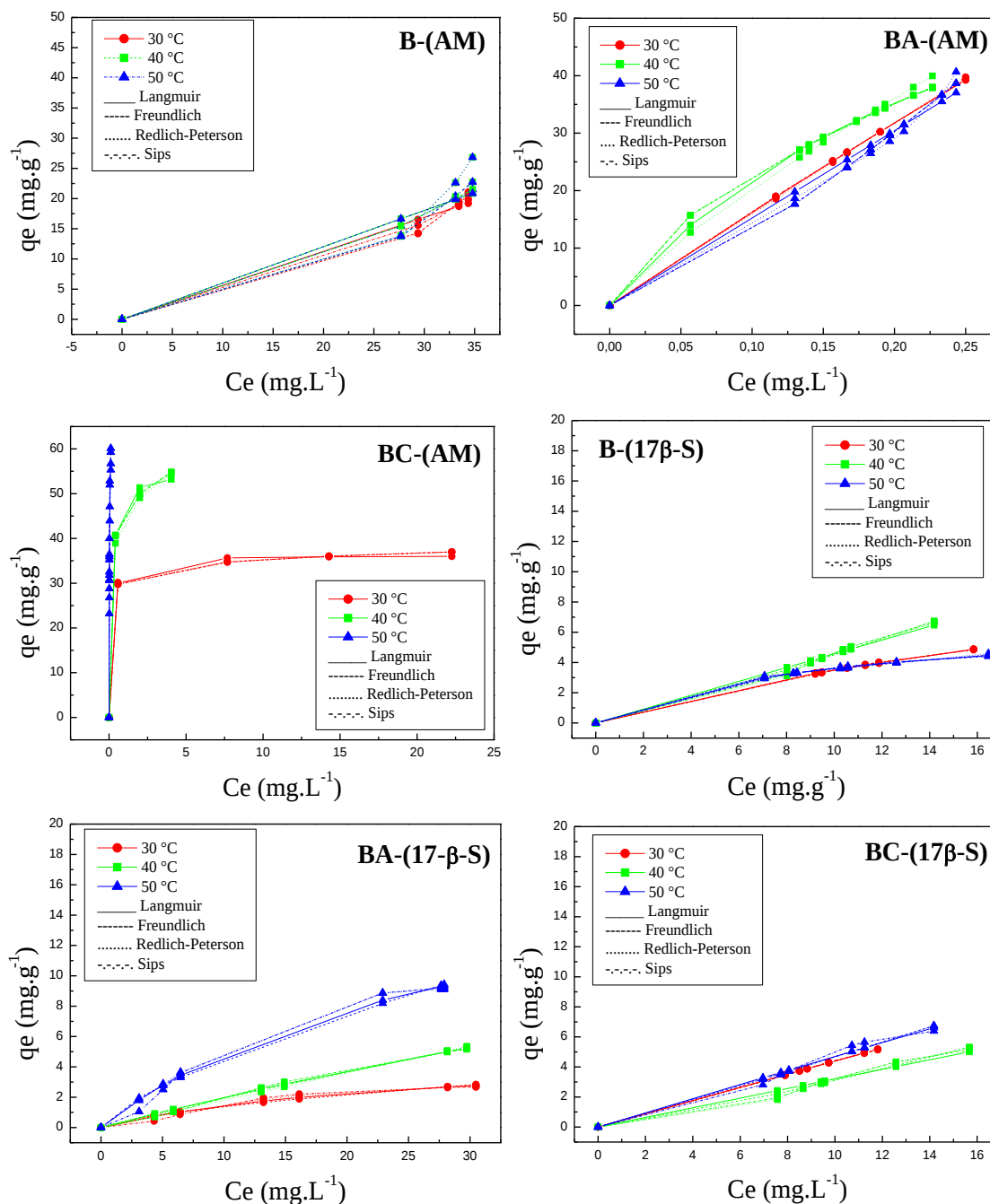
Corante AM										
Pseudo-Primeira Ordem (PPO)					Pseudo-Segunda Ordem (PSO)					
	Co (mg.L ⁻¹)	qe (mg.g ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R ² (%)	ARE (%)	Co (mg.L ⁻¹)	qe (mg.g ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R ² (%)	ARE (%)
B	20	10,49	0,05	0,87	22,40	20	11,34	0,007	0,93	16,51
	30	13,03	0,05	0,92	22,08	30	14,73	0,003	0,96	18,56
	40	9,97	0,81	0,84	11,66	40	10,63	0,10	0,92	8,29
B A	20	18,66	1,96	0,97	3,73	20	19,13	0,21	0,99	2,62
	30	26,13	0,97	0,95	5,93	30	27,38	0,06	0,99	2,95
	40	32,35	0,65	0,93	7,51	40	34,14	0,03	0,98	3,89
B C	20	17,83	0,06	0,98	15,34	20	19,68	0,004	0,99	10,02
	30	25,73	0,06	0,97	21,16	30	28,51	0,003	0,99	18,15
	40	29,6	0,07	0,93	20,19	40	31,54	0,003	0,96	15,10
Hormônio 17 β -S										
Pseudo-Primeira Ordem (PPO)					Pseudo-Segunda Ordem (PSO)					
	Co (mg.L ⁻¹)	qe (mg.g ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R ² (%)	ARE (%)	Co (mg.L ⁻¹)	qe (mg.g ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R ² (%)	ARE (%)
B	10	4,80	2,59	95,22	4,50	10	4,89	1,51	95,90	4,52
	15	8,06	2,58	99,32	1,78	15	8,11	1,62	99,22	2,25
	20	13,38	24,07	98,66	2,50	20	13,59	0,93	99,58	1,72
B A	10	7,92	1,22	98,85	2,58	10	8,20	0,29	99,39	1,94
	15	11,11	2,65	97,05	4,03	15	11,30	0,67	97,75	3,83
	20	13,72	2,44	97,65	3,36	20	13,98	0,47	98,44	2,81
B C	10	4,28	1,69	90,16	10,87	10	4,43	0,68	92,17	6,96
	15	7,42	2,53	97,57	3,48	15	7,47	1,64	97,47	3,81
	20	12,97	28,93	99,52	1,55	20	13,01	4,28	99,55	1,62

Fonte: Autora, 2024.

5.5. Isoterma de Adsorção

O estudo das isotermas de adsorção teve como objetivo determinar o mecanismo de interação e as características do processo de adsorção entre as moléculas do corante AM e do hormônio 17 β -S com os biocarvões utilizados. Na Figura 30 encontram-se os gráficos referentes as isotermas para AM e 17 β -S respectivamente nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

Figura 30 - Isotermas de adsorção do corante AM e do hormônio 17β -S em 30, 40 e 50 °C para B, BA e BC utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.



Fonte: Autora, 2024.

De forma geral, os valores obtidos de q_e aumentaram com o aumento da temperatura de reação, o que é característico de processos endotérmicos (WU *et al.*, 2022b). Para os estudos utilizando o corante AM, a condição ótima de operação para BA foi na temperatura de 40 °C, pois este apresenta menores valores de C_e e maiores valores de q_e . O aumento de temperatura influenciou mais fortemente a reação de adsorção para o biocarvão BC, pois observa-se uma diminuição drástica nos valores de C_e e um aumento considerável nos valores de q_e obtidos, enquanto que para os biocarvões B e BA essas diferenças foram mais suaves,

principalmente para B, que apresentou valores de C_e e q_e aproximados, fato que ocorreu também na adsorção do hormônio 17 β -S, demonstrando assim uma menor capacidade de adsorção do biocarvão B em relação aos outros dois estudados (PATHY *et al.*, 2023).

O modelo de Sips foi o que melhor se adequou aos dados das reações de adsorção para o hormônio 17 β -S com todos os biocarvões. Esse modelo combina os modelos de Langmuir e Freundlich, por isso é também conhecida como isoterma de Langmuir-Freundlich. Em concentrações de soluto mais baixas, esse modelo segue a isoterma de Freundlich mas se aproxima da equação de Langmuir em altas concentrações do adsorvato (HIJAB *et al.*, 2021).

O modelo de Freundlich foi mais adequado para B e BA na adsorção do corante AM. Esse modelo não linear considera que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea a partir de um mecanismo de adsorção multicamadas, e que a capacidade de adsorção aumenta de forma exponencial com o aumento da concentração inicial do corante, caracterizando assim vários tipos de sítios de adsorção no biocarvão que apresentam diferentes energias de adsorção (RAMÍREZ, CHICA, CLEMENTE, 2024). O parâmetro n do modelo de Freundlich indica a favorabilidade da reação, sendo favorável quando n apresenta valor maior que 1, pois o biocarvão apresenta maior heterogeneidade dos sítios e maior afinidade com o corante. Já quando n é menor que 1, o processo é desfavorável pois indica maior homogeneidade da superfície do biocarvão (NNADOZIE E AJIBADE, 2021). Este parâmetro apresentou valores menor que 1 para todas as temperaturas utilizando B (0,43, 0,45 e 0,45 para 30, 40 e 50 °C), já o biocarvão BA apresentou valores maior que 1 para 30 e 40 °C (1,05 e 1,57 respectivamente) e menor que 1 para 50 °C (0,80), comprovando assim a temperatura ótima de 40 °C para a adsorção do corante AM utilizando BA.

Por fim, o modelo de Langmuir foi o modelo que melhor se ajustou a adsorção de AM pelo biocarvão BC. Ele assume que a adsorção ocorre em monocamada com um número de sítios ativos definidos, em que estes sítios possuem energia semelhante e não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas. A etapa limitante da reação é a reação de adsorção na superfície, que representa o limite máximo de adsorção para o processo (JEMUTAI-KIMOSOP *et al.*, 2022). Os valores altos do parâmetro k_L apresentados indicam maior afinidade na ligação entre o corante e BC, fato característico da quimissorção (NNADOZIE E AJIBADE, 2021).

Os resultados obtidos são comprovados a partir das tabelas contendo os parâmetros dos modelos utilizados e estão apresentados no Apêndice C. Na Tabela 13, estão dispostos os parâmetros para os modelos mais adequados em cada caso.

Tabela 13 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção para os modelos mais adequados aos dados experimentais utilizando o corante AM e o hormônio 17 β -S com B, BA e BC.

Corante AM					
	MODELOS	PARÂMENTRO	30 °C	40 °C	50 °C
B	Freundlich	n	0,43	0,45	0,45
		K _f [(mg.L ⁻¹). (L.g ⁻¹) ^{1/n}]	0,006	0,009	0,009
		R ²	0,89	0,93	0,93
		ARE	5,451	3,363	3,699
		AIC	18,94	14,22	13,34
BA	Freundlich	n	1,05	1,57	0,80
		K _f [(mg.L ⁻¹). (L.g ⁻¹) ^{1/n}]	146,92	97,86	226,11
		R ²	99,67	95,84	98,37
		ARE	2,41	7,57	4,44
		AIC	3,69	15,47	12,63
BC	Langmuir	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	36,19	55,14	71,30
		k _L (L.mg ⁻¹)	8,30	6,80	42,33
		R ²	0,99	0,98	0,96
		ARE	0,003	0,019	-0,625
		AIC	2,77	13,627	28,15
Hormônio 17β-S					
	MODELOS	PARÂMENTRO	30 °C	40 °C	50 °C
B	Sips	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	6,88	8,62	5,14
		K _S (L.mg ⁻¹)	0,02	1,21.10 ⁻³	0,04
		ms	1,82	2,98	1,78
		R ² (%)	97,30	98,00	98,11
		ARE	0,01	0,09	0,01
		AIC	21,06	14,52	31,45
BA	Sips	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	2,87	8,81	9,94
		K _S (L.mg ⁻¹)	6,85.10 ⁻³	0,01	0,01
		ms	2,23	1,46	2,13
		R ² (%)	94,70	99,41	93,29
		ARE	5,25	0,52	10,13
		AIC	8,41	14,10	8,81
BC	Sips	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	8,88	6,32	7,06
		K _S (L.mg ⁻¹)	0,01	7,70.10 ⁻⁴	4,48.10 ⁻⁴
		ms	1,95	3,14	3,76
		R ² (%)	93,13	98,88	92,88
		ARE	0,06	0,31	1,51
		AIC	13,23	17,63	3,53

Fonte: Autora, 2024.

5.6.Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos foram estimados a partir dos valores de K_e obtidos pelo modelo isotérmico de melhor ajuste conforme discutido na seção anterior. Os valores referentes as variações da energia de Gibbs padrão (ΔG°), da entalpia padrão (ΔH°) e da

entropia padrão (ΔS°) foram calculados a partir da equação de Van't Hoff e se encontram resumidos na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros termodinâmicos na adsorção do corante AM e hormônio 17 β -S para B, BA e BC.

Corante AM					
	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)			ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (kJ.mol ⁻¹)
	303 K	313 K	323 K		
B	-11,67	-13,19	-13,62	17,59	0,10
BA	-37,22	-37,39	-40,83	18,09	0,18
BC	-39,02	-40,89	-47,79	94,72	0,44
Hormônio 17β-S					
	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)			ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (kJ.mol ⁻¹)
	303 K	313 K	323 K		
B	-12,18	-20,47	-21,60	129,27	0,47
BA	-14,35	-18,72	-19,65	65,36	0,27
BC	-18,14	-11,19	-10,39	-134,66	-0,39

Fonte: Autora, 2024.

O processo de adsorção para os três biocarvões testados pode ser considerado espontâneo e viável devido aos valores negativos obtidos de ΔG° em todas as condições estudadas, demonstrando uma alta afinidade entre os adsorventes e adsorvatos utilizados, o que implica em altas capacidades de adsorção (AZIZ *et al.*, 2023). Com exceção de BC-17 β -S, os valores de ΔG° mais negativos ocorreram na temperatura de 323 K, que foi a temperatura mais alta estudada, indicando que o processo de adsorção foi mais favorável com o aumento de temperatura, sendo então um processo endotérmico (NNADOZIE E AJIBADE, 2021).

A variação de entalpia padrão determina a transferência de energia no processo de adsorção. ΔH° possui valor negativo para BC-17 β -S, o que é característico de processos exotérmicos, enquanto os demais ensaios apresentam valores positivos de ΔH° , indicando um processo de adsorção endotérmico, fatos que estão de acordo com os dados encontrados na análise de ΔG° (SU *et al.*, 2024). No estudo de BC-AM, B-17 β -S e BA-17 β -S, os valores de entalpia padrão foram superiores em módulo à 80 kJ.mol⁻¹, indicando forte força de atração entre adsorvato e adsorvente, o que é característica da adsorção química (LIU *et al.*, 2022). Já para B-AM, BA-AM, ΔH° apresentou valores inferiores à 20 kJ.mol⁻¹, indicando que a troca

iônica ocorrida durante a adsorção foi de natureza física com forças de atração fracas, como interações de Van der Waals (MEILI *et al.*, 2019).

A variação de entropia fornece uma medida das forças de ligação ou repulsão em um dado sistema e também está associada aos arranjos espaciais na interface adsorvato-adsorvente (VITHANAGE *et al.*, 2017). O valor baixo e negativo de ΔS° de BC-17 β -S aponta para a diminuição de aleatoriedade na interface líquido-sólido durante o processo de adsorção (YE *et al.*, 2022). Os demais ensaios apresentaram valores positivos e baixos de entropia, indicando um aumento no grau de liberdade do sistema e que houve mudanças estruturais nos biocarvões durante o processo de adsorção, o que aumentou a entropia do sistema (XIANG *et al.*, 2022).

6. CONCLUSÕES

O resíduo lignocelulósico demonstrou um teor de umidade adequado para sua aplicação no processo de pirólise. Adicionalmente, o material apresentou características indicativas de materiais com alta taxa de combustão. A biomassa impregnada com K_2CO_3 apresentou menor perda de massa com o aumento gradual da temperatura do que a biomassa *in natura*, o que pode ser atribuído à temperatura elevada de decomposição do K_2CO_3 . Com base nessa análise de TGA-DTG, foi possível determinar a temperatura adequada para o processo de pirólise.

A pirólise catalítica apresentou um rendimento superior em produto sólido que a pirólise convencional. As técnicas de caracterização mostraram que tanto a pirólise catalítica quanto a ativação do biocarvão resultaram na desobstrução dos poros no biocarvão, resultando em um adsorvente com maior área superficial e volume de poros.

A partir do estudo cinético observou-se que B, BA e BC foram eficazes para a remoção do azul de metileno e do 17β -estradiol. O modelo PSO foi o mais adequado aos dados experimentais em todos os casos e foi observada uma menor capacidade de adsorção de B em relação à BA e BC. Para o corante AM, os percentuais de remoção foram aproximados para BA e BC, demonstrando assim que o segundo pode ser utilizado para este processo ao invés do primeiro.

Dentre os modelos isotérmicos estudados, o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados de adsorção para o 17β -S com todos os tipos de biocarvão. No entanto, para o estudo com o AM, o modelo de Freundlich foi mais adequado para B e BA, enquanto para BC, o modelo de melhor ajuste foi o de Langmuir. O processo de adsorção foi viável e espontâneo com reações favorecidas com o aumento da temperatura com exceção do estudo com o hormônio adsorvido por BC.

Assim, os três biocarvões investigados foram considerados aptos para o processo de remoção de contaminantes emergentes. No entanto, observou-se que BA e BC demonstraram uma maior capacidade de adsorção em comparação com B, atribuída ao aumento no número de sítios ativos disponíveis. Dependendo da afinidade específica entre o contaminante e o biocarvão, BC pode ser considerado como uma alternativa viável, produzindo resultados comparáveis aos obtidos com BA. Este aspecto é particularmente vantajoso, pois a produção de BC é um processo mais simples e econômico em comparação com a produção de BA.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar a pirólise por indução magnética.
- Conduzir testes de adsorção em leito fixo para análise de adsorção contínua.
- Realizar estudos de adsorção em efluentes reais.
- Estudar a regeneração dos adsorventes.
- Comparar a capacidade de adsorção dos biocarvões produzidos com um carvão comercial.
- Produzir os biocarvões avaliando outros parâmetros operacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABU-LABAN, M.; MULEY, P. D.; HAYES, D. J.; BOLDOR, D.; **Ex-situ up conversion of biomass pyrolysis bio-oil vapors using Pt/Al₂O₃ nanostructured catalyst synergistically heated with steel balls via induction**; Catalysis Today; v. 291; p. 3-12; 2017.
- AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; JOHIR, M. A. H.; SORNALINGAM, K.; **Single and competitive sorption properties and mechanism of functionalized biochar for removing sulfonamide antibiotics from water**; Chemical Engineering Journal; v. 311; p. 348-358; 2017.
- AI, D.; WEI, T.; MENG, Y.; CHEN, X.; WANG, B.; **Ball milling sulfur-doped nano zero-valent iron @biochar composite for the efficient removal of phosphorus from water: Performance and mechanisms**; Bioresource Technology; v. 357; p. 1-11; 2022.
- ÁLVAREZ, A.; CACHERO, S.; SÁNCHEZ, C. G.; BERNARDO, J. M.; PIZARRO, C.; BUENO, J. L.; **Novel method for holocellulose analysis of non-woody biomass wastes**; Carbohydrate Polymers; v. 189; p. 250-256; 2018.
- ALVES, R. E.; **Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução**; tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais; Universidade de São Paulo; São Carlos; 2011.
- AMALINA, F.; RAZAK, A. S. A.; KRISHNAN, S.; SULAIMAN, H.; ZULARISAM, A. W.; NASHRULLAH, M.; **Advanced techniques in the production of biochar from lignocellulosic biomass and environmental applications**; Cleaner Materials; v. 6; p. 1-17; 2022.
- AN, X.; WU, Z.; SHI, W.; QI, H.; ZHANG, L.; XU, X.; YU, B.; **Biochar for simultaneously enhancing the slow-release performance of fertilizers and minimizing the pollution of pesticides**; Journal of Hazardous Materials; v. 407; p. 1-10; 2021.
- ANTAL JR., M. J.; GRONLI, M.; **The Art, Science, and Technology of Charcoal Production**; Ind. Eng. Chem. Res.; v. 42; p. 1619-1640; 2003.
- ARABIOURRUTIA, M.; LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; ALVAREZ, J.; BILBAO, J.; OLAZAR, M.; **Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – A review**; Renewable and Sustainable Energy Reviews; v. 129; p. 1-24; 2020.

- ATUGODA, T.; GUNAWARDANE, C.; AHMAD, M.; VITHANAGE, M.; **Mechanistic interaction of ciprofloxacin on zeolite modified seaweed (*Sargassum crassifolium*) derived biochar: Kinetics, isotherm and thermodynamics**; Chemosphere; v. 281; p. 1-10; 2021.
- AZIZ, N. A. H.; ALI, U. F. M.; AHMAD, A. A.; DZAHIR, M. I. H. M.; KHAMIDUN, M. H.; ABDULLAH, M. F.; **Non-functionalized oil palm waste-derived reduced graphene oxide for methylene blue removal: Isotherm, kinetics, thermodynamics, and mass transfer mechanism**; Arabian Journal of Chemistry; v. 16; p. 1-11; 2023.
- BAHARUM, N. A.; NASIR, H. M.; ISHAK, M. Y.; ISA, N. M.; HASSAN, M. A.; ARIS, A. Z.; **Highly efficient removal of diazinon pesticide from aqueous solutions by using coconut shell-modified biochar**; Arabian Journal of Chemistry; v. 13; p. 6106-6121; 2020.
- BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H.; **Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems**; Energy Conversion and Management; v. 50; p. 3147-3157; 2009.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M.; **Activated Carbon Adsorption**; 1ª ed ilustrada; Taylor & Francis; 2005.
- BEZERRA, P.X.O.; **Produção de etanol celulósico e lignina a partir da palha da cana-de-açúcar: Eficiências, aspectos de Saúde e Segurança e alternativas para agregar valor à rota de segunda geração**; Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, 2019.
- BHATTU, M.; SINGH, J.; **Recent advances in nanomaterials based sustainable approaches for mitigation of emerging organic pollutants**; Chemosphere; v. 321; p. 1-23; 2023.
- BINH, Q. A.; NGUYEN, H. H.; **Investigation the isotherm and kinetics of adsorption mechanism of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on corn cob biochar**; Bioresource Technology Reports; v. 11; p. 1-7; 2020.
- BOSCHIERO, B. N.; CASTRO, S. G. Q. de; CRUZ, L. P. da; CARVALHO, J. L. N.; SILVA, S. R.; BRESSIANI, J. A.; KOLLN, O. T.; **Biomass yield, nutrient removal, and chemical composition of energy cane genotypes in Southeast Brazil**; Industrial Crops & Products; v. 191; p. 1-13; 2023.

BRETT, C. T.; **Cellulose microfibrils in plants: biosynthesis, deposition and integration into the cell wall.** International Review of Cytology; v. 199; p. 161-199; 2000.

CABRERA-CODONY, A.; RUIZ, B.; GIL, R. R.; POPARTAN, L. A.; SANTOS-CLOTAS, E.; MARTÍN, M. J.; FUENTE, E.; **From biocollagenic waste to efficient biogas purification: Applying circular economy in the leather industry;** Environmental Technology & Innovation; v. 21; p. 1-10; 2021.

CAO, B.; YUAN, J.; JIANG, D.; WANG, S.; BARATI, B.; HU, Y.; YUAN, C.; GONG, X.; WANG, Q.; **Seaweed-derived biochar with multiple active sites as a heterogeneous catalyst for converting macroalgae into acid-free biooil containing abundant ester and sugar substances;** Fuel; v. 285; p.1-11; 2021.

CHEN, D.; CEN, K.; ZHUANG, X.; GAN, Z.; ZHOU, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, H.; **Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil;** Combustion and Flame; v. 242; p. 1-17; 2022a.

CHEN, J.; GAO, S.; XU, F.; XU, W.; YANG, Y.; KONG, D.; WANG, Y.; YAO, H.; CHEN, H.; ZHU, Y.; MU, L.; **Influence of moisture and feedstock form on the pyrolysis behaviors, pyrolytic gas production, and residues micro-structure evolutions of an industrial sludge from a steel production enterprise;** Energy; v. 284; p. 1-17; 2022b.

CHEW, J.; ZHU, L.; NIELSEN, S.; GRABER, E.; MITCHELL, D. R. G.; HORVAT, J.; MOHAMMED, M.; LIU, M.; ZWIETEN, L. V.; DONNE, S.; MUNROE, P. TAHERYMOOSAVI, S.; PACE, B.; RAWAL, A.; HOOK, J.; MARJO, C.; THOMAS, D. S.; PAN, G.; LI, L.; BIAN, R.; MCBEATH, A.; BIRD, M.; THOMAS, T.; HUSSON, O.; SOLAIMAN, Z.; JOSEPH, S.; FAN, X.; **Biochar-based fertilizer: Supercharging root membrane potential and biomass yield of rice;** Science of the Total Environment; v. 713; p. 1-11; 2020.

CHI, Y.; HAN, Q.; LI, Z.; SU, X.; REN, X.; **The study of pesticide-fertilizer combination prepared with biochar and chlorantraniliprole and its effectiveness in controlling fall armyworms;** Advanced Agrochem; v. 3; p. 151-161; 2024.

CHILLA, V.; SURANANI, S.; **Thermogravimetric and kinetic analysis of Orange peel using isoconversional methods**; Materials Today: Proceedings; v. 72; p.104-109; 2022.

CHRISTOPHER, F. J.; KUMAR, P. S.; JAYARAMAN, L.; RANGASAMY, G.; **Assessment of product distribution of plastic waste from catalytic pyrolysis process**; Fuel; v. 332; p. 1-12; 2023.

CLURMAN, A. M.; RODRÍGUEZ-NARVAEZ, O. M.; JAYARATHNE, A.; SILVA, G. D.; RANASINGHE, M. I.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. R.; **Influence of surface hydrophobicity/hydrophilicity of biochar on the removal of emerging contaminants**; v. 402; p. 1-13; 2020.

CORDERO, D. J.; HERAS, F.; MORALES, N. A.; GILARRANZ, M. A.; RODRIGUEZ, J. J.; **Development of porosity upon physical activation of grape seeds char by gas phase oxygen chemisorption-desorption cycles**; Chemical Engineering Journal; v, 231; p. 172-181; 2013.

CRUZ, V.; ZICA, P.; **Horizontal system and reactor for continuous pyrolysis for charcoal production and rotary valve having a hollow cylindrical section, for supplying the reactor with wood up to 400 mm in size**; WO2024020662 (A1); 01 fev. 2024. Disponível em: [Espacenet - Bibliographic data](#). Acesso em: 11 dez. 2024.

CYCHOSZ, K. A.; THOMMES, M.; **Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials**; Engineering; v. 4; p. 559-566; 2018.

DAR, U. A.; BEIG, S. U. R.; **Remediation of methylene blue dye in aqueous solution using structurally diverse and porous In (III)chloride metalloporphyrins**; Journal of Molecular Structure; v. 1273; p. 1-9; 2023.

DAS, D. D.; SCHNITZER, M. I.; MONREAL, C. M.; MAYER, P.; **Chemical composition of acid–base fractions separated from biooil derived by fast pyrolysis of chicken manure**; Bioresource Technology; v. 100; p. 6524-6532; 2009.

DAYTON, D. C.; FOUST, T. D.; **Analytical Methods for Biomass Characterization and Conversion**; Elsevier; p. 19, 2019.

DEBNATH, S.; DAS, R.; **Strong adsorption of CV dye by Ni ferrite nanoparticles for wastewater purification: Fits well the pseudo second order kinetic and Freundlich isotherm model**; *Ceramics International*; v. 49; p. 16199-16125; 2023.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.; **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras**; Porto Alegre (RS); Editora EDIPUCRS; 2007.

DELGADO-MORENO, L.; BAZHARI, S.; GASCO, G.; MÉNDEZ, A.; AZZOUZI, M. E.; ROMERO, E.; **New insights into the efficient removal of emerging contaminants by biochars and hydrochars derived from olive oil wastes**; *Science of the Total Environment*; v. 752; p. 1-14; 2021.

DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M.; **Biomass pyrolysis for liquid fuels and chemicals: A review**; *Journal of Scientific & Industrial Research*; v. 66; p. 797-804; 2007.

DEVI, M. K.; MANIKANDAN, S.; OVIYAORIYA, M.; SELVARAJ, M.; ASSIRI, M. A.; VICKRAM, S.; SUBBAIYA, R.; KARMEGAM, N.; RAVINDRAN, B.; CHANG, S. W.; AWASTHI, M. K.; **Recent advances in biogas production using Agro-Industrial Waste: A comprehensive review outlook of Techno-Economic analysis**; v. 363; p. 1-15; 2022.

DI, J. H.; GONG, L.; YANG, D.; HE, Y. C.; TANG, Z. Y.; MA, C. L.; **Enhanced conversion of biomass to furfurylamine with high productivity by tandem catalysis with sulfonated perlite and ω -transaminase whole-cell biocatalyst**; *Journal of Biotechnology*; v. 334; p. 26-34; 2021.

DING, S.; LIU, Y.; **Adsorption of CO₂ from flue gas by novel seaweed-based KOH-activated porous biochar**; *Fuel*; v. 260; p. 1-10; 2020.

DONG, X.; HE, L.; LIU, Y.; PIAO, Y.; **Preparation of highly conductive biochar nanoparticles for rapid and sensitive detection of 17 β -estradiol in water**; *Electrochimica Acta*; v. 292; p. 55-62; 2018.

DU, P.; ZHANG, J.; CAI, Z.; GE, F.; **High adsorption of cationic dyes from aqueous solution using worm-like porous nanosilica: Isotherm, kinetics and thermodynamics**; *Materials Today Communications*; v. 35; p. 1-10; 2023.

DUAN, Q.; LI, X.; WU, Z.; ALSAEDI, A.; HAYAT, T.; CHEN, C.; LI, J.; **Adsorption of 17 β -estradiol from aqueous solutions by a novel hierarchically nitrogen-doped porous carbon**; Journal of Colloid and Interface Science; v. 533; p. 700-708; 2019.

DURDAGI, S. P.; AL-JALAWEE, A. H. H.; YALÇIN, P.; BOZKURT, A. S.; SALCAN, S.; **Morfological Characterization and Phase Determination of Kidney Stones Using X-Ray Diffractometer and Scanning Electron Microscopy**; Chinese Journal of Physics; v. 83; p. 379-388; 2023.

EGIDO, G.; DAVID, S.; **Vacuum pyrolysis process of mixed plastic and biomass waste**; EP4286464 (A1); 06 jun. 2023; Disponível em: [Espacenet - Bibliographic data](#). Acesso em: 11 dez. 2024.

EL KERDOUDI, Z.; BENSALAH, J.; HELLI, H.; EL MEKKAOU, A.; EL MEJDOUB, N.; **Investigation of the cationic dye methylene blue in the treatment of wastewater clay from Sidi-Kacem (Morocco): Kinetic and mathematical modelling of experimental data**; Materials Today: Proceedings; v. 72; p. 3550-3555; 2023.

ESCALANTE, J.; CHEN, W-H.; TABATABAEI, M.; HOANG, A. T.; KWON, E. E.; LIN, K-Y., A.; SARAVANAKUMAR, A.; **Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach**; v. 169; p. 1-21; 2022.

FAN, Y.; PAN, D.; YANG, M. WANG, X.; **Radiolabelling and in vivo radionuclide imaging tracking of emerging pollutants in environmental toxicology: A review**; Science of the Total Environment; v. 866; p. 1-11; 2023.

FELIX, C. B.; CHEN, W-H.; UBANDO, A. T.; PARK, Y-K.; LIN, K-Y.; PUGAZHENDHI, A.; NGUYEN, T-B.; DONG, C-D.; **A comprehensive review of thermogravimetric analysis in lignocellulosic and algal biomass gasification**; Chemical Engineering Journal; v. 445; p. 1-23; 2022.

FIGUEROA, J.E.J., ARDILA, Y.C., LUNELLI, B.H., MACIEL FILHO, R., MACIEL, M.R.W.; **Evaluation of pyrolysis and steam gasification processes of sugarcane bagasse in a fixed bed reactor**; Chemical Engineering Transactions; v. 32; p. 9-25; 2013.

FOROUTAN, R.; MOHAMMADI, R.; RAZEGHI, J.; RAMAVANDI, B.; **Biodiesel production from edible oils using algal biochar/CaO/K₂CO₃ as a heterogeneous sander cyclable catalyst**; Renewable Energy; v. 168; p. 1207-1216; 2021.

FREITAS, F. B. A. de; CÂMARA, M. Y. de F.; MARTINS, D. F. F.; **Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas**; Blucher Chemistry Proceedings; v. 3; nº 1; p. 1-8; 2015.

FREUNDLICH, H. M. F.; **Over the adsorption in solution**; J. Phys. Chem; v. 57; p. 1100–1107; 1906.

GAO, P.; FAN, X.; WANG, W.; YANG, C.; **Sustainable technologies for adsorptive removal of estrogens from water: A comprehensive review for current advances**; Journal of Environmental Chemical Engineering; v. 11; p. 1-19; 2023.

GAO, Y.; JIA, Y.; LI, A.; WANG, S.; WANG, X.; **Device and method for preparing in-situ molded biochar with high specific surface area**; US12151228 (B2); 26 nov. 2024. Disponível em: [Espacenet - Bibliographic data](#). Acesso em: 11 dez. 2024.

GASCÓ, G.; PAZ-FERREIRO, J.; ÁLVAREZ, M.L.; SAA, A.; MÉNDEZ, A.; **Biochars and hydrochars prepared by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of pig manure**; Waste management; v. 79; p. 395-403; 2018.

GOLLAKOTA, A. R. K. et al.; **A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil**; Renewable and Sustainable Energy Reviews; v. 58; p. 1543–1568; 2016.

GRANBIO, **disponível em** <<http://www.granbio.com.br/>>, 2011. Acessado em 15 de maio de 2022.

GUILHEN, S. N.; **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas**; 2018; Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais); Universidade de São Paulo; São Paulo; 2018.

GONG, L.; XU, Z. Y.; DONG, J. J.; LI, H.; HAN, R. Z.; XU, G. C.; NI, Y.; **Composite coal fly ash solid acid catalyst in synergy with chloride for biphasic preparation of furfural from corn stover hydrolysate**; Bioresource Technology; v. 293; p. 1-7; 2019.

GUO, D.; CUI, B.; CHEN, Z.; YAN, W.; JI, B.; ZHANG, Q.; LIU, Y.; LUO, S.; HU, M.; RUAN, R.; **Biomass enhances the reduction of oxidized pellets with carbon monoxide**; Bioresource Technology; v. 331; p. 1-9; 2021.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G.; **Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review**; Advances in Colloid and Interface Science; v. 162; p. 39-58; 2011.

GWENZI, W.; CHAUKURA, N.; WENGA, T.; MTISI, M.; **Biochars as media for air pollution control systems: Contaminant removal, applications and future research directions**; Science of the Total Environment; v. 753; p. 1-22; 2021.

HASANPOUR, M.; HATAMI, M.; **Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study**; Journal of Molecular Liquids; v. 309; p. 1-21; 2020.

HERNANDES, P. T.; FRANCO, D. S. P.; GEORGIN, J.; SALAU, N. P. G.; DOTTO, G. L.; **Investigation of biochar from Cedrella fissilis applied to the adsorption of atrazine herbicide from an aqueous médium**; Journal of Environmental Chemical Engineering; v. 10; p. 1-10; 2022.

HIJAB, M.; PARTHASARATHY, P.; MACKEY, H. R.; AL-ANSARI, T.; MCKAY, G.; **Minimizing adsorbent requirements using multi-stage batch adsorption for malachite green removal using microwave date-stone activated carbons**; Chemical Engineering and Processing – Process Intensification; v. 167; p. 1-11; 2021.

HO, Y. S.; MCKAY, G.; **Pseudo-second order model for sorption processes**. Process Biochemistry; v. 34; p. 451–465, 1999.

HOANG, A. T.; NIZETIC, S.; ONG, H. C.; CHONG, C. T.; ATABANI, A. E.; PHAM, V. V.; **Acid-based lignocellulosic biomass biorefnery for bioenergy production: Advantages, application constraints, and perspectives**; Journal of Environmental Management; v. 296; p. 1-24; 2021.

HOLLER F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; PASQUINI, C.; ROHWEDDER, J. J. R.; **Princípios de Análise Instrumental**; 6ª ed; Bookman; Porto Alegre – RS; 2009.

HU, B.; LI, Y.; JIANG, L.; CHEN, X.; WANG, L.; NA, S.; ZHANG, F.; **Influence of microplastics occurrence on the adsorption of 17 β -estradiol in soil**; Journal of Hazardous; v. 400; p. 1-12; 2020.

HU, X.; GHOLIZADEH, M.; **Progress of the applications of biooil**; Renewable and Sustainable Energy Reviews; v. 134; p. 110-124; 2020.

HUBBLE, A. H.; GOLDFARB, J. L.; **Synergistic effects of biomass building blocks on pyrolysis gas and bio-oil formation**; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; v. 156; p. 1-9; 2021.

HUBBLE, A. H.; RAN, E. M.; GOLDFARB, J. L.; **Enhancing pyrolysis gas and bio-oil formation through transition metals as in situ catalysts**; Fuel; v. 308; p. 1-10; 2022.

IQBAL, M. M.; IMRAN, M.; HUSSAIN, T.; NAEEM, M. A.; AL-KAHTANI, A. A.; SHAH, G. M.; AHMAD, S.; FAROOQ, A.; RIZWAN, M.; MAJEED, A.; KHAN, A. R.; ALI, S.; **Effective sequestration of Congo red dye with ZnO/cotton stalks biochar nanocomposite: MODELING, reusability and stability**; Journal of Saudi Chemical Society; v. 25; p. 1-16; 2021.

ISKGOR, F. I.; BECER, C. R.; **Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass**; Polymer Chemistry; v. 25; p. 1-10; 2015.

JAGIELLO, J.; ANIA, C.; PARRA, J. B.; COOK, C.; **Dual gas analysis of microporous carbons using 2D-NLDFT heterogeneous surface model and combined adsorption data of N₂ and CO₂**; Carbon; v. 91; p. 330-337; 2015.

JAYAKUMAR, M.; HAMDA, A. S.; ABO, L. D.; DABA, B. J.; PRABHU, S. V.; RANGARAJU, M.; JABESA, A.; PERIYASAMY, S.; SURESH, S.; BASKAR, G.; **Comprehensive review on lignocellulosic biomass derived biochar production, characterization, utilization and applications**; Chemosphere; v. 345; p. 1-18; 2023.

JAYALAKSHMI, R.; SOUNDARANAYAKI, K.; KANNAN, M. S.; **Removal of Methylene Blue dye from textile wastewater using vertical flow constructed wetland**; Materials Today: Proceedings; v. 77; p. 365-370; 2023.

JEMUTAI-KIMOSOP, S.; OKELLO, V. A.; SHIKUKU, V. O.; ORATA, F.; GETENGA, Z. M.; **Synthesis of mesoporous akaganeite functionalized maize cob biochar for adsorptive**

abatement of carbamazepine: Kinetics, isotherms, and thermodynamics; Cleaner Materials; v. 5; p. 1-8; 2022.

JIA, Q.; LIU, D.; CAI, Y.; YAO, Y.; LU, Y.; ZHOU, Y.; **Variation of adsorption effects in coals with different particle sizes induced by differences in microscopic adhesion;** Chemical Engineering Journal; v. 452; p. 1-12; 2023.

JIANG, C.; WANG, X.; QIN, D.; DA, W.; HOU, B.; HAO, C.; WU, J.; **Construction of magnetic lignin-based adsorbent and its adsorption properties for dyes;** Journal of Hazardous Materials; v. 369; p. 50-61; 2019.

JOSHIBA, G. J.; KUMAR, P. S.; RANGASAMY, G.; NGUEAGNI, P. T.; POOJA, G.; BALJI, G. B.; ALAGUMALAI, K.; EL-SEREHY, H. A.; **Iron doped activated carbon for effective removal of tartrazine and methylene blue dye from the aquatic systems: Kinetics, isotherms, thermodynamics and desorption studies;** Environmental Research; v. 215; p. 1-11; 2022.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A.; **A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications;** Renewable and Sustainable Energy Reviews; v. 45; p. 359-378; 2015.

KARTHI, S.; SANGEETHA, R. K.; ARUMUGAM, K.; KARTHIKA, T.; VIMALA, S.; **Removal of methylene blue dye using shrimp shell chitin from industrial effluents;** Materials Today: Proceedings; v. 66; p. 1945-1950; 2022.

KIM, M-J.; CHOI, S. W.; KIM, H.; MUN, S.; LEE, K. B.; **Simple synthesis of spent coffee ground-based microporous carbons using K_2CO_3 as an activation agent and their application to CO_2 capture;** Chemical Engineering Journal; v. 397; p. 1-11; 2020.

KUMAR, V.; SHARMA, N.; UMESH, M.; SELVARAJ, M.; AL-SHEHRI, B. M.; CHAKRABORTY, P.; DUHAN, L.; SHARMA, S.; PASRIJA, R.; AWASTHI, M. K.; LAKKABOYANA, S. R.; ANDLER, R.; BHATNAGAR, A.; MAITRA, S. S.; **Emerging challenges for the agro-industrial food waste utilization: a review on food waste biorefinery (2022);** Bioresource Technology; v. 362; p. 1-14; 2022.

LAGERGREN, S.; **Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe;** Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I.; **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum;** Journal of the American Chemical Society; v. 40; n. 1914; p. 1361–1403; 1918.

LAWAL, A. A.; HASSAN, M. A.; FARID, M. A. A.; YASIM-ANUAR, T. A. T.; YUSOFF, M. Z. M.; ZAKARIA, M. R.; ROSLAN, A. M.; MOKHTAR, M. N.; SHIRAI, Y.; **Production of biochar from oil palm frond by steam pyrolysis for removal of residual contaminants in palm oil mill effluent final discharge;** Journal of Cleaner Production; v. 263; p. 1-11; 2020.

LI, H.; WANG, F.; LI, J.; DENG, S.; ZHANG, S.; **Adsorption of three pesticides on polyethylene microplastics in aqueous solutions: Kinetics, isotherms, thermodynamics, and molecular dynamics simulation;** Chemosphere; v. 264; p. 1-9; 2021.

LI, C.; ZHANG, L.; ZHANG, S.; GHOLIZADEH, M.; HU, X.; **Impacts of temperature on hydrophilicity/functionalities of char and evolution of bio-oil/gas in pyrolysis of pig manure;** Fuel; v. 323; p. 1-13; 2022.

LIU, F.; **A comparison between multivariate linear model and maximum like lihood estimation for the prediction of elemental composition of coal using proximate analysis;** Results in Engineering; v. 13; p. 1-9; 2022a.

LIU, L.; FAN, L.; JIN, K.; QIAN, J.; HUANG, P.; PENG, H.; ZHOU, W.; CHEN, P.; RUAN, R.; **One-pot synthesis of lignin biochar supported Ni for catalytic pyrolysis of Chlorella vulgaris and its model compounds: The formation mechanism of aromatic hydrocarbons;** Fuel; v. 341; p. 1-12; 2023a.

LIU, L.; SHI, S.; HU, H.; HUANG, Y.; **Investigation of phenol adsorption performance and mechanism using Na₂EDTA-modified activated biochars produced from a fluidized bed pyrolysis system;** Biomass and Bioenergy; v. 183; p. 1-12; 2024.

LIU, N.; LIU, Y.; ZENG, G.; GONG, J.; TAN, X.; WEN, J.; LIU, S.; JIANG, L.; LI, M.; YIN, Z.; **Adsorption of 17 β -estradiol from aqueous solution by raw and direct/pre/post-KOH treated lotus seedpod biochar;** Journal of Environmental Sciences; v. 87; p. 10-23; 2020.

LIU, X-J.; LI, M-F.; MA, J-F.; BIAN, J.; PENG, F.; **Chitosan crosslinked composite based on corncob lignin biochar to adsorb methylene blue: Kinetics, isotherm, and**

thermodynamics; Colloids and Surfaces A: physicochemical and Engeneering Aspects; v. 642; p. 1-12; 2022b.

LIU, Y.; GUO, L.; WANG, L.; ZHAN, W.; ZHOU, H.; **Irradiation pretreatment facilitates the achievement of high total sugars concentration from lignocellulose biomass**; Bioresource Technology; v. 232; p. 270-277; 2017.

LIU, Y.; ZHANG, X.; XU, Y.; LIU, Q.; NGO, H. H.; CAO, W.; **Transport behaviors of biochar particles in saturated porous media under DC electric field**; Science of the Total Environment; v. 856; p. 1-11; 2023b.

LIU, Z.; ZHANG, J.; ZHANG, L.; GUAN, Y.; JI, H.; ZHANG, Y.; GAO, H.; **Efficient removal of Congo red and methylene blue using biochar from Medulla Tetrapanacis modified by potassium carbonate**; Bioresource Technology; v. 376; p. 1-8; 2023c.

LU, Q.; XIE, W-L.; HU, B. H.; LIU, J.; ZHAO, W.; ZHANG, B.; WANG, T-P.; **A novel interaction mechanism in lignin pyrolysis: Phenolics assisted hydrogen transfer for the decomposition of the β -O-4 linkag**; Combustion and Flame; v. 225; p.395-405; 2021.

MAGALHÃES, I. B.; PEREIRA, A. S. A. DE P.; SILVA, T. A.; RENATO, N. DS S.; **Predicting the higher heating value of microalgae biomass based on proximate and ultimate analysis**; Algal Research; v. 64; p. 1-7; 2022.

MADZAKI, H.; KARIMGHANI, W. A. W. AB.; REBITANIM, N. Z.; ALIAS, A. B.; **Carbon Dioxide Adsorption on Sawdust Biochar**; v. 148; p. 718-725; 2016.

MAHMOODI, N. M.; TAGIZADEH, M.; TAGHIZADEH, A.; ABDI, J.; HAYATI, B.; SHEKARCHI, A. A.; **Bio-based magnetic metal-organic framework nanocomposite: Ultrasoundassisted synthesis and pollutant (heavy metal and dye) removal from aqueous media**; Applied Surface Science; v. 480; p. 288-299; 2019.

MARTÍN, J.; GONKOWSKI, S.; KORTAS, A.; SOBIECH, P.; RYTEL, L.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E.; **Multiclass method to determine emerging pollutants in bats using a non-invasive approach based on guano matrix**; Microchemical Journal; v. 188; p. 1-9; 2023.

MAZIARKA, P.; WURZER, C.; ARAUZO, P. J.; DIEGUEZ-ALONSO, A.; MASEK, O.; RONSSE, F.; **Do you BET on routine? The reliability of N₂ physisorption for the**

quantitative assessment of biochar's surface area; Chemical Engineering Journal; v. 418; p. 1-13; 2021.

MEILI, L.; LINS, P. V. S.; COSTA, M. T.; ALMEIDA, R. L.; ABUD, A. K. S.; SOLETTI, J. I.; DOTTO, G. L.; TANABE, E. H.; SELLAOUI, L.; CARVALHO, S. H. V.; ERTO, A.; **Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling**; Progress in Biophysics and Molecular Biology; v. 141; p. 60-71; 2019.

MENG, F. CHEN, J.; LI, F.; LI, X.; XIE, Y.; WANG, J.; LI, Z.; TU, D.; WU, W.; **Mesoporous biochar, and preparation method therefor and use thereof**; WO2024239580 (A1); 28 nov. 2024. Disponível em: [Espacenet - Bibliographic data](#). Acesso em: 11 dez. 2024.

MUMTAZ, M.; BAQAR, Z.; HUSSAIN, N.; AFIFA; BILAL, M.; AZAM, H. M. H.; BAQIR, Q.; IQBAL, H. M. N.; **Application of nanomaterials for enhanced production of biodiesel, biooil, biogas, bioethanol, and biohydrogen via lignocellulosic biomass transformation**; Fuel; v. 315; p. 1-12; 2022.

NAIR, L. G.; AGRAWAL, K.; VERMA, P.; **An overview of sustainable approaches for bioenergy production from agro-industrial wastes**; Energy Nexus; v. 6; p. 1-25; 2022.

NASCIMENTO, R. F. DO; LIMA, A. C. A. DE; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C.; **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**; Imprensa Universitária; Fortaleza – CE; 2014.

NISTICÒ, R.; GUERRETTA, F.; BENZI P.; GIULIANAMAGNACCA, G.; **Chitosan derived biochars obtained at low pyrolysis temperatures for potential application in electrochemical energy storage devices**; Biological macromolecules; v. ;p. ;2020.

NNADOZIE, E. C.; AJIBADE, P. A.; **Isotherm, kinetics, thermodynamics studies and effects of carbonization temperature on adsorption of Indigo Carmine (IC) dye using C. odorata biochar**; Chemical Data Collections; v. 33; p. 1-11; 2021.

NTAFLOU, M.; VAKROS, J.; **Transesterification activity of modified biochars from spent malt rootlets using triacetin**; Journal of Cleaner Production; v. 259; p. 1-10; 2020.

- NUNES, L. J. R.; CAUSER, T. P.; CIOLKOSZ, D.; **Biomass for energy: A review on supply chain management models**; Renewable and Sustainable Energy Reviews; v. 120; p. 1-8; 2020.
- OBYDENKOVA, S. V.; KOURIS, P. D.; HENSEN, E. J. M.; HEERES, H. J.; BOOT, M. D.; **Environmental economics of lignin derived transport fuels**; Bioresource Technology; v. 243; p. 589-599; 2017.
- OKE, M. A.; SONIBARE, J. A.; ONAKPOHOR, A.; ODUNLAMI, O. A.; AKEREDOLU, F. A.; ELEHINAFE, F. B.; **Proximate analysis of some common charcoal in Southwestern Nigeria**; Results in Engineering; v. 15; p. 1-6; 2022.
- OLADOYE, P. O.; AJIBOYE, T. O.; OMOTOLA, E. O.; OYEWOLA, O. J.; **Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater**; Results in Engineering; v. 16; p. 1-17; 2022.
- OLIVEIRA, E. N.; MENESES, A. T.; MELO, S. F. DE.; DIAS, F. M. R.; PERAZZINI, M. T. B.; PERAZZINI, H.; MEILI, L.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; BISPO, M. D.; **Highly effective adsorption of caffeine by a novel activated carbon prepared from coconut leaf**; Environmental Science and Pollution Research; v. 29; p. 50661-50764; 2022.
- ONOKWAI, A. O.; AJISEGIRI, E. S. A.; OKOKPUJIE, I. P.; IBIKUNLE, R. A.; OKI, M.; DIRISU, J. O.; **Characterization of lignocellulose biomass based on proximate, ultimate, structural composition, and thermal analysis**; Materials Today: Proceedings; v. 65; p. 2156-2162; 2022.
- OZVEREN, U.; KARTAL, F.; SEZER, S.; OZDOGAN, Z. S.; **Investigation of steam gasification in thermogravimetric analysis by means of evolved gas analysis and machine learning**; Energy; v. 239; p. 1-19; 2022.
- PAN, Z.; QI, G.; ZHANG, X.; YOU, Q.; ZHENG, Y.; XIANG, W.; ZHAO, Y.; GAO, B.; **Lignin-based hierarchical porous biochar prepared from negative pressure pyrolysis enhanced CO₂ and VOCs adsorption**; Separation and Purification Technology; v. 345; p. 1-8; 2024.
- PAPARI, S.; HAWBOLDT, K.; **A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models**; Renewable and Sustainable Energy Reviews; v. 52; p. 1580–1595; 2015.

PARK, S.; KIM, S. J.; OH, K. C.; CHO, L. H.; JEON, Y. K.; LEE, C.; KIM, D. H.; **Thermogravimetric analysis-based proximate analysis of agro-by products and prediction of calorific value**; Energy Reports; v. 8; p. 12038-12044; 2022.

PATHY, A.; POKHAREL, P.; CHEN, X.; BALASUBRAMANIAN, P.; CHANG, S. X.; **Activation methods increase biochar's potential for heavy-metal adsorption and environmental remediation: A global meta-analysis**; Science of the Total Environment; v. 865; p. 1 – 10; 2023.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.; **Introdução à Espectroscopia**; Tradução da 4ª ed. Norte Americana; Bellingham, Washington: CENGAGE Learning; 2010.

PREMARATHNA, K. S. D.; RAJAPAKSHA, A. U.; SARKAR, B.; KWON, E. E.; BHATNAGAR, A.; OK, Y. S.; VITHANAGE, M.; **Biochar-based engineered composites for sorptive decontamination of water: A review**; Chemical Engineering Journal; v. 372; p. 536-550; 2019.

PINHEIRO, M. H. T.; LEMOS, V. P.; DANTAS, K. DAS G. F.; **Especiação e quimissorção de pb(ii) em rejeito de caulim**; Química Nova; v. 36; n. 2; p. 272-278; 2013.

PIZZOCHERO, A. C.; TORRE, A. de la; SANZ, P.; NAVARRO, I.; MICHEL, L. N.; LEPOINT, G.; DAS, K.; SCHNITZLER, J. G.; CHENERY, S. R.; MCCARTHY, I. D.; MALM, O.; DORNELES, P. R.; MARTÍNEZ, M. Á.; **Occurrence of legacy and emerging organic pollutants in whitemouth croakers from Southeastern Brazil**; Science of the Total Environment; v. 682 p. 719-728; 2019.

QIAN, C.; LI, Q.; ZHANG, Z.; WANG, X.; HU, J.; CAO, W.; **Prediction of higher heating values of biochar from proximate and ultimate analysis**; Fuel; v. 265; p. 1-8; 2021.

QIN, Y.; LUO, J.; ZHAO, Y.; YAO, C.; LI, Y.; AN, Q.; XIAO, Z.; ZHAI, S.; **Dual-wastes derived biochar with tailored surface features for highly efficient p-nitrophenol adsorption**; Journal of Cleaner Production; v. 353; p. 1-12; 2022.

QING, Y.; LI, Y.; GUO, Z.; YANG, Y.; LI, W.; **Photocatalytic Bi₂WO₆/pg-C₃N₄-embedded in polyamide microfiltration membrane with enhanced performance in synergistic adsorption-photocatalysis of 17 β -estradiol from water**; Journal of Environmental Chemical Engineering; v. 10; p. 1-14; 2022.

QUAN, C.; ZHANG, G.; XU, L.; WANG, J.; GAO, N.; **Improvement of the pyrolysis products of oily sludge: Catalysts and catalytic process**; Journal of the Energy Insstitute; v. 104; p. 67-79; 2022.

QUINTELA, D. U.; HENRIQUE, D. C.; LINS, P. V. DOS S.; IDE, A. H.; ERTO, A.; DUARTE, J. L. DA S.; MEILI, L.; **Waste of Mytella Falcata shells for removal of a triarylmethane biocide from water: Kinetic, equilibrium, regeneration and thermodynamic studies**; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces; v. 195; p. 1-9; 2020.

RAFIANE, A.; CULSUM, N. T. U.; KADJA, G. T. M.; **State-of-the-art and the future directions of glycerol transformation to bio-based aromatics via catalytic pyrolysis over zeolite catalysts**; Bioresource Technology Reports; v. 25; p. 1-15; 2024.

RAÍZEN, **disponível em** <<https://.raizen.com.br>>, 2010. Acessado em 15 de maio de 2022.

RAJPOOT, L.; TAGADE, A.; DESHPANDE, G.; VERMA, K.; GEED, S. R.; PATLE, D. S.; SAWARKAR, A. N.; **An overview of pyrolysis of de-oiled cakes for the production of biochar, bio-oil, and preports pyro-gas: Current status, challenges, and future perspective**; Bioresource Technology; v. 19; p. 1-14; 2022.

RAMÍREZ, C. G.; CHICA, E.; CLEMENTE, A. R.; **Activation methods increase biochar's potential for heavy-metal adsorption and environmental remediation: A global meta-analysis**; Journal of Environmental Chemical Engineering; v. 12; p. 1-12; 2024.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L.; **A useful adsorption isotherm**; Journal of Physical Chemistry; 1959.

REN, Y.; SHEN, G.; SHEN, H.; ZHONG, Q.; XU, H.; MENG, W.; ZHANG, W.; YU, X.; YUN, X.; LUO, Z.; CHEN, Y.; LI, B.; CHENG, H.; ZHU, D.; TAO, S.; **Contributions of biomass burning to global and regional SO₂ emissions**; Atmospheric Research; v. 260; p. 1-8; 2021.

RODRIGUES, T.; BRAGHINI JUNIOR, A.; **Technological prospecting in the production of charcoal: A patent study**; Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 111; p. 170 – 183; 2019.

ROGERS, L. A.; CAMPBELL, M. M.; **The genetic control of lignin deposition during plant growth and development**; New Phytologist. Oxford; v. 164; p. 17-30; 2004.

ROY, P.; DIAS, G.; **Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review**; Renewable and sustainable energy reviews; v. 77; p. 59-69; 2019.

ROY, H.; ISLAM, M. S.; ARIFIN, M. T.; FIROZ, S. H.; **Chitosan-ZnO decorated Moringa olifera seed biochar for sequestration of methylene blue: isotherms, kinetics, and response surface analysis**; v. 18; p. 1-10; 2022.

RÓZ, A. L.; RICARDO, J. F. C.; NAKASHIMA, G. T.; SANTOS, L. R. O.; YAMAJI, F. M.; **Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono**; Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental; v. 19; n. 8; p. 810-814; 2015.

RUTHVEN, D. M.; **Principles of adsorption and adsorption processes**; Wiley-Interscience; 2006.

SABARISH, R.; UNNIKRISHNAN, G.; **PVA/PDADMAC/ZSM-5 zeolite hybrid matrix membranes for dye adsorption: Fabrication, characterization, adsorption, kinetics and antimicrobial properties**; Journal of Environmental Chemical Engineering; v. 6; p. 3860–3873; 2018.

SAGHIR, S.; PU, C.; FU, E.; WANG, Y.; XIAO, Z.; **Synthesis of high surface area porous biochar obtained from pistachio shells for the efficient adsorption of organic dyes from polluted water**; Surfaces and Interfaces; v. 34; p. 1-12; 2022.

SALAKKAM, A.; SITTIJUNDA, S.; MIMIMIN, C.; PHANDUANG, O.; REUNGSANG, A.; **Valorization of microalgal biomass for biohydrogen generation: A review**; Bioresource Technology; v. 322; p. 1-14; 2021.

SANCHEZ-SILVA, L.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; VILLASENOR, J.; SÁNCHEZ, P.; VALVERDE, J. L.; **Thermogravimetric–mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis**; Bioresource Technology; v. 109; p. 163-172; 2012.

SANDES, L. V. O.; VIEIRA, W. T.; ALBUQUERQUE, A. A.; BEZERRA, P. X. O.; RIBEIRO, L. M. O.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I.; BISPO, M. D.; **Pyrolysis of Lignocellulosic Waste from Second-Generation Ethanol Industry**; Sugar Tech; v.23; p. 615-626; 2021.

SANTOS, G. E. S. DOS; IDE, A. H.; DUARTE, J. L. S.; MCKAY, G.; SILVA, A. O. S. S.; MEILI, L.; **Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double**

hydroxide supported on Syagrus coronata biochar; Powder Technology; v. 364; p. 229-240; 2020.

SERNA, L. V. D.; ALZATE, C. E. O.; ALZATE, C. A. C.; **Supercritical fluids as a green technology for the pretreatment of lignocellulosic biomass**; Bioresource Technology; v. 199; p. 113-120; 2016.

SHAN, R.; HAN, J.; GU, J.; YUAN, H.; LUO, B.; CHEN, Y.; **A review of recent developments in catalytic applications of biochar-based materials**; Resources, Conservation & Recycling; v. 162; p. 1-20; 2020.

SHIRAMI, Z.; SONG, H.; BHATNAGAR, A.; **Efficient removal of diclofenac and cephalexin from aqueous solution using Anthriscus sylvestris-derived activated biochar**; Science of the Total Environment; v. 745; p. 1-13; 2020.

SIERRA, I.; EPELDE, E.; AYASTUY, J. L.; VELASCO, U. I.; **Production of sludge biochar by steam pyrolysis and acid treatment: Study of the activation mechanism and its impact on physicochemical properties**; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; v. 180; p. 1-14; 2024.

SINGH, S.; BHAUMIK, S. K.; DONG, L.; VITHALURU, H.; **Enhanced tar removal in syngas cleaning through integrated steam catalytic tar reforming and adsorption using biochar**; Fuel; v. 331; p. 1-10; 2023.

SINHA, S.; TRIPATHI, P.; **Trends and challenges in valorization of food waste in developing economies: a case study of India**; Case Studies in Chemical and Environmental Engineering; v. 4; p. 1-5; 2021.

SIPS, R.; **On the structure of a catalyst surface**; The Journal of Chemical Physics; v. 16; n. 5; p. 490–495; 1948.

SON, J.; BARITUGO, K-A.; LIM, S. H.; LIM, H. J.; JEONG, S.; LEE, J. Y.; CHOI, J-I.; JOO, J. C.; NA, J-G.; PARK, S. J.; **Microbial cell factories for the production of three-carbon backbone organic acids from agro-industrial wastes**; Bioresource Technology; v. 349; p. 1-13; 2022.

SONI, B.; KARMEE, S. K.; **Towards a continuous pilot scale pyrolysis based biorefinery for production of biooil and biochar from sawdust**; Fuel; v. 271; p.1-11; 2020.

SOUZA, M. C. O.; ROCHA, B. A.; ADEYEMI, J. A.; NADAL, M.; DOMINGO, J. L.; BARBOSA JR, F.; **Legacy and emerging pollutants in Latin America: A critical review of occurrence and levels in environmental and food samples**; Science of the Total Environment; v. 848; p. 1-29; 2022.

STACI, C.; GRECO, G.; CANEVESI, R. L. S.; IZQUIERDO, M. T.; FIERRO, V.; CELZARD, A.; GONZÁLEZ, B.; MANYÀ, J. J.; **Influence of activation conditions on textural properties and performance of activated biochars for pyrolysis vapors upgrading**; Fuel; v. 289; p. 1-12; 2021.

SU, X.; WANG, X.; GE, Z.; BAO, Z.; LIN, L.; CHEN, Y.; DAI, W.; SUN, Y.; YUAN, H.; YANG, W.; MENG, J.; WANG, H.; PILLAI, S. C.; **KOH-activated biochar and chitosan composites for efficient adsorption of industrial dye pollutants**; Chemical Engineering Journal; v. 486; p. 1-14; 2024.

SUBHEDAR, P. B.; RAY, P.; GOGATE, P. R.; **Intensification of delignification and subsequent hydrolysis for the fermentable sugar production from lignocellulosic biomass using ultrasonic irradiation**; Ultrasonics Sonochemistry; v. 40; p. 140-150; 2018.

SUO, F.; YOU, X.; MA, Y.; LI, Y.; **Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism**; Chemosphere; v.235; p. 918-925; 2019.

SUN, J.; JAYAKUMAR, A.; DÍAZ-MAROTO, C. G.; MORENO, I.; FERMOSO, J.; MAŠEK, O.; **The role of feedstock and activation process on supercapacitor performance of lignocellulosic biochar**; Biomass and Bioenergy; v. 184; p. 1-12; 2024.

TAHA, S. M.; AMER, M. E.; ELMARSAFY, A. E.; ELKADY, M. Y.; **Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water**; Journal of Environmental Chemical Engineering; v. 2; p. 2013-2025; 2014.

TANG, Q.; SHI, C.; SHI, W.; HUANG, X.; YE, Y.; JIANG, W.; KANG, J.; LIU, D.; REN, Y.; LI, D.; **Preferable phosphate removal by nano-La(III) hydroxides modified mesoporous rice husk biochars: Role of the host pore structure and point of zero charge**; Science of the Total Environment; v. 662; p. 511-520; 2019.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S.; **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**; Química Nova; v. 24; p. 808-818; 2001.

THEAKSTONE, A. G.; RINALDI, C.; BUTLER, H. J.; CAMERON, J. M.; CONFIELD, L. R.; RUTHERFORD, S. H.; SALA, A.; SANGAMNERKAR, S.; BAKER, M. J.; **Fourier-transform infrared spectroscopic of biofluids: A practical approach**; Translational Biophotonics; p. 1-20; 2021.

TIAN, X.; WANG, K.; SHAN, T.; LI, Z.; WANG, C.; ZONG, D.; JIAO, D.; **Study of waste rubber catalytic pyrolysis in a rotary kiln reactor with spent fluid-catalytic-cracking catalysts**; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; v. 167; p. 1-8; 2022.

TONG, L.; LI, Y.; LOU, X.; WANG, B.; JIN, C.; FANG, W.; **Powerful cell wall biomass degradation enzymatic system from saprotrophic *Aspergillus fumigatus***; The Cell Surface; v. 11; p. 1-10; 2024.

TONG, X.; JIANG, L.; LI, Y.; CHEN, X. ZHAO, Y.; HU, B.; ZHANG, F.; **Function of agricultural waste montmorillonite-biochars for sorptive removal of 17 β -estradiol**; Bioresource Technology; v. 296; p. 1-8; 2020.

UNDABEYTIA L., T.; DE LA ROSA, A., J. M.; ALMEIDA, F. M., A., Z.; DIÉGUEZ, A., A.; BEHRENDT, F.; ALMUIÑA, V. H.; **Method for the production of activated charcoal suitable for the removal of organic pollutants in water from waste rice crop and pine wood biomass**; WO2024245810 (A1); 05 dez. 2024; Disponível em: [Espacenet - Bibliographic data](#). Acesso em: 11 dez. 2024.

VALDERRAMA, J. F. N.; GARCÍA, J. J.; GIL R, D. H.; RÍOS S, R.; GONZALEZ, J. D.; PORRAS, J.; AGUDELO E, D. M.; **Adsorption of the emerging pollutants on Buena Vista landfill cover material and implications on regional aquatic pollution**; Groundwater for Sustainable Development; v. 20; p. 1-11; 2023.

VEJA, A.; LEÓN, J. A.; MIRANDA, S.; REYES, S. M.; **Agro-industrial waste improves the nutritional and antioxidant profile of *Pleurotus djamor***; Cleaner Waste Systems; vol. 2; p. 1-7; 2022.

VELASCO, U. I.; SIERRA, I.; ZUDAIRE, L.; AYASTUY, J. L.; **Preparation of a porous biochar from the acid activation of pork bones**; Food and Bioproducts Processing; v. 98; p. 341-353; 2016.

VIEIRA, M. E. M.; SILVA, M. L. S.; OLIVEIRA, L. F. C.; PERRONE, I. T.; STEPHANI, R.; **Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio**

eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos;

Research, Society and Development; v. 10; n. 10; p.1-13; 2021.

VIEIRA, W. T.; BISPO, M. D.; AMARAL, G. V. M.; FARIAS, M. B.; MELO, S. F.;

ALMEIDA, A. S. V.; CARVALHO, S. H. V.; PIMENTEL, W. R. O.; VIEIRA, M. G. A.;

ARAÚJO, M. A. S.; SOLETTI, J. I.; BALLIANO, T. L.; **Evaluation of the use of**

pyroligneous extract obtained from vacuum pyrolysis of residual biomass for

onychomycosis treatment; Brazilian Journal of Chemical Engineering; p. 1-16; 2023.

VIJAYARAGHAVAN, K.; **Recent advancements in biochar preparation, feedstocks,**

modification, characterization and future applications; Environmental Technology

Reviews; v. 8; p. 47-64; 2019.

VITHANAGE, M.; MAYAJADUWA, S. S.; HERATH, I.; OK, Y. S.; MOHAN, D.;

Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using

biochars from tea waste and rice husks; Chemosphere; v. 150; p. 781-789; 2016.

WANG, Y.; WANG, C.; HUANG, X.; ZHANG, Q.; WANG, T.; GUO, X.; **Guideline for**

modeling solid-liquid adsorption: Kinetics, isotherm, fixed bed, and thermodynamics;

Chemosphere; v. 349; p. 1-28; 2024.

WANG, Z.; TIAN, Q.; GUO, J.; WU, R.; ZHU, H.; ZHANG, H.; **Co-pyrolysis of sewage**

sludge/cotton stalks with K_2CO_3 for biochar production: Improved biochar porosity and

reduced heavy metal leaching; Waste Management; v. 135; p. 199-207; 2021.

WIJEYAWARDANA, P; NANAYAANKARA, N.; GUNASEKARA, C.;

KARUNARATHNA, A.; LAW, D.; PRAMANIK, B. K.; **Removal of Cu, Pb and Zn from**

stormwater using an industrially manufactured sawdust and paddy husk derived

biochar; Environmental Technology & Innovation; v. 28; p. 1-13; 2022.

WU, L.; MA, H.; MEI, J.; LI, Y.; XU, Q.; LI, Z.; **Low energy consumption and high**

quality biofuels production via in-situ fast pyrolysis of reed straw by adding metallic

particles in an induction heating reactor; v. 47; p. 5828-5841; 2022a.

WU, T.; YANG, G.; CAO, J.; XU, Z.; JIANG, X.; **Activation and adsorption mechanisms**

of methylene blue removal by porous biochar adsorbent derived from eggshell

membrane; Chemical Engineering Research and Design; v. 188; p. 330-341; 2022b.

WU, Z.; ZHANG, X.; KANG, S.; LIU, Y.; BUSHRA, R.; GUO, J.; ZHU, W.; KHAN, M. R.; JIN, Y.; SONG, J.; **Preparation of biodegradable recycled fiber composite film using lignin-based polyurethane emulsion as strength agent**; Industrial Crops & Products; v. 197; p. 1-11; 2023.

XIANG, W.; ZHANG, X.; LUO, J.; LI, Y.; GUO, T.; GAO, B.; **Performance of lignin impregnated biochar on tetracycline hydrochloride adsorption: Governing factors and mechanisms**; Environmental Research; v. 215; p. 1-8; 2022.

XU, C.; LI, J.; ZHANG, X.; WANG, P.; DENG, B.; LIU, N.; YUAN, Q.; **Effects of segmented aerobic and anaerobic fermentation assisted with chemical treatment on comprehensive properties and composition of wheat straw**; Bioresource Technology; v. 262; p. 1-9; 2022c.

XU, L.; SHU, Z.; FENG, L.; ZHOU, J.; LI, T.; ZHAO, Z.; WANG, W.; **Fresh biomass derived biochar with high-load zero-valent iron prepared in one step for efficient arsenic removal**; Journal of Cleaner Production; v. 352; p. 1-12; 2022b.

XU, M.; MA, X.; CHEN, Y.; HU, L.; WANG, B.; QIU, M.; **Spectroscopic investigation of Cr (VI) sorption on nZVI/biochar composites**; Journal of Molecular Liquids; v. 366; p. 1-8; 2022a.

XUE, Y.; LIU, J.; XIAO, Y.; WANG, T.; **Comparative analysis for pyrolysis of sewage sludge in tube reactor heated by electromagnetic induction and electrical resistance furnace**; Waste management; v. 120; p. 513-521; 2021.

XUE, Y.; WANG, C.; HU, Z.; ZHOU, Y.; XIAO, Y.; WANG, T.; **Pyrolysis of sewage sludge by electromagnetic induction: Biochar properties and application in adsorption removal of Pb(II), Cd(II) from aqueous solution**; Waste management; v. 89; p. 48-56; 2019.

YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. S.; VARJANI, S.; **Valorization of agro-industrial wastes for biorefinery process and circular bioeconomy: A critical review**; Bioresource Technology; v. 343; p. 1-11; 2022.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M.; **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review**; Advances in Colloid and Interface Science; v. 209; p. 172-184; 2014.

YANG, F.; GAO, Y.; ZHANG, S.; LI, J.; ZHANG, Y.; **Effective sorption of atrazine by biochar colloids and residues derived from different pyrolysis temperatures;** Environmental Science and Pollution Research; v. 25; p.18528-18539; 2018.

YANG, G.; PENG, P.; GUO, H.; SONG, H.; LI, Z.; **The catalytic pyrolysis of waste polyolefins by zeolite-based catalysts: A critical review on the structure-acidity synergies of catalysts;** Polymer Degradation and Stability; v. 222; p. 1-17; 2024.

YANG, P.; JIA, D.; LIN, B.; ZHUANG, X.; BI, X.; **Microwave-assisted catalytic pyrolysis of refuse-derived fuel (RDF) to improve pyrolysis performance and biochar properties;** Fuel Processing Technology; v. 227; p. 107-129; 2022.

YE, X.; WU, L.; ZHU, M.; WANG, Z.; HUANG, Z-H.; WANG, M-X.; **Lotus pollen-derived hierarchically porous carbons with exceptional adsorption performance toward Reactive Black 5: Isotherms, kinetics and thermodynamics investigations;** Separation and Purification Technology; v. 300; p. 1-15; 2022.

YIN, H.; HUANG, X.; UM, L.; XI, X.; DONG, M.; HUO, Z.; **Insight into the structural feature, ash transformation behavior, and alkali metal heat release characteristic of industrial lignin via experimental and equilibrium evaluation;** Fuel; v. 343; p. 1-9; 2023.

YIN, L.; LENG, E.; FANG, Y.; LIU, T.; GONG, X.; ZHOU, J.; **Effects of KCl, KOH and K₂CO₃ on the pyrolysis of C_β-O type lignin-related polymers;** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; v. 147; p. 1-9; 2020.

YIN, Z.; LIU, Y.; TAN, X.; JIANG, L.; ZENG, G.; LIU, S.; TIAN, S.; LIU, S.; LIU, N.; LI, M.; **Adsorption of 17 β -estradiol by a novel attapulgite/biochar nanocomposite : Characteristics and influencing factors;** Process Safety and Environmental Protection; v. 121; p. 155-164; 2019.

YOON, J-Y.; KIM, J. E.; SONG, H. J.; OH, K. B.; JO, J. W.; YANG, Y. H.; LEE, S. H.; KANG, G.; KIM, H. J.; CHOI, Y. K.; **Assessment of adsorptive behaviors and properties of grape pomace-derived biochar as adsorbent for removal of cymoxanil pesticide;** Environmental Technology & Innovation; v. 21; p. 1-9; 2021.

YU, J.; PATERSON, N.; BLAMEY, J.; MILLAN, M.; **Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass;** Fuel; p. 140-149; 2017.

YUAN, X.; GU, X.; LIANG, R.; BAN, G.; MA, L.; HE, T.; WANG, Z.; **Comparing combined application of biochar and nitrogen fertilizer in paddy and upland soils: Processes, enhancement strategies, and agricultural implications**; Science of the Total Environment; v. 933; p. 160-173; 2024.

ZAAFOURI, K.; ZIADI, M.; FARAH, R. B.; FARID, M.; **Potential of Tunisian Alfa (Stipatenassicima) fibers for energy recovery to 2G bioethanol: Study of pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation**; Biomass and Bioenergy; v. 94; p. 66-77; 2016.

ZABANIOTOU, A.; KAMATEROU, P.; **Food waste valorization advocating circular bioeconomy – a critical review of potentialities and perspectives of spent coffee grounds biorefinery**; Journal of cleaner production; v. 211; p. 1553-1566; 2019.

ZAMORA, D. S.; WYATT, G. J.; APOSTOL, K. G.; TSCHIRNER, U.; **Biomass yield, energy values, and chemical composition of hybrid poplars in short rotation woody crop production and native perennial grasses in Minnesota, USA**; Biomass and Bioenergy; v. 49; p. 222-230; 2013.

ZHANG, H.; PENG, B.; LIU, Q.; WU, C.; LI, Z.; **Preparation of porous biochar from heavy bio-oil for adsorption of methylene blue in wastewater**; Fuel Processing Technology; v. 238; p. 1-14; 2022.

ZHOU, B.; YANG, S.; JIANG, X.; SONG, W.; **Experimental study on oxygen adsorption capacity and oxidation characteristics of coal samples with different particle sizes**; Fuel; v. 331; p. 1-9; 2023.

ZHOU, S.; WANG, L.; ZHANG, Q.; CAO, Y.; ZHANG, Y.; KANG, X.; **Enhanced Cr(VI) removal by biochar-loaded zero-valent iron coupled with weak magnetic field**; Journal of Water Process Engineering; v. 47; p. 1-10; 2022.

ZHOU, W.; BAI, B.; CHEN, G.; MA, L.; JING, D.; YAN, B.; **Study on catalytic properties of potassium carbonate during the process of sawdust pyrolysis**; International Journal of Hydrogen Energy; v. 43; p. 13829-13841; 2018.

APÊNDICE A

Curva de Calibração – Azul de Metileno

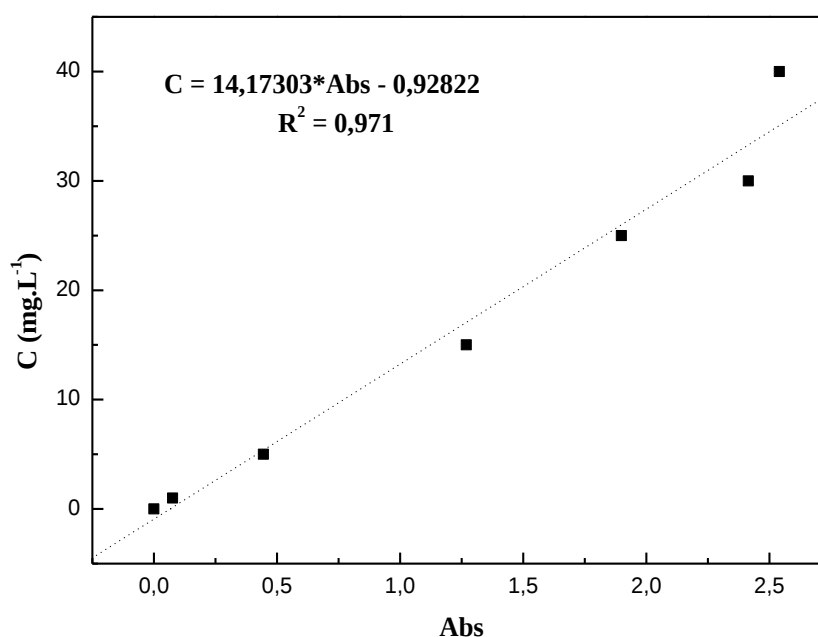
Foram preparadas 7 soluções do corante azul de metileno: 0, 1, 5, 15, 25, 30 e 40 mg.L⁻¹ e em seguida foi realizada a leitura da absorbância dessas soluções no espectrofotômetro modelo Phox SP-V3210 no comprimento de onda de 665 nm. Os valores obtidos para as absorbâncias das soluções encontram-se resumidos na Tabela 15. A partir dos valores obtidos, foi construído o gráfico encontrado na Figura 31 e a equação que correlaciona a absorbância pela concentração final em mg.L⁻¹.

Tabela 15 - Correlação entre a absorbância e a concentração do azul de metileno em (mg.L⁻¹).

Abs	Concentração (mg.L ⁻¹)
0	0
0,076	1
0,445	5
1,269	15
1,899	25
2,414	30
2,54	40

Fonte: Autora, 2023.

Figura 31 - Curva de calibração para o azul de metileno.



Fonte: Autora, 2023.

APÊNDICE B
Curva de Calibração – β -estradiol

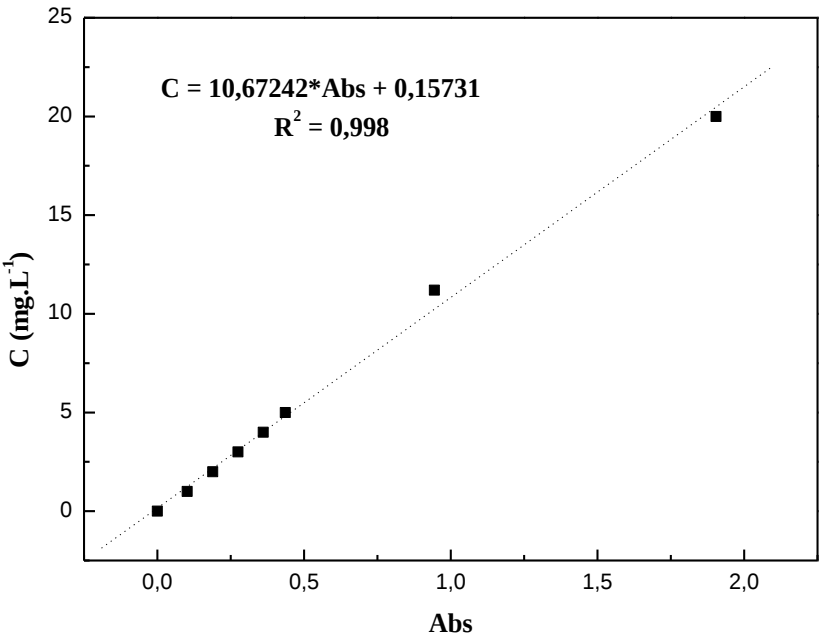
Foram preparadas 7 soluções do corante azul de metileno: 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 20 mg.L⁻¹ e em seguida foi realizada a leitura da absorbância dessas soluções no espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1800 no comprimento de onda de 280 nm. Os valores obtidos para as absorbâncias das soluções encontram-se resumidos na Tabela 16. A partir dos valores obtidos, foi construído o gráfico encontrado na Figura 32 e a equação que correlaciona a absorbância pela concentração final em mg.L⁻¹.

Tabela 16 - Correlação entre a absorbância e a concentração do 17 β -S em (mg.L⁻¹).

Abs	Concentração (mg.L ⁻¹)
0	0
0,102	1
0,189	2
0,275	3
0,361	4
0,436	5
0,944	11,2

Fonte: Autora, 2023.

Figura 32 - Curva de calibração para 17 β -S.



Fonte: Autora, 2023.

APÊNDICE C

Tabelas dos parâmetros dos modelos isotérmicos utilizados na adsorção do corante AM e do hormônio 17β-S para B, BA e BC.

Tabela 17 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do corante AM para B utilizando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

MODELOS	PARÂMENTRO	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	364,44	1154,15	1242,43
	k_L (L.mg ⁻¹)	0,002	0,0005	0,0005
	R^2	0,81	0,89	0,89
	ARE	-0,682	-0,520	-0,532
	AIC	24,34	18,69	18,68
	n	0,43	0,45	0,45
Freundlich	K_f [(mg.L ⁻¹). (L.g ⁻¹) ^{1/n}]	0,006	0,009	0,009
	R^2	0,89	0,93	0,93
	ARE	5,451	3,363	3,699
	AIC	18,94	14,22	13,34
Redlich-Peterson	K_R (L.mg ⁻¹)	0,21	0,21	0,21
	a (L.mg ⁻¹) ^β	-0,02	-0,02	-0,02
	β	0,97	0,97	0,97
	R^2	0,90	0,89	0,89
	ARE	4,714	3,304	3,304
	AIC	17,95	19,06	19,06
Sips	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	108,57	121,22	121,22
	K_S (L.mg ⁻¹)	0,0003	0,0005	0,0005
	m_S	1,84	1,69	1,69
	R^2	0,85	0,91	0,91
	ARE	5,894	3,753	3,753
	AIC	22,38	16,04	16,04

Fonte: Autora, 2024.

Tabela 18 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do corante AM para BA utilizando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

MODELOS	PARÂMENTRO	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	760,43	88,04	199827,6
	k_L (L.mg ⁻¹)	0,22	3,33	$7,6.10^{-4}$
	R^2	99,65	94,34	97,42
	ARE	0,32	2,48	0,97
	AIC	4,04	24,95	16,30
	n	1,05	1,57	0,80
Freundlich	$K_f [(mg.L^{-1}).(L.g^{-1})^{1/n}]$	146,92	97,86	226,11
	R^2	99,67	95,84	98,37
	ARE	2,41	7,57	4,44
	AIC	3,69	15,47	12,63
Redlich-Peterson	K_R (L.mg ⁻¹)	159,04	2170402	143,6093
	a (L.mg ⁻¹) ^β	18,74	15960,42	-2377262
	β	32,83	0,17	11,77637
	R^2	99,61	94,48	99,58
	ARE	2,54	8,94	2,07
	AIC	4,70	24,71	1,86
Sips	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	52980,57	65192,36	129873,90
	K_S (L.mg ⁻¹)	$2,78.10^{-3}$	$1,50.10^{-3}$	$1,74.10^{-3}$
	m_S	0,95	0,64	1,25
	R^2	99,67	95,84	98,37
	ARE	1,32	7,57	4,45
	AIC	3,69	21,89	12,63

Fonte: Autora, 2024.

Tabela 19 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do corante AM para BC utilizando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

MODELOS	PARÂMENTRO	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	36,19	55,14	71,30
	k_L (L.mg ⁻¹)	8,30	6,80	42,33
	R^2	0,99	0,98	0,96
	ARE	0,003	0,019	-0,625
	AIC	2,77	13,627	28,15
	n	16,72	7,57	2,95
Freundlich	$K_f [(mg.L^{-1}).(L.g^{-1})^{1/n}]$	30,73	45,57	124,89
	R^2	0,99	0,99	0,93
	ARE	0,824	0,833	7,103
	AIC	-5,99	4,62	34,95
Redlich-Peterson	K_R (L.mg ⁻¹)	9928148	4262175	1885,06
	a (L.mg ⁻¹) ^β	319384,1	96184,12	83,88
	β	0,94	0,85	1,57
	R^2	0,99	0,99	0,98
	ARE	0,704	1,135	3,075
	AIC	-10,55	5,79	20,86
Sips	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	3372,13	9464,699	55,46
	K_S (L.mg ⁻¹)	0,009	0,005	339688,3
	m_S	0,06	0,13	3,16
	R^2	0,99	0,99	0,99
	ARE	0,750	0,833	1,341
	AIC	-11,34	1,63	6,04

Fonte: Autora, 2024.

Tabela 20 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do hormônio 17 β -S para B utilizando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

MODELOS	PARÂMENTRO	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	14,93	592,63	6,99
	k_L (L.mg ⁻¹)	0,03	$7,78.10^{-4}$	0,11
	R ² (%)	96,82	91,75	97,11
	ARE	0,04	1,38	0,05
	AIC	20,08	6,00	28,50
Freundlich	n	1,38	0,87	2,19
	$K_f [(mg.L^{-1}).(L.g^{-1})^{1/n}]$	0,66	0,32	1,25
	R ² (%)	96,47	93,57	95,25
	ARE	0,04	0,43	0,06
	AIC	19,44	7,51	25,02
Redlich-Peterson	K_R (L.mg ⁻¹)	0,74	0,47	0,03
	a (L.mg ⁻¹) ^{β}	0,37	$5,07.10^8$	-1,04
	β	0,49	-10,35	-0,06
	R ² (%)	96,59	97,70	91,34
	ARE	0,09	0,16	0,16
	AIC	19,64	13,67	20,81
Sips	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	6,88	8,62	5,14
	K_S (L.mg ⁻¹)	0,02	$1,21.10^{-3}$	0,04
	m_S	1,82	2,98	1,78
	R ² (%)	97,30	98,00	98,11
	ARE	0,01	0,09	0,01
	AIC	21,06	14,52	31,45

Fonte: Autora, 2024.

Tabela 21 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do hormônio 17 β -S para BA utilizando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

MODELOS	PARÂMENTRO	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	5,04	29,86	19,31
	k_L (L.mg ⁻¹)	0,04	$7,13.10^{-3}$	0,03
	R ² (%)	91,96	99,03	92,08
	ARE	3,30	4,98	2,72
	AIC	6,45	11,13	9,81
Freundlich	n	1,56	1,10	1,39
	$K_f [(mg.L^{-1}).(L.g^{-1})^{1/n}]$	0,32	0,24	0,87
	R ² (%)	89,88	98,84	91,18
	ARE	4,30	4,54	2,78
	AIC	4,52	10,09	10,45
Redlich-Peterson	K_R (L.mg ⁻¹)	0,16	0,18	0,58
	a (L.mg ⁻¹) ^{β}	$1,08.10^{-3}$	0,03	$4,72.10^{-4}$
	β	1,94	$1,13.10^{-3}$	2,23
	R ² (%)	93,62	98,50	92,61
	ARE	4,88	0,76	4,00
Sips	AIC	7,29	8,54	8,52
	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	2,87	8,81	9,94
	K_S (L.mg ⁻¹)	$6,85.10^{-3}$	0,01	0,01
	m_S	2,23	1,46	2,13
	R ² (%)	94,70	99,41	93,29
Sips	ARE	5,25	0,52	10,13
	AIC	8,41	14,10	8,81

Fonte: Autora, 2024.

Tabela 22 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do hormônio 17 β -S para BC utilizando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

MODELOS	PARÂMENTRO	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	165,86	637,05	346,83
	k_L (L.mg ⁻¹)	$2,70.10^{-3}$	$5,05.10^{-4}$	$1,37.10^{-3}$
	R ² (%)	92,87	90,88	80,58
	ARE	0,58	3,37	2,06
	AIC	13,76	5,07	2,49
Freundlich	n	1,00	0,83	0,95
	$K_f [(mg.L^{-1}).(L.g^{-1})^{1/n}]$	0,44	0,20	0,41
	R ² (%)	92,91	93,75	80,82
	ARE	0,03	1,05	1,36
	AIC	13,04	7,34	2,41
Redlich-Peterson	K_R (L.mg ⁻¹)	0,92	0,34	0,24
	a (L.mg ⁻¹) ^{β}	1,08	$8,79.10^6$	-0,44
	β	$5,25.10^{-3}$	-8,36	0,05
	R ² (%)	92,91	97,53	80,79
	ARE	0,03	0,40	1,48
Sips	AIC	13,04	12,90	2,42
	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	8,88	6,32	7,06
	K_S (L.mg ⁻¹)	0,01	$7,70.10^{-4}$	$4,48.10^{-4}$
	m_S	1,95	3,14	3,76
	R ² (%)	93,13	98,88	92,88
	ARE	0,06	0,31	1,51
	AIC	13,23	17,63	3,53

Fonte: Autora, 2024.