

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RODRIGO DE OLIVEIRA FARIAS

PIRÓLISE DA INFLORESCÊNCIA DO COQUEIRO PARA PRODUÇÃO
DE FENÓIS E CARVÃO ATIVADO

Maceió
2023

RODRIGO DE OLIVEIRA FARIAS

PIRÓLISE DA INFLORESCÊNCIA DO COQUEIRO PARA PRODUÇÃO
DE FENÓIS E CARVÃO ATIVADO

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal de Alagoas, como requisito
para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.

Orientador: Dr. João Inácio Soletti
Coorientador: Dr. Mozart Daltro Bispo

Maceió

2023

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

Bibliotecária: Girlaine da Silva Santos – CRB-4 – 1127

F224p Farias, Rodrigo de Oliveira.

Pirólise da inflorescência do coqueiro para produção de fenóis de carvão
ativado / Rodrigo de Oliveira Farias. – 2025.
106 f. : il.

Orientador: João Inácio Soletti.

Coorientador: Mozart Daltro Bispo.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas,
Centro de Tecnologia. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.
Maceió, 2025.

Bibliografia: f. 91- 104.

Apêndices: f. 105-106.

1. Pirólise. 2. Coqueiro - Inflorescência. 3. Biocarvão. 4. Biomassa. I. Título.

CDU: 66.09: 634.616

Rodrigo de Oliveira Farias

PIRÓLISE DA INFLORESCÊNCIA DO COQUEIRO PARA PRODUÇÃO DE FENÓIS E CARVÃO ATIVADO

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

Aprovada em: Maceió, 31 de outubro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **JOAO INACIO SOLETTI**
Data: 01/04/2025 12:43:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **MOZART DALTRO BISPO**
Data: 28/03/2025 08:37:30-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Mozart Daltro Bispo (Coorientador – PNPd/PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **RODOLFO JUNQUEIRA BRANDAO**
Data: 01/04/2025 13:47:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rodolfo Junqueira Brandão (PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **SANDRA HELENA VIEIRA DE CARVALHO**
Data: 28/03/2025 08:24:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **ANTONIO MARTINS DE OLIVEIRA JUNIOR**
Data: 27/03/2025 11:40:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

, Prof. Dr. Antonio Martins de Oliveira Junior (UFS)

Documento assinado digitalmente
 **LAIZA CANIELAS KRAUSE**
Data: 27/03/2025 22:09:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Laiza Canielas Krause (Tiradentes)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e à minha irmã, por acreditarem em mim mesmo quando, às vezes, eu mesmo não acreditei, por me ensinarem sempre a correr atrás dos meus objetivos e por serem meu suporte 24 h durante toda a vida.

Aos meus amigos, por estarem sempre disponíveis, por me aconselharem nos momentos mais complicados e por me incentivarem a buscar sempre o melhor para mim.

Ao meu orientador João Inácio Soletti, por ser uma pessoa inspiradora, por confiar em mim e por estar sempre disponível a ajudar.

Ao meu coorientador Mozart Daltro Bispo por estar sempre disponível para ajudar e pela motivação ao longo do doutorado.

À família LASSOP, por serem mais que colegas de pesquisa, por estarem sempre por perto para auxiliar no que fosse necessário, pelos momentos de descontração dentro e fora do laboratório, por incentivarem o trabalho e por compartilharem conhecimento em um mundo muitas vezes extremamente competitivo.

À Claine e à Myriam, por me ajudarem nos experimentos.

Aos laboratórios de química do IFAL pelas análises de MEV e FTIR.

À Central Analítica do Departamento de Química da UFSCAR pelas análises de TG/DTG, DRX e CHNS.

Ao Grupo de Catálise e Reatividade Química pelas análises de BET.

Ao Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos pela infraestrutura e equipamentos para os experimentos de pirólise e adsorção.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A cultura do coco tem grande relevância econômica na Ásia-Pacífico e Brasil. Devido à alta quantidade de fibras e resíduos gerados, pesquisadores tem dado atenção especial a agregação de valor nesses materiais. Dentre eles, algumas biomassas como a inflorescência do coqueiro têm sido pouco pesquisadas. Utilizando a tecnologia de pirólise, resíduos da cultura do coco podem ser transformados tanto em combustíveis líquidos (bio-óleo) quanto sólidos (carvão). No caso do carvão, pode-se ainda utilizá-lo como adsorvente. Neste trabalho, biomassas da inflorescência do coqueiro foram pirolisadas. Efeitos da temperatura de pirólise (290–710 °C) e taxa de aquecimento (2–58 °C·min⁻¹) foram avaliados. Um planejamento composto central rotacional foi desenvolvido para identificar efeitos de interação dessas variáveis. Rendimento dos produtos (biocarvão, gás e bio-óleo) e concentração de fenol no bio-óleo foram as variáveis de resposta investigadas. Metodologia de superfície de resposta foi utilizada para otimizar a concentração de fenol. Além disso, a biomassa e o bio-óleo foram caracterizados por análises de termogravimetria, termogravimetria derivada e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Temperatura e taxa de aquecimento apresentaram efeitos significativos nas respostas. Um modelo linear foi adequado para rendimento em gás, enquanto modelos quadráticos se adequaram às outras respostas. Uma análise de *trade-off* entre rendimento de bio-óleo e concentração de fenol detectou valores ótimos de 42,8% e 46,9 mg·g⁻¹ a 530 °C e 10,0 °C·min⁻¹. Compostos fenólicos corresponderam a 77,8% da área total do bio-óleo baseado nos resultados da cromatografia. O carvão produzido através da pirólise da inflorescência a 650 °C e 10 °C·min⁻¹ foi ativado quimicamente com K₂CO₃ e aplicado na remoção de azul de metileno em soluções aquosas. O carvão produzido foi caracterizado através das técnicas de ponto de carga zero, FTIR, TG/DTG, DRX, BET, MEV e CHNS. Foram realizados experimentos para avaliar a cinética de adsorção usando concentrações de adsorbato de 25 mg·L⁻¹, 50 mg·L⁻¹ e 100 mg·L⁻¹. O carvão da inflorescência do coqueiro teve ponto de carga zero de 7,8, enquanto o carvão ativado teve ponto de carga zero de 5,8. Observou-se no FTIR grupos funcionais como metílicos, metilênicos, alquil, carbonila e aromáticos. A análise termogravimétrica revelou três zonas de degradação relacionadas à perda de massa da hemicelulose, celulose, lignina e outros componentes orgânicos. Na difração de raio-X, não foram observados picos de celulose nos carvões, indicando conversão durante a pirólise. A análise de área superficial mostrou que o carvão *in natura* teve uma área superficial de 113,0 m²·g⁻¹, enquanto o carvão ativado teve uma área de 515,3 m²·g⁻¹. As análises de CHNS foram semelhantes a carvões provenientes de fibra de coco. O modelo de pseudossegunda ordem foi o mais adequado para os ajustes dos dados cinéticos. O modelo de SIPS representou melhor as isotermas no estudo de equilíbrio, e os parâmetros termodinâmicos indicaram que a adsorção é endotérmica, espontânea para as temperaturas de 30 °C e 40 °C e não espontânea para as temperaturas de 50 °C e 60 °C. Portanto, o carvão ativado produzido se apresentou como um bom material adsorativo alternativo para o tratamento de águas contaminadas com azul de metileno.

Palavras-chaves: inflorescência; bio-óleo; adsorção; planejamento composto central rotacional; pirólise; otimização; função de desejabilidade; azul de metileno.

ABSTRACT

The coconut crop has great economic relevance in Asia-Pacific and Brazil. Due to the high amount of fibers and waste generated, researchers have given special attention to adding value to these materials. Among them, some biomasses such as coconut inflorescence have been little researched. Using pyrolysis technology, coconut crop residues can be transformed into both liquid (bio-oil) and solid (biochar) fuels. In the case of biochar, it can also be used as an adsorbent. In this work, coconut inflorescence biomasses were pyrolyzed. Effects of pyrolysis temperature (290–710 °C) and heating rate (2–58 °C·min⁻¹) were evaluated. A rotatable central composite design was developed to identify interaction effects of these variables. Yield of products (biochar, gas and bio-oil) and concentration of phenol in bio-oil (C_{phenol}) were the response variables investigated. Response surface methodology was used to obtain optimal phenol concentration. Furthermore, the biomass and bio-oil were characterized by analysis of thermogravimetry, derived thermogravimetry and gas chromatography coupled to mass spectrometry. Temperature and heating rate showed significant effects on responses. A linear model was suitable for gas yield, while quadratic models were suitable for the other responses. A trade-off analysis between bio-oil yield and phenol concentration detected optimal values of 42.8% and 46.9 mg·g⁻¹ at 530 °C and 10.0 °C·min⁻¹. Phenolic compounds accounted for 77.8% of the total bio-oil area based on the chromatography results. The biochar produced by inflorescence pyrolysis at 650 °C and 10 °C·min⁻¹ was chemically activated with K₂CO₃ and applied to remove methylene blue in aqueous solutions. The coal produced was characterized using point of zero charge, FTIR, TGA/DTG, XRD, BET, SEM and CHNS techniques. Experiments were carried out to evaluate the adsorption kinetics using adsorbate concentrations of 25 mg·L⁻¹, 50 mg·L⁻¹ and 100 mgL⁻¹. Coconut inflorescence charcoal had a point zero charge of 7.8, while activated charcoal had a point of zero charge of 5.8. Functional groups such as methyl, methylene, alkyl, carbonyl and aromatic groups were observed in the FTIR. Thermogravimetric analysis revealed three zones of degradation related to the weight loss of hemicellulose, cellulose, lignin and other organic components. In X-ray diffraction, no cellulose peaks were observed in the coals, indicating conversion during pyrolysis. Surface area analysis showed that raw charcoal had a surface area of 113.0 m²·g⁻¹, while activated carbon had 515,3 m²·g⁻¹. CHNS analyzes were similar to coals from coconut fiber. The pseudo-second order model was the most suitable for kinetic data adjustments. The SIPS model better represented the isotherms in the equilibrium study, and the thermodynamic parameters indicated that the adsorption is endothermic and spontaneous in 30 °C and 40 °C, although it is non-spontaneous in 50 °C and 60 °C. Therefore, the activated carbon produced was a good alternative adsorptive material for the treatment of water contaminated with methylene blue.

Keywords: inflorescence; bio-oil; adsorption; rotatable central composite design; pyrolysis; optimization; desirability function; methylene blue.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ciclo de vida de um coco.....	20
Figura 2 - Conversão termoquímica e produtos	23
Figura 3 - Isotermas de adsorção.....	30
Figura 4 - Ativação química com carbonato de potássio.....	32
Figura 5 - Planejamento composto central para três fatores. As bolas cinzas são a parte cúbica - os ensaios de um fatorial 2^3	39
Figura 6 - Estrutura molecular do Azul de Metileno.....	40
Figura 7 - Esquema dos principais componentes de um CG-EM.....	45
Figura 8 - Esquema geral da metodologia usada na tese	46
Figura 9 - Aparato experimental da pirólise	48
Figura 10 - Curvas de TG/DTG para a inflorescência do coqueiro.....	56
Figura 11 - Gráfico de probabilidade normal para respostas: (a) rendimento em biocarvão, (b) rendimento em gás (c) rendimento em bio-óleo e (d) concentração de fenol (efeitos desprezíveis estão envoltos de uma retângulo)	59
Figura 12 - Valores observados experimentalmente e previstos para as respostas: (a) rendimento de biocarvão, (b) rendimento de gás, (c) rendimento de bio-óleo e (d) concentração de fenol.	60
Figura 13 - Efeitos da temperatura e da taxa de aquecimento nas superfícies de resposta: (a) rendimento em biocarvão, (b) rendimento em gás, (c) rendimento em bio-óleo (d) concentração de fenol.	61
Figura 14 - Resultados da função de desejabilidade para a relação entre rendimento em bio-óleo e <i>C_{fenol}</i>	64
Figura 15 - Cromatograma de íons totais (CIT-CG/EM). (a) CIT original com os principais compostos identificados para o bio-óleo obtidos da corrida 5 a $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $HR = 30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; e (b) comparação de condições pirolíticas da corrida 5 (preto) e corrida 2 (rosa) a $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $HR = 50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	66
Figura 16 - Distribuição do número de picos e área percentual de acordo com a classe de compostos para o bio-óleo da inflorescência do coqueiro identificado por CG-EM.	69
Figura 17 - Ponto de carga zero para o carvão <i>in natura</i>	70
Figura 18 - Ponto de carga zero para o carvão ativado	70
Figura 19 - Espectros de FTIR da inflorescência do coqueiro <i>in natura</i>	71

Figura 20 - Caracterização por FTIR do carvão produzido a partir da inflorescência do coqueiro e do carvão ativado	72
Figura 21 - Perda de massa em função da temperatura empregada para biomassa, biocarvão e biocarvão ativado.....	73
Figura 22- Curvas de DTG em função da temperatura	73
Figura 23 - Comparação entre os difratogramas para biomassa, carvão e carvão ativado.....	75
Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para o carvão ativado.....	76
Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura da inflorescência do coqueiro.....	77
Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão vegetal <i>in natura</i> produzido	77
Figura 27 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado produzido	78
Figura 28 - Teste de dosagem de carvão	80
Figura 29 - Cinética de adsorção para remoção de azul de metileno (25 ppm, 50 ppm e 100 ppm) utilizando carvão ativado com K ₂ CO ₃ na dosagem de 0,6 g·L ⁻¹ e ajuste pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem	81
Figura 30 - Isotermas de adsorção e ajustes pelos modelos de Freundlich, Langmuir e SIPS	83
Figura 31 - Curva padrão para o azul de metileno (0 a 30ppm).....	103
Figura 32 - Curva padrão para o azul de metileno (30 a 100ppm).....	103
Figura 33 - Curva analítica utilizada na determinação do fenol nas amostras de bio-óleo anidro	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações do carvão ativado proveniente de partes de coqueiros para remoção de azul de metileno.....	27
Tabela 2 - Valores do RL para o comportamento das isotermas.....	34
Tabela 3 - Número de fatores <i>versus</i> valores de α	38
Tabela 4 - Matriz do planejamento composto central rotacional	49
Tabela 5 - Valores dos efeitos e respostas para o planejamento fatorial completo e planejamento central composto.....	58
Tabela 6 - Coeficiente de determinação, erro quadrático médio e valores F dos modelos ajustados.	59
Tabela 7 - Identificação de picos nas amostras de bio-óleo anidro obtidas pela pirólise da inflorescência do coqueiro.....	66
Tabela 8 - Dados da curva de termogravimetria da biomassa, biocarvão e biocarvão ativado	74
Tabela 9 - Dados de temperatura de maior taxa de decomposição	74
Tabela 10 - Resultados das análises de BET	75
Tabela 11 - Análise elementar da biomassa, biocarvão e biocarvão ativado com K_2CO_3	79
Tabela 12 - Comparativo entre os ajustes dos modelos para a cinética de adsorção	82
Tabela 13 - Comparativo entre os ajustes dos modelos de equilíbrio para a adsorção	84
Tabela 14 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
BBOT	2,5-Bis(5-tert-butil-benzoxazol-2-il)tiofeno
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
CIT	Cromatograma de Íons Totais
DTG	Termogravimetria Derivada
DRX	Difratometria de Raio X
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FAOSTAT	<i>Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database</i>
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PCZ	Ponto de Carga Zero
PFC	Planejamento Fatorial Completo
PPO	Pseudoprimeira ordem
PSO	Pseudossegunda ordem
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Partes por Milhão
TG	Termogravimetria
UV-Vis	Ultravioleta Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

a_0	Coeficiente constante do modelo
a_i	Coeficiente linear
a_{ij}	Coeficiente de interação
a_{ii}	Coeficiente quadrático
A	Valor ótimo de uma variável
ABS	Absorbância
C_e	Concentração do adsorvato em solução no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_{fenol}	Concentração de fenol no bio-óleo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
C_t	Concentração de adsorvato na fase líquida ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_0	Concentração inicial de adsorbato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
d_m	Média geométrica de m desejabilidades individuais
ep	Erro puro
F	Valor calculado para o teste F
fa	Falta de ajuste
gl	Grau de liberdade
HR	<i>Heating rate</i> ou taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)
k_l	Constante de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
k_1	Constante da taxa de adsorção de pseudoprimera ordem (min^{-1});
k_2	Constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).
K_e	Constante de equilíbrio
k_F	Constante da isoterma de Freundlich ($\text{mg}^{(1-1/n)}\text{g}^{-1}\text{L}^{1/n}$)
k_S	Constante de equilíbrio de Sips ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
LI	Limite inferior de um intervalo
LS	Limite superior de um intervalo
m	Desejabilidades individuais
m_i	Massa inicial das amostras de biomassa seca (g)
m_p	Massa produzida de biocarvão ou bio-óleo (g)
ms	Constante exponencial de Sips
n	Constante relacionada a heterogeneidade da superfície
n_{ax}	Número de pontos da parte axial do planejamento composto
n_{central}	Número de ensaios realizados no ponto central

n_{fat}	Número de pontos da parte fatorial do planejamento composto
n_{pe}	Número de pontos experimentais
q_e	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$)
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção ($mg \cdot g^{-1}$)
q_{ms}	Capacidade máxima teórica de adsorção de Sips ($mg \cdot g^{-1}$)
q_t	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ($mg \cdot g^{-1}$)
R	Constante universal dos gases ideais ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
re	Regressão
re	Residual
R_L	Fator de equilíbrio
T	Temperatura ($^{\circ}C$ ou K)
t	Tempo (min)
x_{HR}	Valor codificado da taxa de aquecimento
x_i	Valores da i -ésima variável independente
x_j	Valores da j -ésima variável independente
x_i^0	Valores da i -ésima variável independente relacionada ao ponto central
x_T	Valor codificado de temperatura
$\bar{Y}_i$	Média dos valores experimentais das variáveis dependentes
Y_i	Valor experimental da variável dependente
$\hat{Y}_i$	Valor predito da variável dependente
$y_{i,exp}$	Valores obtidos experimentalmente
$y_{i,mod}$	Valores previstos pelo modelo
$\bar{y}_{i,mod}$	Média dos valores preditos pelo modelo
Y_p	Rendimento do produto (%)
α	Distância calculada de cada ponto axial individual do centro no planejamento central composto
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs ($kJ \cdot mol^{-1}$)
ΔH	Variação de entalpia ($kJ \cdot mol^{-1}$)
ΔH^0	Variação da entalpia padrão de reação ($kJ \cdot mol^{-1}$)
ΔS	Variação de entropia ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
ΔX_i	Diferença entre os valores naturais máximo e mínimo da i -ésima variável independente

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral.....	18
2.2	Objetivos específicos.....	18
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1	Cultura do coco.....	19
3.1.1	Biomassa.....	20
3.1.2	Produtos derivados da biomassa.....	22
3.2	Processos térmicos	22
3.2.1	Conceitos	22
3.2.2	Pirólise	23
3.2.3	Biocarvão.....	24
3.2.4	Bio-óleo	26
3.3	Adsorção	26
3.3.1	Adsorventes	28
3.3.2	Ativação química.....	31
3.3.3	Modelagem	32
3.3.4	Termodinâmica de adsorção	35
3.4	Otimização.....	36
3.4.1	Função de desejabilidade.....	36
3.4.2	Planejamento composto central rotacional	38
3.5	Corantes.....	39
3.5.1	Azul de metileno.....	40
3.6	Caracterizações.....	41
3.6.1	Ponto de carga zero (PCZ).....	41
3.6.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	41

3.6.3	Análises termogravimétricas (TG / DTG)	42
3.6.4	Difração de raios-X (DRX)	42
3.6.5	Ensaio de área superficial (BET).....	42
3.6.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
3.6.7	Análise elementar (CHNS).....	44
3.6.8	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM)	44
4.	METODOLOGIA.....	46
4.1	Produção de bio-óleo a partir da inflorescência do coqueiro	47
4.1.1	Preparo da amostra de biomassa.....	47
4.1.2	Análises termogravimétricas da biomassa.....	47
4.1.3	Pirólise	48
4.1.4	Planejamento composto central rotacional	49
4.1.5	Caracterização do bio-óleo	50
4.2	Produção e ativação do carvão da inflorescência do coqueiro	51
4.3	Caracterização da biomassa, biocarvão e carvão ativado	52
4.3.1	Ponto de carga zero (pHz)	52
4.3.2	Espectrometria por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	52
4.3.3	Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	52
4.3.4	Difração de raio-X (DRX).....	53
4.3.5	Ensaio de área superficial (BET).....	53
4.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
4.3.7	Análise elementar (CHNS).....	53
4.4	ADSORÇÃO	53
4.4.1	Estudos Cinéticos	54
4.4.2	Estudos de Equilíbrio	54
4.4.3	Termodinâmica de adsorção	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56

5.1	Caracterização da biomassa	56
5.2	Planejamento composto central rotacional	57
5.2.1	Efeito da temperatura nas respostas	60
5.2.2	Efeitos da taxa de aquecimento nas respostas	62
5.2.3	Otimização da pirólise	63
5.3	Caracterização do bio-óleo	64
5.4	Caracterização do carvão ativado.....	69
5.4.1	Ponto de carga zero (pHz)	69
5.4.2	Espectrometria por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	70
5.4.3	Análise Termogravimétrica. (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	73
5.4.4	Difração de raio-X (DRX).....	74
5.4.5	Ensaio de área superficial (BET).....	75
5.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	76
5.4.7	Análise elementar (CHNS).....	78
5.5	Adsorção	79
5.5.1	Teste de Dosagem.....	79
5.5.2	Estudos cinéticos	80
5.5.3	Estudo de equilíbrio.....	83
5.5.4	Estudo termodinâmico	84
6.	CONCLUSÕES.....	86
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	88
	REFERÊNCIAS	89
	APÊNDICE A – Curvas de calibração do corante azul de metileno	103
	APÊNDICE B – Curvas de calibração de padrões de fenol	104

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), a produção brasileira de coco atingiu cerca de 2,9 milhões de toneladas por ano e uma área colhida de 186.712 hectares em 2023, sendo cerca de 74% referente à região Nordeste (SOBRAL *et al.*, 2018; LÉDO *et al.*, 2019). Além disso, Brasil, Indonésia, Filipinas, Índia, Sri Lanka e Vietnã foram os maiores produtores de coco em 2023, respondendo por cerca de 54 milhões de toneladas por ano (FAOSTAT, 2023). Como consequência, há o aumento da geração de biomassa proveniente dessa cultura, tais como: casca, inflorescência, palha e caule. Cerca de 62-65% do coco fruta é composto de materiais que podem ser considerados uma fonte de energia renovável para comunidades com restrições de combustíveis (OBENG *et al.*, 2020). Apesar disso, a maior parte desses materiais é deixada no campo ou queimada a fim de melhorar o controle de pragas e a reposição de nutrientes no solo (ANOM *et al.*, 2016).

Entretanto, preocupações ambientais estão envolvidas nessas etapas, como poluição do ar, erosão do solo e acúmulo de resíduos (SYAIRAH *et al.*, 2018). Além disso, são relatados desafios no processamento e manuseio das biomassas da cultura do coco para uso como combustível. Por exemplo, diferentes propriedades físicas e químicas para cada biomassa são encontradas devido à composição distinta de hemicelulose, celulose e lignina. Essas diferenças trazem desafios aos processos de conversão de biomassa em energia (STEFANIDIS *et al.*, 2014).

Os principais processos termoquímicos disponíveis para conversão de biomassa são liquefação, gaseificação, combustão e pirólise. O último é um dos métodos mais promissores para conversão de biomassa em subprodutos, o que inclui os sólidos, líquidos e gasosos. Além disso, a pirólise pode ser parte de uma estratégia para reduzir as emissões de gases de efeito estufa (LI *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2017). Ela pode ser classificada em pirólise lenta, a vácuo, rápida ou flash, dependendo do produto alvo, condições operacionais e outros parâmetros (RIDOUT *et al.*, 2016; AL ARNI, 2018; RUAN *et al.*, 2019).

As diferenças na estrutura, composição química e rendimento do produto obtido pela pirólise são geralmente decorrentes de: composição da biomassa; temperatura de pirólise; taxa de aquecimento; atmosfera inerte; baixas concentrações de oxigênio; tempo de residência; entre outros (GUEDES *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018; AYALA-CORTÉS *et al.*, 2019). Além disso, as interações dos parâmetros podem alterar as características do processo de pirólise e interferir na qualidade, rendimento e distribuição do produto. Por exemplo, a pirólise lenta com baixas taxas de aquecimento e longo tempo de residência tem o biocarvão como produto principal

(WANG *et al.*, 2018). Por outro lado, a pirólise rápida resulta em um maior rendimento de bio-óleo (AL ARNI, 2018).

De modo geral, o aumento da temperatura e da taxa de aquecimento proporciona maior rendimento de gás, que pode ser aplicado para produção de calor e energia ou como precursor de outros produtos químicos (ZENG *et al.*, 2017). Em temperaturas moderadas (400 – 550 °C), a maior produção de líquido é alcançada. O bio-óleo produzido tem sido estudado como biocombustível, como fonte de fenóis ou como matéria-prima para a obtenção de outros produtos químicos (GUEDES *et al.*, 2018). Enquanto isso, um rendimento maior de sólidos é geralmente obtido em temperaturas entre 500 e 800 °C de modo que o produto biocarvão pode ser usado em dispositivos de conversão de energia e como adsorvente (ZENG *et al.*, 2017; AYALA-CORTEÉS *et al.*, 2019).

Durante o processo de pirólise, a estrutura da lignina é despolimerizada em compostos fenólicos de diferentes tamanhos e funções moleculares, incluindo fenol e derivados (guaiaicóis, siringóis, alquilfenóis, catecóis e oligômeros fenólicos) (BAI e KIM, 2016). Além disso, grupos ácidos, ésteres, aldeídos e cetonas podem ser encontrados nestes compostos. Os fenóis têm uma ampla gama de aplicações nas indústrias de couro, alimentos, tintas, resinas, plásticos, farmacêutica e química (FARDHYANTI e DAMAYANTI, 2017; CHENG *et al.*, 2019). Além disso, o mercado global de fenol espera ultrapassar US\$ 24 bilhões em 2027 devido à viabilidade econômica e à crescente demanda por produtos derivados como baquelite, detergentes, medicamentos, herbicidas, náilon, policarbonatos, caprolactama, bisfenol A, resinas epóxi e resinas fenólicas (EXPERT MARKET RESEARCH, 2022).

Por esse motivo, a produção de bio-óleo a partir de biomassa de coco tem sido incentivada, uma vez que é uma excelente fonte de fenóis. Por exemplo, a área total relativa aos compostos fenólicos foi relatada entre 43,0 e 79,8% através da análise de cromatografia gasosa-espectrometria de massa (CG-EM) de bio-óleo obtido por pirólise de cascas e fibras de coco (ALMEIDA *et al.*, 2013; FARDHYANTI e DAMAYANTI, 2017; FARDHYANTI *et al.*, 2018; SCHENA *et al.*, 2019; CHOUDHURY *et al.*, 2020). No entanto, poucas pesquisas têm se voltado para a produção de bio-óleo a partir da biomassa de coco para otimização da produtividade de fenol a partir do bio-óleo.

O carvão produzido na pirólise da inflorescência do coqueiro pode ser utilizado como adsorvente para remoção de poluentes, corantes, entre outros compostos. Dessa forma, o processo como um todo se torna mais sustentável pois as biomassas provenientes da cultura do coco são utilizadas com uma finalidade mais nobre (como adsorvente). Na indústria, a adsorção é uma das principais operações unitárias empregadas para purificação, clarificação e tratamento

de efluentes. Essa operação utiliza agentes adsorventes como carvões e argilas. No entanto, essas matérias representam um custo extra para o processo. Assim, materiais adsorventes alternativos são muito estudados devido à redução de custos proporcionada e sustentabilidade (RANI *et al.*, 2017; CHONG e TAM, 2020; OLADOYE *et al.*, 2022).

Muitas vezes um material adsorvente não possui capacidade adsorptiva significativa para ser utilizado em determinado processo. Assim, pode-se recorrer a processos de ativação do adsorvente para aumentar essa capacidade. Dentre os processos de ativação mais utilizados, está a ativação química, que modifica a superfície do material, aumentando a sua área superficial e as características da superfície do material. Dentre os agentes de ativação mais utilizados, encontra-se o carbonato de potássio (K_2CO_3). Esse agente de ativação é menos corrosivo, mais seguro e mais fácil de armazenar. Além disso, há poucos estudos sobre a preparação de carvão ativado através da impregnação direta com a solução desse ativador (ZHU *et al.*, 2018).

Nesse trabalho buscou-se estudar as condições operacionais do processo de pirólise da inflorescência do coqueiro para a obtenção de fenóis e estudar a aplicação do carvão produzido e ativado quimicamente com K_2CO_3 na adsorção do corante azul de metileno. Assim, com esse trabalho, visa-se validar a utilização de uma biomassa pouco explorada como matéria-prima para produção de fenóis e para a produção de carvão ativado, contribuindo para uma menor dependência de combustíveis fósseis e com a sustentabilidade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a pirólise para o aproveitamento da inflorescência do coqueiro visando a produção de fenóis e aplicar o carvão produzido ativado quimicamente com K_2CO_3 na remoção de azul de metileno em efluentes aquosos.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar o rendimento dos produtos (biocarvão, gás e bio-óleo) e a concentração de fenol no bio-óleo obtidos por meio da pirólise da inflorescência do coqueiro;
- Avaliar os efeitos da temperatura e da taxa de aquecimento na pirólise da inflorescência do coqueiro através de um planejamento experimental composto central rotacional;
- Otimizar o rendimento em bio-óleo (fase líquida + fase aquosa) e a concentração de fenol através da metodologia de superfície de resposta e do uso da função de desejabilidade;
- Caracterizar a biomassa e o bio-óleo por análises termogravimétricas (TG / DTG) e CG-EM, respectivamente;
- Ativar quimicamente o carvão produzido com carbonato de potássio (K_2CO_3);
- Caracterizar os carvões produzidos utilizando análises termogravimétricas (TG / DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio de área superficial (BET), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ponto de carga zero (PCZ) e difração de raios-X (DRX);
- Construir curvas cinéticas e isotermas para avaliar a adsorção de azul de metileno pelo carvão da inflorescência do coqueiro ativado em batelada;
- Avaliar a termodinâmica de adsorção do carvão da inflorescência do coqueiro ativado

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esta seção aborda os fundamentos teóricos relacionados a este trabalho. Inicialmente, é feita uma revisão acerca da cultura do coco, que é uma importante fonte de biomassa para a produção de carvão. Em seguida, são explorados os processos térmicos, em especial a pirólise e os seus subprodutos. É então discutido o processo de adsorção e de ativação química para a produção e aplicação de carvão ativado, respectivamente. São discutidas as técnicas de otimização envolvendo os conceitos de função de desejabilidade e planejamento composto central rotacional. Além disso, é discutida a importância das técnicas de caracterização dos materiais adsorventes para compreensão do processo de adsorção.

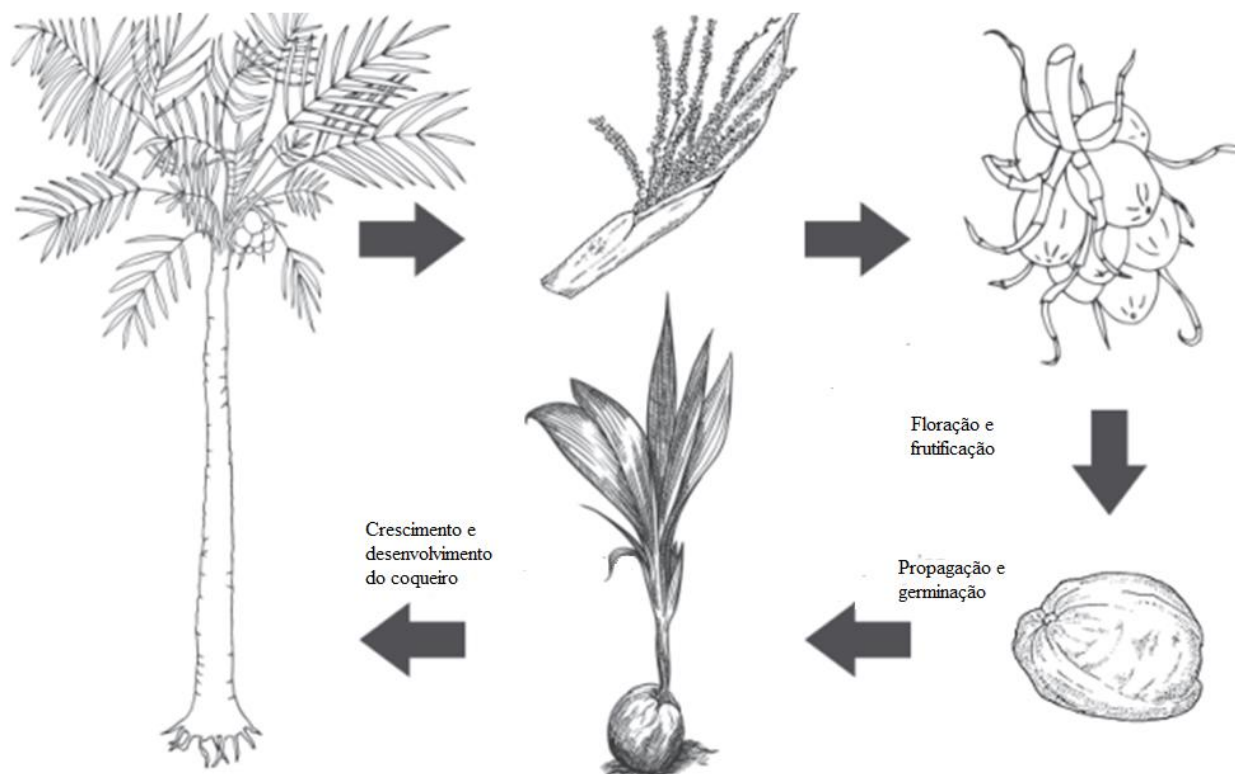
3.1 Cultura do coco

O coco (*Cocos nucifera L*) é um produto agrícola que é cultivado ao longo do ano ao contrário de outras frutas. A produção mundial de coco corresponde a quase 10 milhões de hectares em 92 países, com cerca de 75% da produção advinda de países asiáticos. Anualmente, uma grande quantidade de coco é processada para diferentes propósitos como produção de água de coco, leite de coco e óleo de coco. Tanto o cultivo como a indústria do coco descartam uma grande quantidade de biomassa (AHMAD *et al.*, 2022).

Sob condições climáticas, pluviométricas e ambientais adequadas, cocos podem germinar, tornar-se coqueiros e começar a produzir frutos após três anos. Os coqueiros podem ser classificados de acordo com o tamanho da palma como altos e anões. São plantas monóicas, ou seja, possuem flores masculinas e femininas na mesma inflorescência (espádice) que se desenvolve dentro de uma espata. Dependendo da variedade dos coqueiros, as flores masculinas e femininas se desenvolvem no mesmo ou em momentos diferentes. Em condições favoráveis, os coqueiros altos começam a florescer após plantio em cinco anos (três anos para anão), enquanto que a fruta amadurece totalmente após 11-12 meses. Normalmente, apenas 30-40% dos frutos são carregados até o fim, enquanto a maioria são abortados dentro de três meses após a polinização. A palma produz 12-15 inflorescências (espádices) a cada ano em intervalos bastante regulares. Isso significa que, a cada mês, um novo cacho de cocos é formado. Eles continuam a crescer no coqueiro até que estejam prontos para colheita ou queda da árvore para propagação e germinação. Assim, uma grande quantidade dessas biomassas é gerada na cultura de coco (CHAN *et al.*, 2016).

As características agrônômicas da produção de coco podem ser mapeadas a partir do ciclo de vida de um coco. Na Figura 1, encontra-se um resumo do ciclo de vida do coco.

Figura 1 - Ciclo de vida de um coco



Fonte: Adaptado de Chan *et al.* (2016)

3.1.1 Biomassa

Na região Nordeste do Brasil, a cultura do coco abrangeu uma área de 152.800 hectares em 2021, resultando em uma produção anual de resíduos estimada em 1.064.55 toneladas, incluindo cascas, folhas e inflorescências. A inflorescência do coqueiro é do tipo paniculado e axilar, composta por espigas, flores e pedúnculos. A presença de flores femininas e masculinas varia entre as espigas, sendo que a primeira inflorescência pode conter apenas flores masculinas. A quantidade de flores femininas é afetada pelo estado nutricional e hídrico da planta, podendo não se desenvolver em condições de deficiência prolongada de água ou desnutrição. A polinização cruzada ocorre em coqueiros gigantes, onde as flores masculinas liberam pólen antes que as flores femininas estejam receptivas, enquanto em coqueiros anões, ocorre principalmente a autofecundação, com as flores masculinas e femininas amadurecendo quase simultaneamente. A taxa de autofecundação varia entre as variedades de coqueiro anão (SIDRA, 2023).

Atualmente, há uma crescente quantidade de iniciativas focadas em questões ambientais destacando a importância do aproveitamento de biomassas. A sustentabilidade é cada vez mais

reconhecida como um objetivo que busca equilibrar o desenvolvimento econômico e a preservação do meio ambiente. A prática agregação de valor de biomassa contribui para a economia de recursos naturais, a redução da poluição ambiental, a geração de oportunidades de emprego e a diminuição do descarte inadequado de materiais (YANG *et al.*, 2023).

No Brasil, aproximadamente 7 milhões de toneladas de coco são descartadas anualmente, apesar das diversas possibilidades de aproveitamento desse recurso. O resíduo do coco costuma ser jogado no lixo comum após o consumo, sendo amplamente considerado um problema ambiental, mesmo havendo outras formas de utilização. Atualmente, a maioria das cascas, folhas e cachos de coco são queimados ou descartados como lixo em propriedades rurais produtoras de coco, ruas de grandes cidades e aterros sanitários (CLASEN *et al.*, 2022).

Quando queimados, esses resíduos produzem substâncias poluentes que impactam o meio ambiente tais como gases que causam o efeito estufa e, quando descartados inadequadamente, podem tornar locais propícios para a proliferação de animais peçonhentos e insetos transmissores de doenças, representando um risco para a saúde da população e tornando-se agentes poluentes. Além disso, o descarte inadequado de coco sobrecarrega os aterros sanitários (OBENG *et al.*, 2020).

As biomassas da cultura e indústria do coco podem ser utilizadas para diferentes propósitos. A casca pode ser usada na produção de carvão ativado e queima para obtenção de energia. O mesocarpo pode ser utilizado para fazer cordas e colchões. A inflorescência pode ser deixada no campo para servir como adubo. Devido à sua composição e estrutura, esses materiais são versáteis para obtenção de outros produtos a partir deles (CHAN *et al.*, 2016).

Esses resíduos são formados majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina. A hemicelulose é um heteropolissacarídeo amorfo composto por vários carboidratos diferentes como xilose, manose e glicose. Em contraste, a celulose é um homopolímero de cadeia longa linear contendo ligações glicosídicas β (1 $\rightarrow$ 4) (glicose ou pentose) (GUPTA *et al.*, 2019; THAKUR *et al.*, 2019). Esses dois componentes combinados à lignina compõem mais de 90% da biomassa lignocelulósica. Por sua vez, a lignina é uma matriz intrincada de álcoois aromáticos (KARAK, 2016; WILLIAMS *et al.*, 2017).

Teores semelhantes desses três compostos são comumente encontrados em diferentes partes do coco. Por exemplo, níveis de lignina, celulose e hemicelulose de 40,10%, 24,70% e 12,26% foram encontrados por Cabral *et al.* (2016) no mesocarpo do coco. Enquanto isso, conteúdos de 33,70%, 25,14% e 20,9% foram relatados por Avelino *et al.* (2018) para endocarpo de coco. Como resultado, alto teor de lignina é geralmente identificado na biomassa do coco. Assim, essas biomassas provenientes da cultura do coco são interessantes matérias-

primas de baixo custo para a produção de biocarvão e biocombustível por meio de processos térmicos.

3.1.2 Produtos derivados da biomassa

Vários são os materiais que podem ser utilizados na produção de carvão ativado, no entanto o uso de biomassa é normalmente favorecido por questões econômicas e ambientais. São várias as biomassas advindas dos coqueiros (tronco, palhas, cascas, exocarpo, inflorescência, espatas, etc.). Muitas vezes essas biomassas não têm uma utilização nobre, sendo vendidas a baixo custo ou deixadas no campo como adubo (AZETA *et al.*, 2021).

Uma vez que o biocarvão é um dos produtos obtidos através da pirólise das biomassas do coco, é interessante pensar na utilização dessas biomassas para a produção de carvão ativado, que pode ser utilizado para diversos fins, como para o tratamento de efluentes, por exemplo. Muitas vezes as empresas compram o material adsorvente já ativado para ser utilizado no processo de refino de óleos, tratamento de águas e tratamento de efluentes. No entanto, principalmente no caso das indústrias que lidam diretamente com uma grande quantidade de biomassa, pode-se pensar em uma unidade para a produção do próprio carvão ativado. Esse carvão pode ser obtido através do processamento térmico dessa biomassa (SITORUS *et al.*, 2020).

3.2 Processos térmicos

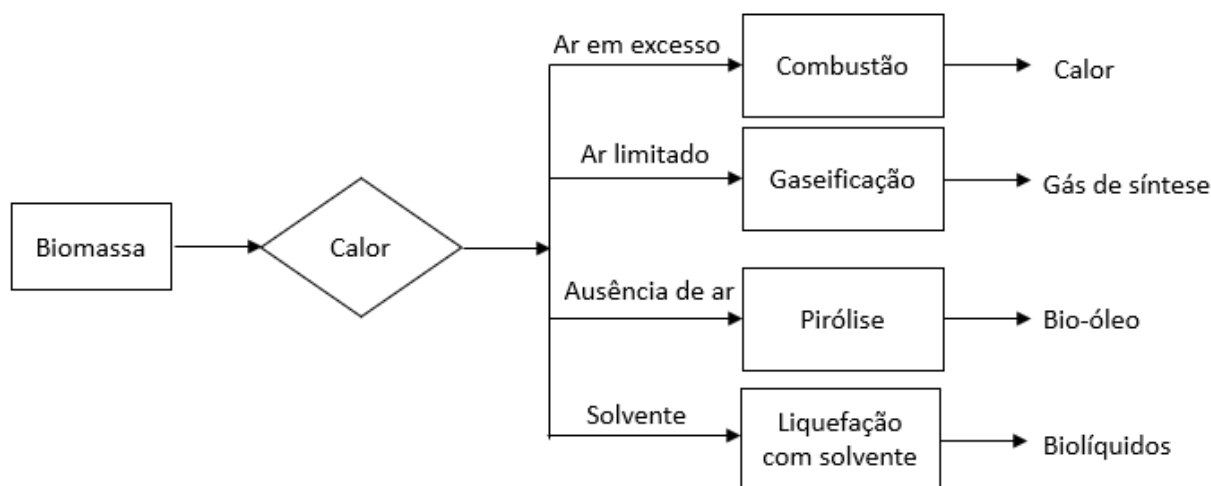
A conversão térmica consiste no aquecimento de biomassa para a produção de energias tais como calor ou carregadores de energia tais como gás de síntese, combustíveis líquidos ou sólidos carbonáceos similares ao carvão. Tecnologias de conversão termoquímica podem utilizar todos os três componentes poliméricos de uma biomassa e podem oferecer projetos mais compactos se eles forem otimizados para a produção de biocombustíveis. A conversão termoquímica mais conhecida é a combustão (STEFANDIS *et al.*, 2014; BAI e KIM, 2016; GUEDES *et al.*, 2018).

3.2.1 Conceitos

Os principais processos sequenciais envolvidos na conversão termoquímica são: (1) pirólise, o aquecimento na ausência de oxigênio; (2) gaseificação, aquecimento sob condições parciais de oxigênio; e (3) combustão, o aquecimento em um ambiente com excesso de oxigênio. Se o aquecimento é conduzido em um ambiente com solvente é chamado de (4)

liquefação com solvente ou liquefação hidrotérmica se o solvente em questão é a água. Na Figura 2, encontra-se um esquema dos principais processos de conversão térmica (BOATENG, 2020).

Figura 2 - Conversão termoquímica e produtos



Fonte: adaptado de BOATENG (2020)

Entre as várias rotas termoquímicas, a pirólise tem o potencial de oferecer projetos mais compactos e facilmente adaptáveis em áreas rurais. A pirólise tem ainda o potencial de lidar com uma grande variedade de resíduos agrícolas, resíduos de safra, colheitas de energia, lixo, estrume, plásticos agrícolas e pode convertê-los em combustível líquido, reagentes químicos e valiosos coprodutos através do aprimoramento da fase condensada (LI *et al.*, 2023).

3.2.2 Pirólise

A tecnologia de pirólise para produção de combustíveis é um processo de conversão térmica no qual o oxigênio é completamente retirado e os voláteis não são queimados, craqueados nem gaseificados, mas ao invés disso são transformados em fumaça liquefeita ou óleo pirolítico, que é também chamado de bio-óleo (BOATENG, 2020).

Feitos da forma apropriada, a pirólise pode ser direcionada para a produção de hidrocarbonetos líquidos intermediários, isto é, combustíveis que podem entrar em uma refinaria, por exemplo, sem as despesas que seriam necessárias de criar a infraestrutura de uma nova refinaria. O bio-óleo produzido em grandes quantidades pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de combustíveis (KHUENKAO e TIPPAYAWONG, 2020).

A pirólise se difere da gaseificação e combustão pela falta de oxigênio. Ela é conduzida em um intervalo de temperatura de 300 °C a 650 °C comparada com o intervalo de temperatura de 800 °C a 1000 °C para gaseificação e ainda maiores para combustão (AZETA *et al.*, 2021).

A pirólise vem sendo muito utilizada para converter a biomassa proveniente da indústria do coco em outros produtos. Tsai *et al.* (2007), Almeida *et al.* (2013) e Siengchum *et al.* (2013) realizaram experimentos de pirólise rápida em cascas de coco de diferentes espécies, onde efeitos da temperatura (400–800 °C), taxa de aquecimento (75–500 °C·min⁻¹), tempo de residência (1–20 min) e outros parâmetros foram avaliados na produção de bio-óleo. Enquanto isso, Sundaram e Natarajan (2009), Gao *et al.* (2016) e Choudhury *et al.* (2020) relataram resultados de pirólise lenta da casca de coco, onde os efeitos da temperatura (200–800 °C), taxa de aquecimento (2,5–60 °C·min⁻¹) e outros parâmetros foram avaliados no rendimento do bio-óleo. Valores máximos de rendimentos de bio-óleo (fase aquosa + fase oleosa) de 45,0%, 75,4% e 29,02% foram obtidos em condições ótimas por estes últimos autores, respectivamente.

3.2.3 Biocarvão

O biocarvão ou *biochar* é o produto sólido obtido através da pirólise da biomassa. Esse material pode tanto ser utilizado como combustível sólido como também ser utilizado como adsorvente. Para a sua utilização como adsorvente, esse material passa normalmente por um processo de ativação que pode ser física ou química. No processo industrial de tratamento de água e efluentes é muitas vezes utilizada a ativação química com ácidos e bases. Outros compostos também podem ser utilizados na ativação tais como carbonato de potássio (K₂CO₃) e cloreto de zinco (ZnCl₂) (PATRÍCIO *et al.*, 2014).

Fibras de coco são produzidas em grande quantidade em países tropicais e precisam ter um destino apropriado. Os métodos termoquímicos são a principal rota para a conversão de biomassa em carvão e para analisar a eficiência de processos de conversão de biomassa em combustíveis, é importante entender as características físico-químicas da biomassa (AHMAD *et al.*, 2022).

Devido a grande quantidade gerada, tem se estudado o uso das biomassas como uma fonte de energia. O carvão é um combustível denso em energia que tem a vantagem sobre as biomassas sem processamento, pois reduz a emissão de gases do efeito estufa na atmosfera. O progresso da mudança climática e crescimento econômico pode ser alcançado por uma economia utilizando menos carbono. Sabe-se que as fibras de coco contêm um alto conteúdo de lignina, isso faz delas uma biomassa alternativa promissora viável para a produção de carvão e de diferentes matérias-primas na indústria química (AZETA *et al.*, 2021).

As fibras de coco podem ser transformadas em carvão, que pode ser utilizado em várias aplicações. O uso de fibras de coco possui diversas vantagens pois não produz nenhuma contribuição para a atmosfera quando carbonizada apropriadamente, está disponível durante todo o ano, o seu uso diminui a dependência de combustíveis não-renováveis, minimiza a questão de resíduos e aumenta o fornecimento de energia. As técnicas que usam e convertem biomassa reduzem a quantidade de rejeitos e geram lucro. Por essas razões, a pirólise de fibras de coco é uma alternativa interessante para produção de carvão (AHMAD *et al.*, 2022).

O carvão é usado em produtos farmacêuticos, cosméticos, alimentação animal e fonte de energia. Além disso, ele pode ser ativado e usado no tratamento de água, de efluentes, filtração e purificação de óleos. O bio-óleo pode ser utilizado como combustível, pois é rico em compostos químicos para a indústria, enquanto que o biogás é utilizado como combustível para caldeiras, combustores e reatores. No processamento térmico pirolítico da biomassa, o calor estimula a oxidação de moléculas orgânicas complexas a se quebrarem em carbono ou carvão. No entanto, a natureza da biomassa e as condições de processo (temperatura, tempo de residência, tamanho de partícula e taxa de aquecimento) afetam o processo de pirólise e a composição do carvão. Assim, para se ter uma maneira sistemática de converter a biomassa em carvão, é essencial entender o comportamento físico-químico da mesma para obter um melhor carvão, projetar e otimizar o reator pirolítico (WANG e SARKAR, 2018; SILVA *et al.*, 2019; DAI *et al.*, 2020).

Normalmente o carvão de outras biomassas é usado para aquecimento e geração de energia, mas o carvão de casca de coco é potencialmente usado como combustível ou como matéria-prima para produtos químicos devido ao seu alto teor de carbono. Esse carvão, principalmente após um processo de ativação, é considerado como sendo muito efetivo na remoção de impurezas. Para consolidar o potencial da biomassa para aplicações industriais tal como produção de carvão, análises físico-químicas da biomassa são necessárias para se prever os melhores métodos de produção de carvão (AHMAD *et al.*, 2022).

É importante saber as quantidades de elementos orgânicos e inorgânicos na biomassa que podem ser liberados durante os processos termoquímico. Isso ajuda na modelagem, análises e projeto de sistemas de conversão de energia. Além disso, algumas análises são necessárias para se caracterizar os carvões produzidos através dessas biomassas. Dentre elas estão: análise termogravimétrica que é usada para entender o comportamento termoquímico de uma dada biomassa, o MEV que determina as propriedades morfológicas, a difração de raios-X (DRX) que apresentam a cristalinidade da biomassa, a análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) que determina a existência de grupos funcionais e moléculas e

a análise de BET que fornece a área superficial, o tamanho e a distribuição dos poros (NASCIMENTO, *et al.*, 2014; TIEN, 2019).

3.2.4 Bio-óleo

Além do carvão, tem-se também na pirólise a produção de bio-óleo. Esse material é rico em fenóis, que podem ser utilizados para produção de combustíveis e matéria-prima na indústria. Os fenóis do bio-óleo têm um alto potencial para substituir os compostos fenólicos obtidos da indústria do petróleo e podem ser usados na produção de adesivos, desinfetantes, resinas etc. Formas de se otimizar essa produção são sempre bem-vindas, uma vez que a produção de fenóis em larga-escala ainda apresenta muitos desafios. Após a produção, a separação do fenol do bio-óleo pode ser realizada usando tecnologias comuns, como extração líquido-líquido, destilação e cromatografia líquida (GAO *et al.*, 2016; FARDHYANTI *et al.*, 2018; GUEDES *et al.*, 2018).

O bio-óleo é favorecido normalmente na pirólise rápida. No entanto, ele também pode ser produzido utilizando-se a pirólise lenta. Utilizando-se a pirólise lenta, observa-se menores emissões de fumaça para a atmosfera e maiores quantidades de biocarvão, agregando valor à carbonização. Assim, durante a produção de bio-óleo através da pirólise lenta, pode-se pensar tanto na produção de bio-óleo, como na produção de biocarvão (GUEDES *et al.*, 2018).

3.3 Adsorção

Durante tratamento de águas e efluentes um dos processos mais comuns é o processo de adsorção. Nesse processo, são removidos compostos que dão cor e são muitas vezes tóxicos. Essa remoção faz com que o efluente fique mais claro e limpo. O processo de adsorção em batelada com carvão ativado é um dos mais comuns nas indústrias. O carvão ativado é normalmente dosado em uma proporção conhecida e fica adsorvendo durante um determinado tempo impurezas e compostos que dão coloração ao efluentes ou água. O processo em batelada é normalmente utilizado principalmente em indústrias de pequeno e médio porte, pois é mais fácil de ser conduzido (AL-TOHAMY *et al.*, 2022).

A eficiência de um adsorvente é influenciada pelas seguintes características: capacidade de adsorção, propriedades ácidas, propriedades catalíticas, capacidade de troca iônica e distribuição de tamanho de partícula. Normalmente, esses adsorventes fazem muito mais do que simplesmente remover a cor. As indústrias podem otimizar um determinado adsorvente

para um determinado tipo de efluente. Um adsorvente pode ser particularmente adequado para um tipo de efluente, mas não necessariamente eficaz para outro (RÁPÓ e TONK, 2021).

As biomassas de coco são muito abundantes na cultura e indústria de processamento de coco. Essas biomassas são por muitas vezes usada como combustível em caldeiras ou revendida para a produção de artesanato. No entanto, essa biomassa tem um grande potencial para ser utilizada na produção de carvão ativado. Vários autores têm estudado a produção de carvão ativado a partir das cascas de coco (ALI *et al.*, 2017; SYAIRAH *et al.*, 2018; DAI *et al.*, 2020; SARKAR e WANG, 2020). Outras biomassas da própria cultura do coco não são tão exploradas, como é o caso da inflorescência do coqueiro. Na Tabela 1, encontram-se alguns estudos recentes utilizando a biomassas provenientes do coqueiro para a fabricação de carvão ativado e o seu uso como adsorvente para a remoção de azul de metileno.

Tabela 1 - Aplicações do carvão ativado proveniente de partes de coqueiros para remoção de azul de metileno

Biomassa	Capacidade adsortiva máxima (mg/g)	Área superficial	Autor
Carvão da casca de coco ativado com KOH	184 mg·g ⁻¹	301 m ² ·g ⁻¹	Obayomi <i>et al.</i> (2023)
Carvão de casca de coco ativado com vapor e tratado a 350 °C	160,36 mg·g ⁻¹	688 m ² ·g ⁻¹	Kurnia <i>et al.</i> (2023)
Carvão de casca de coco ativado com ácido ortofosfórico	217,35 mg·g ⁻¹	542,06 m ² ·g ⁻¹	Kamdod; Kumar (2022)
Carvão de casca de coco ativado com ZnCl ₂	156,25 mg·g ⁻¹	935,46 m ² ·g ⁻¹	Yagmur e Kaya (2021)
Carvão da fibra do coco ativada com NaOH	200 mg/g	876,14 m ² ·g ⁻¹	Islam <i>et al.</i> (2017)

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Industrialmente, o carvão com ativação química é um dos mais utilizados, sendo aplicado, por exemplo, na remoção de corantes e metais (LIU *et al.*, 2019; OGinni *et al.*, 2019). Características desse carvão como granulometria e método de ativação são importantes para o seu uso (TEIXEIRA, 2020; NARITA, 2021).

A adsorção é uma operação de transferência de massa que está relacionada à habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Ela é uma operação unitária alternativa para remover substâncias, especialmente em pequenas quantidades, que não são removidas efetivamente por outros processos de separação. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

No processo de separação por adsorção estão elencados três mecanismos distintos, sendo eles: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. No mecanismo estérico, os poros do material adsorvente têm dimensões características de modo que limita a entrada de determinadas moléculas, excluindo as demais moléculas. Para os mecanismos de equilíbrio tem-se a capacidade do material sólido para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que assim são adsorvidos preferencialmente a outros compostos. Já os mecanismos cinéticos estão baseados nas diferentes difusividades das variadas e diversificadas espécies nos poros adsorventes em sua superfície (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção pode ser classificada com relação a sua intensidade, pois depende da natureza das forças envolvidas. São elas: a quimissorção ou adsorção química e a fisissorção ou adsorção física. A adsorção física ocorre por meio de uma interação que é relativamente fraca do adsorvato na superfície do material adsorvente, que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Por outro lado, a adsorção química atua com o compartilhamento ou troca de elétrons entre as moléculas do adsorvato e as moléculas do adsorvente, por consequência resulta em uma reação química. Os conceitos de quimissorção e fisissorção são distintos, entretanto os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes (ZHANG *et al.*, 2023).

3.3.1 Adsorventes

Os adsorventes são amplamente divididos em três classes: (1) adsorventes sintéticos: vários materiais porosos são sintetizados em laboratório usando diferentes processos, que têm altas capacidades de adsorção. A desvantagem é que esse processo de fabricação é comparativamente caro; (2) adsorventes naturais: materiais naturais como raiz de planta, folha e resíduos agrícolas são secos, triturados, peneirados e utilizados como adsorvente para tratamento de águas residuais sintéticas. Este processo é barato, mas a capacidade de adsorção é comparativamente baixa; (3) adsorvente semissintético: os materiais naturais são submetidos a produtos químicos, bem como ativação física para desenvolver superfície altamente porosa, possuindo uma alta eficiência no processo adsorptivo (PATEL, 2019).

O consumo de material adsorvente pode ser reduzido, aumentando a eficiência do próprio processo de adsorção. Hoje em dia, o processo mais comumente utilizado ainda é o processo de estágio único, com apenas um tanque de adsorção e um filtro em funcionamento. Em tal processo, a capacidade de adsorção do carvão ativado é muitas vezes subutilizada ou o processo é conduzido em tempos muito maiores devido à falta de conhecimento sobre o processo (GEED *et al.*, 2019).

Com a crescente disponibilidade de diferentes tipos de adsorventes hoje em dia e o interesse mais recente em biotecnologia e tecnologia verde, tem havido uma grande expansão nas aplicações de adsorção em muitas áreas. A seguir tem-se uma lista parcial de aplicações da adsorção para efluentes líquidos (TIEN, 2019):

Para adsorção em fase líquida

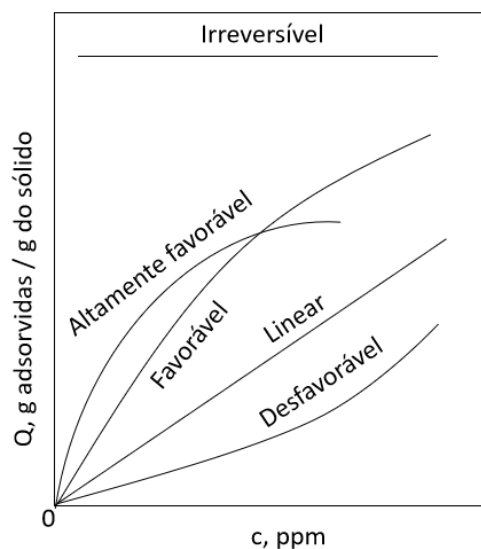
- Remoção de corantes
- Descoloração, secagem ou degomagem de produtos petrolíferos
- Remoção de espécies orgânicas dissolvidas de fontes de água
- Remoção de odores, sabores e cores de fontes de água
- Descoloração de xarope de açúcar bruto e óleos vegetais
- Recuperação e concentração de proteínas, produtos farmacêuticos e biocompostos de suspensões diluídas

As melhores temperaturas para adsorção devem ser escolhidas, assim como a duração do contato pois o excesso de cada um desses fatores traz efeitos colaterais ao processo. Uma adsorção efetiva requer uma alta área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) de um adsorvente muito poroso. A natureza do processo deve permitir aceitavelmente ligações firmes, químicas ou físicas entre o adsorvente e o adsorbato (TIEN, 2019).

Matematicamente, os processos de adsorção seguem isoterma de adsorção, que são as relações de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração das partículas de adsorvente em uma dada temperatura. Para o caso envolvendo líquidos, a concentração é normalmente expressa em unidades de massa tal como partes por milhão (ppm). A concentração de adsorbato no sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa original do adsorvente. Normalmente essa concentração é avaliada indiretamente através da sua absorbância em um espectrofotômetro. Quanto maior a leitura do espectro, maior a concentração dos compostos que dão cor ao material em estudo (NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

A Figura 3 apresenta graficamente algumas formas típicas das isotermas. Isotermas lineares indicam que a quantidade de adsorvente é proporcional a concentração no fluido. Um processo favorável é atingido quando as isotermas são convexas para cima por causa da carga relativamente alta de sólidos que pode obtida em pequenas concentrações no fluido. A isoterma para um processo favorável é a isoterma de Langmuir (SMITH *et al.*, 1993).

Figura 3 - Isotermas de adsorção



Fonte: adaptado de SMITH *et al.* (1993)

Experimentos em batelada são normalmente realizados para mensurar a efetividade da adsorção na remoção de adsorbatos específicos assim como determinar a capacidade máxima de adsorção. A adsorção em carvão ativado tem sido um ótimo tratamento para efluentes comparada a outras técnicas de separação, tais como floculação, coagulação, precipitação e ozonização pois estes processos possuem limitações inerentes tais como alto custo, formação de subprodutos perigosos e alto gasto de energia. No entanto, carvões ativados comerciais ainda são considerados caros. Em consequência disso, tem acontecido um grande interesse na produção de carvão ativado de materiais renováveis e de materiais baratos que são normalmente resíduos industriais e agrícolas (AHMAD e HAMEED, 2010).

A separação por adsorção é efetuada pelo contato das soluções a serem tratadas com adsorventes. Existem inúmeras maneiras de provocar o contato fluido-sólido. Uma breve descrição é fornecida a seguir (TIEN, 2019):

a. Adsorção em tanques agitados. A adsorção em batelada em tanque agitado representa talvez a maneira mais simples de fazer contato fluido-adsorvente. Uma quantidade fixa de adsorvente de um estado conhecido é adicionada a um volume de solução de uma concentração de soluto conhecida em um vaso fechado. A agitação é fornecida por agitadores rotativos, a fim de garantir que as partículas do adsorvente estejam totalmente suspensas e a concentração de adsorbato seja mantida uniforme em toda a solução. Embora a operação em batelada não seja adequada para o tratamento de grandes volumes de solução, em geral, os dados de teste de adsorção em batelada são frequentemente utilizados na caracterização de novos adsorventes para aplicações.

b. Adsorção em tanques de fluxo contínuo. Este tipo de operação é frequentemente usado no tratamento de águas residuais. Adsorventes em pó, como carvão ativado, são adicionados diretamente a uma etapa particular de um processo de tratamento (biológico ou físico-químico) com o objetivo de remover uma espécie particular de contaminante.

c. Adsorção em leito fixo. A adsorção em leito fixo consiste na passagem de uma solução por uma coluna cheia de adsorvente e é comumente aplicada para eliminar traços de contaminantes de uma solução líquida ou vapores tóxicos e voláteis de fluxos de gás. A adsorção em leito fixo começa com um adsorvente novo ou regenerado recentemente, os adsorventes em operações de leito fixo tornam-se cada vez mais saturados com o adsorbato a um ponto em que a reativação (dessorção) se torne necessária, e a operação cessa. No entanto, empregando várias colunas idênticas e organizando a sequência de adsorção-reativação de maneira adequada, uma operação contínua pode ser estabelecida.

d. Adsorção em leito móvel. Em contraste com a adsorção em leito fixo, a adsorção em leito móvel é realizada com as fases sólida (adsorvente) e fluida em movimento. Os movimentos de ambas as fases podem ser paralelas, contracorrente ou perpendiculares (fluxo cruzado), apesar do padrão de contracorrente ser usado na prática.

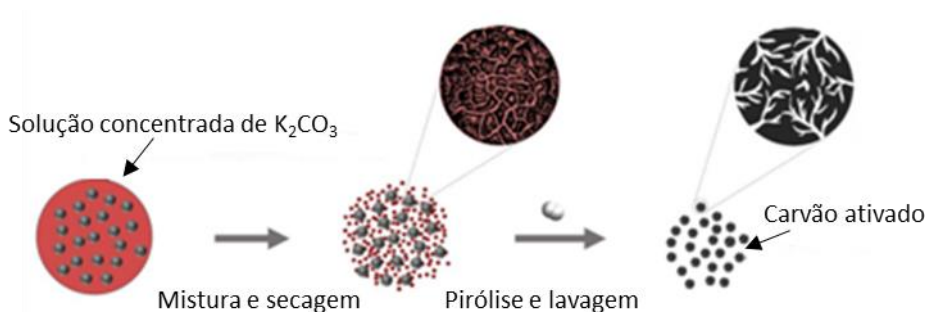
3.3.2 Ativação química

O uso do biocarvão como adsorvente depende muito das características de sua superfície. Para melhorar essas características utiliza-se do processo de ativação. Esse processo tem ganhado destaque nos últimos anos pois resulta em estruturas porosas, com alta área superficial e com um amplo espectro de grupos funcionais na superfície. Existem dois principais métodos de ativação: o físico e o químico. A ativação química pode ser realizada tanto de forma simultânea (em uma etapa) como de forma separada (em duas etapas). O processo em uma etapa é o mais comum, onde o material é misturado a um agente diretamente e a mistura é pirolisada. No processo em duas etapas, existe o processo de pré-carbonização (por exemplo, pirólise ou hidrólise) e subsequente ativação química (ZHU *et al.*, 2018).

Os carvões ativados produzidos em duas etapas costumam ter uma maior área superficial e uma maior capacidade de adsorção comparados ao processo em uma etapa. Vários compostos químicos tem sido utilizados como ativadores químicos, entre eles: K_2CO_3 , $ZnCl_2$, KOH , $NaOH$, H_3PO_4 e $NH_3 \cdot H_2O$. O K_2CO_3 se destaca por ser mais seguro, menos corrosivo, mais fácil de se armazenar e menos prejudicial ao meio ambiente. Assim, o mesmo vem sendo utilizado em múltiplas aplicações tais como remoção de pesticidas e de corantes em efluentes

(TRAN *et al.*, 2017; ZAHARI *et al.*, 2022). Na Figura 4, pode-se observar um esquema do processo de ativação química com carbonato de potássio.

Figura 4 - Ativação química com carbonato de potássio



Fonte: adaptado de Wang *et al.* (2018)

3.3.3 Modelagem

Vários parâmetros são importantes no processo adsorptivo. Dentre eles, estão: concentração inicial do adsorbato, pH do adsorbato, tamanho de partícula do adsorvente e temperatura do sistema. Todos esses parâmetros são importantes para avaliar a eficiência do adsorvente em um processo de tratamento de efluentes em escala piloto e industrial. O processo de adsorção pode acontecer de diferentes formas, tais como: batelada, leito móvel contínuo, leito fixo contínuo (*upflow* ou *downflow*), leito fluidizado contínuo e leito pulsado. Cada método tem méritos e deméritos (AHMAD e HAMEED, 2010).

Para entender melhor o processo de adsorção é importante a construção de curvas cinéticas e isotermas. Ao se falar em cinética de adsorção, refere-se a uma análise da velocidade de remoção de um determinado adsorbato. Este tipo de estudo é conduzido para ajudar a compreender o mecanismo de adsorção em questão e avaliar o impacto do tempo de contato. Isso permite que possamos modelar e projetar sistemas de adsorção em escala maior, sejam eles em batelada ou em leito fixo. Na literatura já existem diversos modelos que podem ser utilizados no entendimento desse processo. Dentre os mais utilizados para a compreensão da cinética de adsorção estão os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (TIEN, 2019).

A Equação 1 apresenta a forma integral para o modelo de pseudoprimeira ordem, a qual considera que a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao número de sítios desocupados.

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

Onde k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e no tempo t (min), respectivamente.

Por outro lado, o modelo de adsorção de pseudossegunda ordem considera a quantidade de adsorvato presente na superfície do adsorvente e em equilíbrio. A taxa de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios ativos na superfície do adsorvente, e esse modelo descreve ligações químicas que envolvem troca ou doação de elétrons entre o adsorbato e adsorvente. Nesse tipo de adsorção, ocorrem trocas especificamente nos centros ativos, formando inicialmente uma única camada, podendo ocorrer posteriormente a formação de outras camadas por fisiossorção (AGBOVI e WILSON, 2021). A Equação 2 descreve o modelo cinético de pseudossegunda ordem.

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

Onde q_e é a quantidade de material adsorvido no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e k_2 é a constante de equilíbrio de pseudossegunda ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Além das equações cinéticas, há também as equações de isotermas para os estudos de equilíbrio, onde tem-se como principais modelos os de Langmuir, Freundlich e SIPS. Uma das equações mais amplamente utilizadas para representar processos de adsorção é a equação modelo de Langmuir. Este modelo é baseado nas seguintes hipóteses: existência de um número definido de sítios de adsorção, os sítios possuem energia equivalente, as moléculas adsorvidas não interagem entre si, a adsorção ocorre em uma monocamada, cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida, a superfície do adsorvente é completamente homogênea e que um número limitado de sítios de adsorção é ocupado pelo soluto (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A Equação da isoterma de Langmuir encontra-se na Equação 3.

$$q_e = \frac{(q_{\max} k_l c_e)}{(1 + k_l c_e)} \quad (3)$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama do adsorvente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) no equilíbrio; $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção do material ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); c_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); k_l é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

O modelo da isoterma de Langmuir pode ser caracterizado pelo fator de separação, também conhecido como fator de equilíbrio (R_L), que pode ser usado para determinar se a

adsorção é favorável ou desfavorável e também pode prever a forma da isoterma de adsorção. O valor do fator R_L pode ser calculado utilizando a Equação 4 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

Quando o fator de separação ou equilíbrio (R_L) está entre 0 e 1, isso indica que a adsorção é favorável, pois o adsorvato tem maior afinidade pelo adsorvente. Por outro lado, valores de R_L maiores que 1 indicam que o adsorvato tem maior afinidade com a fase líquida do que com a fase sólida, o que caracteriza uma adsorção desfavorável. Os valores de R_L estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores do R_L para o comportamento das isotermas

Fator de Separação (R_L)	Tipos de Isotermas
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Haq *et al.* (2022)

A isoterma de Freundlich postula que a adsorção acontece em uma superfície heterogênea, seguindo um mecanismo de adsorção em multicamadas, com distribuição não uniforme de calor. Nesse modelo, a quantidade adsorvida aumenta à medida que a concentração inicial do adsorvato aumenta, e pode ser expressa pela Equação 5 (KALAM *et al.*, 2021).

$$q_e = k_f C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (5)$$

Onde k_f é a constante da isoterma de Freundlich ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})^{1/n}$, C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $1/n$ é o fator de heterogeneidade e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

As constantes de Freundlich k_f e $1/n$ são propriedades intrínsecas do sistema, que indicam a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente. Valores de n entre 1 e 10 sugerem que a adsorção é um processo favorável (KALAM *et al.*, 2021).

O modelo de Sips é uma combinação dos comportamentos dos modelos de Langmuir e Freundlich, que incorpora um terceiro parâmetro em uma equação empírica. A constante exponencial de Sips, representada por m_s , varia entre zero e um. Quando a concentração de adsorvato retido no sólido é baixa, o modelo de Sips assemelha-se ao modelo de Freundlich, enquanto que, em altas quantidades adsorvidas, o modelo comporta-se como o de Langmuir. A equação que representa o modelo de Sips é a Equação 6 (SARUCHI e KUMA, 2019).

$$q_e = \frac{(q_{ms}k_s c_e^{ms})}{(1+k_s c_e^{ms})} \quad (6)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorvato retida no adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_e é a concentração atingida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_{ms} é a capacidade máxima teórica de adsorção de Sips ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_s é a constante de equilíbrio de Sips ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e ms é a constante exponencial de Sips

3.3.4 Termodinâmica de adsorção

Uma forma de avaliar a adsorção em um processo é através da equação da energia livre de Gibbs. Essa equação é uma formulação essencial que descreve a afinidade entre um adsorvato e um adsorvente. Ela é fundamentada no conceito termodinâmico de energia livre, que avalia a variação de energia de um sistema durante uma transformação. Essa equação considera importantes elementos, como a temperatura, a pressão e a concentração do adsorvato, e fornece uma medida da espontaneidade e da viabilidade da adsorção (BERNAL *et al.*, 2020).

A equação de Gibbs para a adsorção é comumente representada pela Equação 7. onde ΔG representa a variação da energia livre de Gibbs, ΔH é a variação da entalpia, T é a temperatura absoluta e ΔS é a variação da entropia. A variação da entalpia (ΔH) reflete as alterações na energia de ligação entre o adsorvato e o adsorvente, enquanto a variação da entropia (ΔS) considera a desordem ou o grau de liberdade das moléculas envolvidas no processo de adsorção. A equação de Gibbs possibilita a avaliação da espontaneidade da adsorção, sendo um processo espontâneo quando $\Delta G < 0$ e não espontâneo quando $\Delta G > 0$. Além disso, fornece informações valiosas sobre as condições termodinâmicas que favorecem ou inibem a adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

Uma outra equação importante para o entendimento do equilíbrio no processo de adsorção é a equação de Van't Hoff. Ela desempenha um papel essencial na compreensão do comportamento das reações químicas em diferentes temperaturas. Essa equação estabelece uma relação entre a variação da constante de equilíbrio de uma reação química e a temperatura absoluta. Ela pode ser escrita sob como na Equação 8 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\ln(K_e) = -\frac{\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (8)$$

onde K_e é a constante de equilíbrio, ΔH° é a variação da entalpia padrão da reação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R é a constante dos gases ideais ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), ΔS° é a variação da entropia padrão da reação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta em Kelvin. Com essa equação, pode-se observar como a constante de equilíbrio varia com a temperatura, fornecendo informações valiosas sobre a direção e a extensão de uma reação química em diferentes condições térmicas.

Quando a variação da entalpia padrão da reação (ΔH°) é positiva, a constante de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura, indicando que a reação é endotérmica. Por outro lado, se ΔH° é negativa, a constante de equilíbrio diminui à medida que a temperatura aumenta, sugerindo uma reação exotérmica. Além disso, essa equação também permite prever o efeito da temperatura na posição de equilíbrio de uma reação química, o que oferece uma ferramenta valiosa para o projeto e a otimização de processos químicos industriais (TIEN, 2019).

3.4 Otimização

A otimização de variáveis experimentais se dá muitas vezes utilizando-se uma única variável, utilizando-se um parâmetro por vez. No entanto, pode-se recorrer a otimização multivariada quando se trabalha com mais de uma variável, verificando-se a interação entre essas variáveis. Na otimização de um determinado processo, o objetivo normalmente é maximizar ou minimizar uma dada resposta mantendo as outras respostas sujeitas a determinadas restrições. Para esses casos, podemos recorrer aos métodos de programação linear e não linear. Se o problema não se enquadrar em uma destas duas categorias, pode-se tentar usar a metodologia de otimização simultânea proposta por Derringer e Suich (1980) que se baseia na definição de uma função de desejabilidade (BARROS NETO *et al.*, 2001; AMARAL, 2019)

3.4.1 Função de desejabilidade

A aplicação da função de desejabilidade é uma das técnicas mais utilizadas para se trabalhar com otimização de múltiplas respostas. Esse tipo de função permite comparar variáveis respostas que estão em unidades de medida diferentes, com a atribuição de um valor de desejabilidade que varia de 0 a 1. Nesse tipo de função, uma desejabilidade com valor 0 significa um valor inaceitável e 1 o valor mais desejável. A natureza da função depende dos objetivos do experimento. Uma vez que as funções de desejabilidade tenham sido especificadas para todas as respostas, pode-se combiná-las numa desejabilidade global, normalmente dada

pela média geométrica das m desejabilidades individuais (d_m) dada pela Equação 9 (COSTA, 2019).

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m} \quad (9)$$

Dessa forma, a otimização simultânea das várias respostas se reduz à maximização de um único valor, a desejabilidade global. Nesse caso, o problema de otimização consiste em descobrir os níveis dos fatores que maximizem o valor de D . A forma da função de desejabilidade de uma dada resposta depende de como o problema está formulado. Para que a resposta tenha um valor alvo ótimo, digamos A , situado em algum ponto dentro de uma faixa de aceitação, cujos limites inferior e superior nós representaremos por LI e LS , respectivamente (Equações 10 e 11). Nesse caso, a função de desejabilidade da resposta é definida por (BARROS NETO *et al.*, 2001):

$$d = \left(\frac{\hat{y} - LI}{A - LI} \right)^s \text{ para } LI \leq \hat{y} \leq A; \quad (10)$$

$$d = \left(\frac{\hat{y} - LS}{A - LS} \right)^t \text{ para } A \leq \hat{y} \leq LS; \quad (11)$$

O valor de d está restrito ao intervalo $[0,1]$. O valor de d é zero para $\hat{y}$ fora do intervalo (LI, LS) . Uma desejabilidade igual a 1 só será obtida se a resposta coincidir exatamente com o valor alvo, e tornar os numeradores das frações iguais aos respectivos denominadores. À medida que o valor de y se afaste do alvo A , o valor da desejabilidade irá caindo, tornando-se zero quando um dos limites da faixa de aceitação for alcançado. A taxa de variação da desejabilidade com a resposta estimada pelo modelo é definida pelos valores dos expoentes s e t . Fazendo-os variar, podemos acelerá-la ou retardá-la, e assim atribuir diferentes desejabilidades aos diversos níveis da resposta (AMARAL, 2019).

Alguns parâmetros são importantes durante a pirólise, tais como: temperatura, taxa de aquecimento, tempo de permanência e a própria composição da biomassa. Dependendo do produto que se deseja obter (biocarvão, bio-óleo ou gás), essas variáveis podem ser otimizadas de modo a se obter um determinado produto. Para esses estudos podem ser utilizadas metodologias de planejamento de experimentos e de superfície de resposta. Dentre os planejamentos fatoriais, um dos mais utilizados é o planejamento composto central rotacional (GUEDES *et al.*, 2018).

3.4.2 Planejamento composto central rotacional

O planejamento composto central rotacional é um dos planejamentos fatoriais mais comumente utilizados nos modelos de superfícies de resposta. Nesse tipo de planejamento, os pontos centrais são adicionados aos pontos axiais e denominados de pontos estrela, que permitem a estimativa da curvatura. Esses pontos extras são adicionados utilizando-se do conceito da variável alfa (α), que é definida como a distância calculada de cada ponto axial individual (ponto estrela) do centro no planejamento central composto. Na Tabela 3, encontram-se os valores de alfa de acordo com o número de fatores do planejamento (BHATTACHARYA, 2021).

Tabela 3 - Número de fatores *versus* valores de α

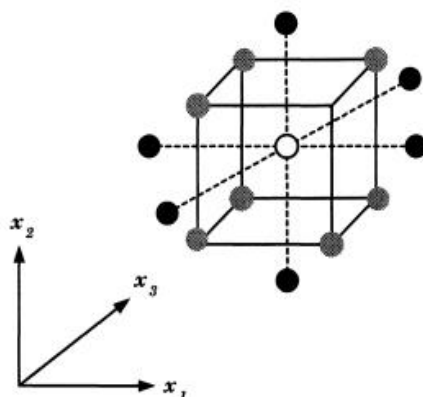
Número de fatores	Valor de α
2	1,414
3	1,682
4	2
5	2,378
6	2,828

Fonte: adaptado de Bhattacharya (2021)

Esse planejamento é uma extensão do planejamento fatorial completo de dois níveis. A partir do planejamento composto central rotacional pode-se obter estimativa de não-linearidades de dado conjunto de dados e da curvatura na obtenção de respostas contínuas. Nesse planejamento muita informação é obtida necessitando-se de uma quantidade mínima de experimentos (BHATTACHARYA, 2021).

Geralmente, um planejamento composto é formado de três partes: 1) uma parte chamada de fatorial (ou cúbica), contendo um total de n_{fat} pontos de coordenadas $X_i = -1$ ou $X_i = +1$, para todos os $i = 1, \dots, k$; 2) uma parte axial (ou em estrela), formada por $n_{\text{ax}} = 2k$ pontos com todas as coordenadas nulas exceto uma, que é igual a um certo valor α ou $-\alpha$; 3) um total de n_{central} ensaios realizados no ponto central, onde, $X_1 = \dots = X_k = 0$. No planejamento composto central rotacional é necessário definir como será cada uma destas três partes. Precisa-se decidir quantos e quais serão os pontos cúbicos, qual o valor de α e quantas repetições serão realizadas no ponto central. O caso de três fatores é apresentado na Figura 5, onde podemos perceber a origem da terminologia empregada para as três partes do planejamento (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Figura 5 - Planejamento composto central para três fatores. As bolas cinzas são a parte cúbica - os ensaios de um fatorial 2^3 .



Fonte: BARROS NETO *et al.* (2001)

As repetições no ponto central têm duas finalidades: fornecer uma medida do erro puro e estabilizar a variância da resposta prevista. Para estabilizar a variância, uma regra prática é fazer de 3 a 5 ensaios repetidos. Para obter uma estimativa do erro, já se sabe que quanto maior a quantidade de repetições, melhor para o modelo (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Uma vantagem dos planejamentos compostos centrais é que eles podem ser construídos sequencialmente de acordo com a necessidade uma vez que são formadas por partes distintas. Para regiões da superfície de resposta onde a curvatura não é importante, não se precisa de um modelo quadrático, sendo somente necessária a parte cúbica do planejamento, com a qual pode-se ajustar um modelo linear e em seguida, se for o caso, deslocar-se para uma região mais interessante da superfície. No caso de dúvida sobre a curvatura, pode-se usar os ensaios no ponto central para testar sua significância. Assim, se a curvatura se revelar significativa, pode-se completar o planejamento com os pontos axiais (BHATTACHARYA, 2021).

3.5 Corantes

A produção de corantes sintéticos está atingindo grandes níveis devido à sua alta demanda, principalmente nas indústrias têxtil, confecções e couros. Esses produtos químicos são massivamente produzidos anualmente em milhares de toneladas mundial. Alguns exemplos de corantes sintéticos são: azul de anilina, azul de alcian, fucsina básica, azul de metileno, cristal violeta, azul de toluidina e vermelho do congo (HAGAN e POULIN, 2021).

Deste modo é altamente intuitivo o tratamento destas águas residuais contaminadas. Diversos métodos podem ser aplicados para remoção do corante azul de metileno. Dentre estes métodos mais utilizados, existem os métodos de remoção química, seja ela fotoquímica ou não, que podem gerar alguns poluentes secundários e também existe o método biológico, que é

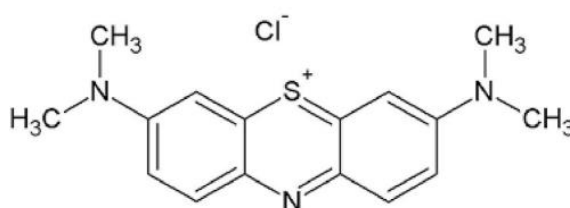
caracterizado pela sensibilidade da enzima ao pH, sendo assim essas são as desvantagens em utilizar estes métodos, principalmente quando falamos em escala industrial. Após o descarte indevido por efluentes da indústria, os corantes sintéticos permanecem no ambiente físico, são difíceis de biodegradar e geralmente não são totalmente eliminados durante os processos convencionais de tratamento de água e, como tal, persistem no ambiente devido à sua alta estabilidade à temperatura, luz, água e outras substâncias, incluindo sabão e detergentes (OLADOYE *et al.*, 2022).

Por outro lado, tem-se o método de adsorção que se destaca sobre as outras metodologias, pois tem o tempo de remoção considerado ágil, ser um método de baixo custo se destacar por não utilizar reagentes químicos, assim não produz poluentes secundários e outros demais resíduos (ZHU *et al.*, 2018).

3.5.1 Azul de metileno

O corante azul de metileno é um composto catiônico, aromático heterocíclico com uma estrutura planar. Tem um peso molecular de $319,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e fórmula química $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ (Figura 6). Ele é um tipo de corante predominante azul e tiazínico que tem sido amplamente aplicado na indústria têxtil como agente de coloração de fibras, sendo ele considerado básico, utilizado no campo da medicina como agente de coloração, profilaxia e para fins terapêuticos (ALAM *et al.*, 2022).

Figura 6 - Estrutura molecular do Azul de Metileno



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Ele é ambientalmente persistente, usado principalmente em indústrias têxteis e tingimento de couros, sendo aplicado como corante sintético; é tóxico, cancerígeno e mutagênico. Devido ao seu grande uso industrial, há também um grande descarte do mesmo em águas residuais, bacias hidrográficas e águas subterrâneas. Em doses superiores a $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, ele apresenta características inibitórias de oxalato de monoamina. Assim, ele pode induzir a toxicidade fatal da serotonina em humanos, além de ser uma ameaça à fauna e ao ecossistema aquático (AL-TOHAMY *et al.*, 2022).

Ele é um dos corantes sintéticos que é aplicado em grande quantidade como corante para papéis, em lã, seda e algodão. Além disso, as indústrias alimentícias, cosméticas e farmacêuticas consomem uma grande quantidade de corante azul de metileno para suas produções. Embora tenha sido comprovado que o azul de metileno possui alguns efeitos medicinais, mas quando utilizado incorretamente gera efeitos inoportunos tanto ao ser humano, quanto à flora e a fauna (OLADOYE *et al.*, 2022)

3.6 Caracterizações

A caracterizações desempenham um papel fundamental na compreensão das propriedades adsorptivas de um carvão. Por meio delas, pode-se avaliar, por exemplo, a disponibilidade de sítios de adsorção, os grupos funcionais na superfície, a composição elementar, a estrutura cristalina, a carga superficial, a estabilidade térmica e a morfologia da superfície. Em conjunto, essas técnicas oferecem uma visão abrangente das propriedades adsorptivas do carvão, auxiliando na otimização de sua aplicação em uma variedade de processos de adsorção e purificação. A seguir, encontra-se uma breve descrição sobre as caracterizações utilizadas nesse trabalho.

3.6.1 Ponto de carga zero (PCZ)

A técnica do ponto de carga zero (PCZ) é empregada para determinar o pH em que uma superfície sólida carregada atinge neutralidade elétrica. É também conhecido como ponto isoelétrico, desempenhando um papel crucial em estudos sobre adsorção, interações coloidais e estabilidade de suspensões. Ao conhecer o PCZ de uma superfície, é possível obter um melhor entendimento de suas propriedades e comportamento em diversas condições. Além disso, a técnica do ponto de carga zero tem aplicação na otimização de processos industriais, tais como tratamento de água, adsorção de poluentes e formulação de materiais coloidais (AFTAB *et al.*, 2023).

3.6.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é essencial no estudo da adsorção em superfícies sólidas, fornecendo informações sobre as interações moleculares e propriedades envolvidas nesse processo. Através da análise dos espectros de FTIR, é possível identificar as espécies adsorvidas, determinar a orientação das moléculas, avaliar as forças de interação química e caracterizar a formação de camadas adsorvidas. Essa

técnica também auxilia no estudo da cinética e termodinâmica da adsorção, ajudando a compreender os mecanismos envolvidos. A FTIR desempenha um papel crucial no desenvolvimento de materiais adsorventes, catalisadores e processos de purificação, contribuindo para avanços nas áreas de química, ciência dos materiais, catálise e meio ambiente (KAMDOD e KUMAR, 2022).

3.6.3 Análises termogravimétricas (TG / DTG)

As análises termogravimétricas (TG/DTG) desempenham um papel crucial na caracterização de adsorventes. Essas técnicas permitem a determinação da estabilidade térmica dos materiais e a identificação de diferentes etapas de decomposição ou reações que ocorrem durante o processo de adsorção. Através da termogravimetria, é possível medir a perda ou ganho de massa de um adsorvente à medida que a temperatura é aumentada, revelando informações sobre a composição, quantidade de adsorvente, cinética de adsorção e propriedades térmicas do material. Além disso, a análise termogravimétrica é amplamente utilizada na avaliação da pureza, estabilidade e eficiência de adsorventes, contribuindo para o desenvolvimento e otimização de materiais adsorventes com propriedades específicas (ALAY-E-ABBAS *et al.*, 2020).

3.6.4 Difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X permitem a determinação da estrutura cristalina dos materiais, fornecendo informações sobre sua composição, arranjo atômico e tamanho de cristalito. A difração de raios-X é especialmente útil na identificação de fases cristalinas presentes nos adsorventes, o que auxilia na compreensão de suas propriedades físicas e químicas. Além disso, a difração de raios-X também é empregada na análise da porosidade dos adsorventes, permitindo a determinação do tamanho e distribuição dos poros, o que é crucial para entender sua capacidade de adsorção e seletividade. Dessa forma, a difração de raios-X é uma ferramenta indispensável na caracterização de adsorventes e na busca por materiais com melhores propriedades de adsorção e separação (ALAY-E-ABBAS *et al.*, 2020; PELLEENZ *et al.*, 2023).

3.6.5 Ensaio de área superficial (BET)

A análise de área superficial por meio da técnica BET (Brunauer-Emmett-Teller) desempenha um papel fundamental na caracterização de adsorventes. Essa técnica permite

determinar a área específica dos materiais, fornecendo informações valiosas sobre a capacidade de adsorção e a eficiência dos adsorventes. A análise BET é amplamente utilizada para avaliar a porosidade dos materiais, incluindo a área de superfície externa e a área de superfície interna, permitindo a quantificação dos poros micro e mesoporosos. A determinação da área superficial é essencial para compreender a disponibilidade de sítios de adsorção e a capacidade de interação com moléculas-alvo, contribuindo para o desenvolvimento de adsorventes mais eficazes e seletivos (OSTERRIETH *et al.*, 2022).

Esses dados são fundamentais para compreender a disponibilidade de sítios de adsorção e a interação com as moléculas a serem adsorvidas. Com base nessa análise, é possível otimizar a formulação de adsorventes, melhorando sua eficácia e seletividade. A análise de área superficial por BET é uma ferramenta essencial no desenvolvimento de materiais adsorventes com propriedades específicas e na aplicação eficiente em áreas como tratamento de água, purificação de gases e remediação ambiental (PELLENZ *et al.*, 2023).

3.6.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) desempenha um papel crucial na caracterização de adsorventes. Essa técnica permite a visualização de amostras em alta resolução, revelando informações detalhadas sobre a morfologia, estrutura e topografia dos adsorventes. A MEV é especialmente útil na identificação de características superficiais, como porosidade, rugosidade e distribuição de tamanho de partículas. Além disso, a MEV pode fornecer informações sobre a aderência e distribuição das moléculas adsorvidas na superfície dos adsorventes, auxiliando na compreensão dos mecanismos de adsorção. Com base nessas análises, é possível otimizar a formulação de adsorventes e avaliar sua eficiência e seletividade para aplicações específicas (MAPONYA *et al.*, 2022).

A MEV também pode fornecer insights sobre a aderência e distribuição das moléculas adsorvidas na superfície dos adsorventes, contribuindo para a compreensão dos mecanismos de adsorção e possibilitando a otimização dos materiais para aplicações específicas. Ela desempenha um papel crucial no desenvolvimento e avaliação de adsorventes, contribuindo para avanços nas áreas de química, ciência dos materiais e tecnologias de separação (IGHALO e ADENIYI, 2020).

3.6.7 Análise elementar (CHNS)

A análise elementar CHNS é de extrema importância na caracterização de adsorventes, pois permite determinar sua composição química, fornecendo informações valiosas sobre os elementos presentes em sua estrutura. Ela também auxilia na avaliação da pureza dos adsorventes, identificando impurezas e contaminantes que podem comprometer a eficiência do processo de adsorção. Assim, a análise CHNS desempenha um papel fundamental ao fornecer informações cruciais para o desenvolvimento e otimização de sistemas de adsorção (MISHRA *et al.*, 2023).

Outro aspecto essencial da análise elementar CHNS é sua contribuição para a determinação da capacidade de adsorção dos materiais. Ao quantificar os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes no adsorvente, é possível calcular a relação estequiométrica entre eles, que está diretamente relacionada à sua capacidade de adsorção. Essa informação é valiosa para compreender o desempenho dos adsorventes em diversas aplicações, como remoção de poluentes em soluções aquosas ou purificação de gases. Além disso, a análise CHNS permite monitorar mudanças na composição química dos adsorventes antes e após a adsorção, o que contribui para a compreensão dos mecanismos de interação entre os adsorventes e os compostos adsorvidos. Assim, a análise elementar CHNS desempenha um papel fundamental na caracterização dos adsorventes, impulsionando o desenvolvimento de materiais mais eficientes e sustentáveis para processos de adsorção (MISHRA *et al.*, 2023).

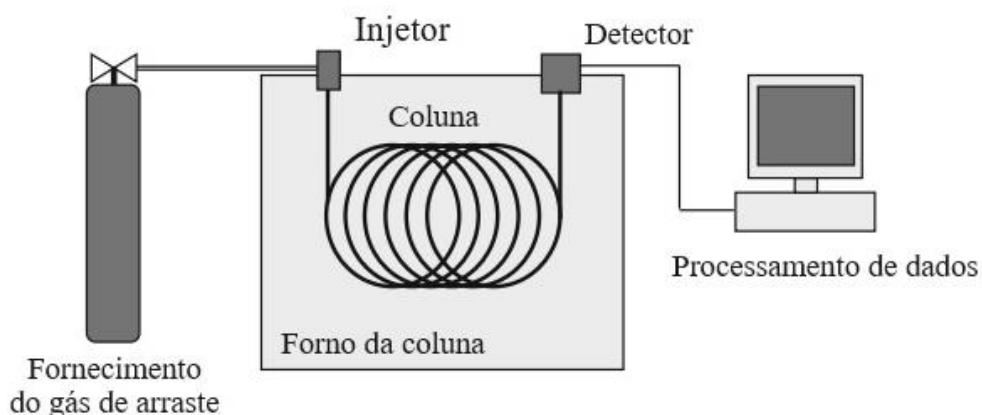
3.6.8 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM)

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa é amplamente utilizada na separação e análise de compostos voláteis ou volatilizáveis. Ela combina duas técnicas analíticas distintas para fornecer informações detalhadas sobre a composição química de uma amostra. A cromatografia gasosa separa os componentes com base em suas propriedades de volatilidade e afinidade com a fase estacionária. Em seguida, os compostos separados são introduzidos na espectrometria de massa, onde eles são ionizados e fragmentados em íons. A partir da análise dos espectros de massa resultantes, é possível determinar a massa molecular e a estrutura dos compostos presentes na amostra, permitindo a identificação precisa de seus constituintes se utilizados padrões dos compostos identificados (TEH *et al.*, 2021).

A parte principal do processo de cromatografia é a coluna cromatográfica. A coluna contém a fase estacionária e é continuamente purgada pela fase móvel. A separação cromatográfica ocorre na coluna. A amostra é introduzida no injetor, se necessário transferida

para a fase gasosa e transportada na coluna pela fase móvel. No caminho através da coluna, há diferentes tempos de permanência (tempo de retenção) dos analitos individuais na fase estacionária. Idealmente, os analitos retidos de forma diferente saem da coluna, um por um e alcançam o detector. Este último produz um sinal, que é amplificado, digitalizado e armazenado para análise posterior (DETTMER-WILDE E ENGEWALD, 2014). Na Figura 7 encontra-se um esquema do funcionamento da CG-EM.

Figura 7 - Esquema dos principais componentes de um CG-EM



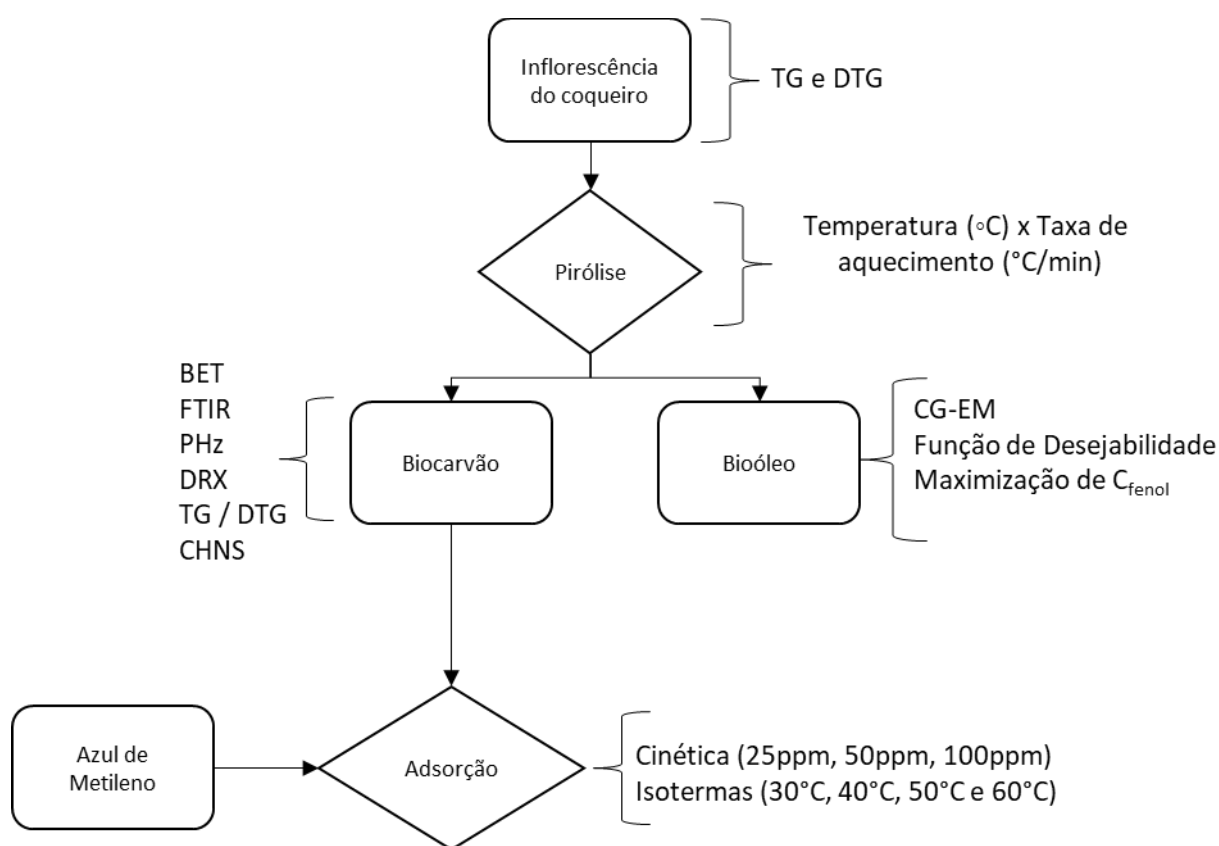
Fonte: adaptado de Dettmer-wilde e Engewald (2014)

A utilização dessas técnicas em conjunto oferece várias vantagens, tais como alta sensibilidade, seletividade e capacidade de identificar uma ampla variedade de compostos em uma única análise. A CG-EM juntamente com o uso de padrões permite a quantificação precisa dos componentes do bio-óleo, o que é essencial para a otimização de processos de produção e a caracterização de produtos finais (TEH *et al.*, 2021).

4. METODOLOGIA

De maneira geral o escopo desta tese foi esquematizado na Figura 8. A biomassa utilizada (inflorescência de coco) foi caracterizada pelas curvas de TG e DTG. Com esses resultados, definiram-se as temperaturas nas quais se estudou o processo de pirólise. Foi realizado um planejamento composto central rotacional ($\alpha = 1,4$) com triplicata no ponto central para se estudar o efeito da temperatura e taxa de aquecimento no processo de pirólise. O bio-óleo produzido foi caracterizado por CG-EM. Utilizou-se uma função de desejabilidade para se otimizar o rendimento em bio-óleo (fase aquosa + fase oleosa) e a concentração de fenol.

Figura 8 - Esquema geral da metodologia usada na tese



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Aplicou-se o carvão obtido através da pirólise da inflorescência do coqueiro e ativado com K_2CO_3 para remoção do corante azul de metileno em soluções aquosas. O carvão foi caracterizado por meio das técnicas de BET, FTIR, PHz, DRX, CHNS e TG/DTG. Foi estudado o processo em batelada, onde foram construídas isotermas, cinéticas e calculados parâmetros termodinâmicos. Detalhes da metodologia utilizada serão descritos nas próximas seções.

4.1 Produção de bio-óleo a partir da inflorescência do coqueiro

Inicialmente foi obtida a amostra da biomassa da inflorescência do coqueiro. Essa amostra foi preparada, caracterizada e foram então realizados os processos de pirólise conforme o planejamento experimental utilizado. Foram mensurados os rendimentos do processo de bio-óleo (fase aquosa + fase oleosa) e biocarvão. O bio-óleo obtido no ponto de maior rendimento foi caracterizado através de CG-EM. Em seguida, foi realizado um estudo para otimização da concentração de fenol encontrada no bio-óleo através de uma função de desejabilidade. Detalhes de cada etapa da metodologia utilizada encontram-se a seguir.

4.1.1 Preparo da amostra de biomassa

A inflorescência do coqueiro foi coletada na cidade de Paripueira, Alagoas, Brasil (9°28'02.0"S 35°32'54.9"O). As amostras foram cominuídas em fragmentos de aproximadamente 5 cm e secas a 105 °C por 24 h em forno Fanem Orion 515. Para cada experimento, 250 g de amostra seca tiveram sua massa aferida em uma balança analítica Shimadzu AY220.

4.1.2 Análises termogravimétricas da biomassa

Inicialmente, foram realizadas as análises de TG e DTG da amostra da inflorescência do coqueiro. A faixa de temperatura para o processo de pirólise foi sugerida com base nessas análises que consistiram em investigar a perda de massa e estabilidade térmica da amostra de biomassa para incrementos de temperatura. Assim, 10 mg da foram adicionados a uma termobalança Shimadzu TGA-60H. Uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ em uma atmosfera inerte (gás nitrogênio) com uma taxa de fluxo de 50 mL·min⁻¹ e uma faixa de temperatura de 25 a 1000 °C foram adotadas para a análise térmica.

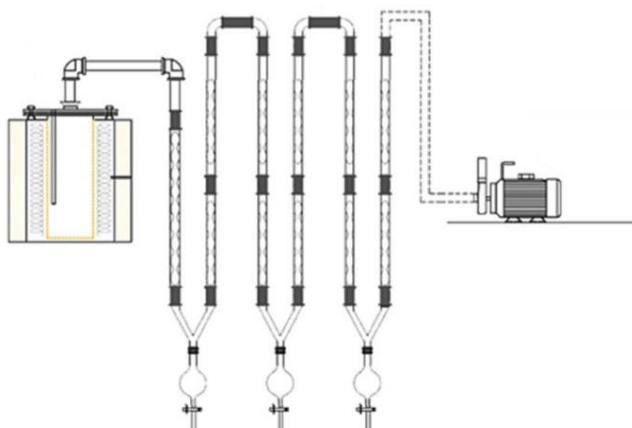
Foram também realizadas análises de TG e DTG do biocarvão e do carvão ativado produzidos utilizados nessa pesquisa. Essas análises tiveram o intuito de caracterizar esses carvões e observar as diferenças com relação a biomassa. As análises foram realizadas da temperatura ambiente até 800 °C, sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂), com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. O equipamento empregado foi um TGA da NETZSCH modelo 209 F3.

4.1.3 Pirólise

O processo pirolítico foi realizado em uma unidade piloto, constituída por um reator tubular de aço inoxidável com 51,2 cm de altura, diâmetro interno de 7,89 cm e flange de 19,7 cm. O forno tubular JUNG/LT6 de 1kW foi composto por uma manta térmica com limite de temperatura de até 1000 °C. Um controlador Jung J400 de 2,5 kW foi usado para ajustar a temperatura e a taxa de aquecimento. Dois termopares monitoraram a temperatura dentro do reator e da manta térmica.

Todo o sistema foi conectado em série a um conjunto de 11 condensadores responsáveis por condensar os gases de processo coletados nos funis de decantação. Um banho termostático (Tecnal, TE-184) foi usado para resfriar os produtos líquidos até 5 °C. Além disso, uma bomba de vácuo (Fanem, 089/CAL) foi utilizada para manter uma pressão negativa de 10 kPa no sistema. O tempo de residência de 60 min foi adotado para o processo de pirólise, enquanto a temperatura e a taxa de aquecimento foram variadas a fim de investigar o rendimento do produto e a concentração de fenol no bio-óleo (C_{fenol}), conforme apresentado na próxima seção. Na Figura 9, encontra-se um esquema do aparato experimental:

Figura 9 - Aparato experimental da pirólise



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Os rendimentos experimentais de biocarvão e bio-óleo foram calculados pela Equação 12,

$$Y_p(\%) = \frac{m_p}{m_i} \times 100 \quad (12)$$

sendo m_p é a massa produzida de biocarvão ou bio-óleo (g); m_i é a massa inicial das amostras de biomassa seca (g); e $Y_p(\%)$ é o rendimento do produto em percentual. Salienta-se que para o cálculo do rendimento em bio-óleo, incluiu-se tanto a fase aquosa quanto a fase oleosa. O

rendimento do gás foi calculado por diferença com base na conservação da massa, incluindo também possíveis perdas inerentes ao processo.

4.1.4 Planejamento composto central rotacional

A fim de investigar os efeitos mútuos dos parâmetros, bem como otimizar o rendimento dos produtos de pirólise, um planejamento composto rotacional com triplicata no ponto central foi realizado. Os parâmetros investigados foram temperatura de pirólise (T) e taxa de aquecimento (HR) conforme apresentado na Tabela 4. Os níveis para todas as variáveis foram escolhidos com base na experiência anterior, recomendações da literatura e para evitar condições impraticáveis de operação no equipamento (CHATTERJEE *et al.*, 2012; DUTTA *et al.*, 2011; GHAEDI *et al.*, 2015).

Tabela 4 - Matriz do planejamento composto central rotacional

Experimento	x_T	x_{HR}	$T(^{\circ}\text{C})$	$HR (^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$
1	-1.0	-1.0	350	10
2	-1.0	1.0	350	50
3	1.0	-1.0	650	10
4	1.0	1.0	650	50
5	0.0	0.0	500	30
6	0.0	0.0	500	30
7	0.0	0.0	500	30
8	-1.4	0.0	290	30
9	1.4	0.0	710	30
10	0.0	-1.4	500	2
11	0.0	1.4	500	58

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

O objetivo foi avaliar os efeitos isolados e combinados da temperatura e da taxa de aquecimento nas respostas rendimento dos produtos e concentração de fenol. Além disso, para atingir as condições ideais que aumentam os rendimentos de biocarvão e bio-óleo, bem como a concentração de fenol no produto líquido, foi utilizado um planejamento composto central rotacional para estimar os coeficientes de um modelo quadrático dado pela Equação 13:

$$\hat{Y}_P(\%) = a_0 + \sum_i^n a_i x_i + \left(\sum_i^n a_{ii} x_i \right)^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_{ij} x_i x_j \quad (13)$$

onde $\hat{Y}_p(\%)$ é o rendimento do produto previsto como biocarvão, bio-óleo (fase aquosa + fase oleosa) ou gás, a_0 é o coeficiente constante, a_i é o coeficiente linear, a_{ij} é o coeficiente de interação, a_{ii} é o coeficiente quadrático e x_i, x_j são os valores codificados de 1 e 2 relacionados às variáveis de temperatura (T) e taxa de aquecimento (HR), respectivamente, dados pela Equação 14.

$$x_i = \frac{x_i - X_i^0}{\frac{\Delta X_i}{2}} \quad (14)$$

Na Equação 14, X_i e X_i^0 são os valores da i -ésima variável independente, sendo o sobrescrito 0 está relacionado ao ponto central e ΔX_i é a diferença entre os valores máximo e mínimo da i -ésima variável independente. Equação semelhante foi usada para prever a concentração de fenol dada pela massa de fenol (mg) por massa de bio-óleo (g). O *software* Statistica® (Versão 9.0, da StatSoft Inc., Tulsa, EUA) foi empregado em todos os cálculos adotando 95% de nível de confiança (BARROS NETO *et al.*, 2001; DOUGLAS e MONTGOMERY, 2012). A qualidade do ajuste foi avaliada calculando o coeficiente de determinação (R^2) dado pela Equação 15,

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}_i)^2} \quad (15)$$

onde Y_i e $\hat{Y}_i$ são os valores experimentais e preditos (modelo) das variáveis dependentes, $\bar{Y}_i$ é a média dos valores experimentais das variáveis dependentes e n é o número de pontos medidos. Além disso, o teste F, o teste de falta de ajuste e a análise de resíduos também foram realizados para identificar a significância dos modelos e para verificar a distribuição aleatória (BARROS NETO *et al.*, 2001; DOUGLAS e MONTGOMERY, 2012).

4.1.5 Caracterização do bio-óleo

O processo de identificação e caracterização do bio-óleo foi realizado em um equipamento de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM) (Shimadzu, CG-EM-QP2010 Plus, Kyoto, Japão). Injetor automático integrado AOC-20i foi usado para análise de dados. A análise de cromatografia gasosa foi realizada em uma coluna Agilent J&W ZB-5 MS com 60 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura de filme, composta de um polímero de fenil arileno não polar virtualmente

equivalente a (5%-fenil)-metilpolissiloxano na fase estacionária. O gás transportador foi hélio ultrapuro (99,999%) fornecido pela White Martins.

A programação da temperatura do cromatógrafo iniciou em 40 °C por 2 min, enquanto o forno foi aquecido até 280 °C a uma taxa de 4 °C·min⁻¹ e permaneceu nessa temperatura por 5 min. O injetor foi operado em modo *splitless* a 280 °C com volumes de injeção de 1 µL. A temperatura de fonte de íons e interface foram definidas em 280 °C, foi utilizado um sistema de ionização de elétrons, com energia de ionização de 70 eV. A faixa de varredura em massa foi de 47-500 m/z. A massa das amostras foi aferida em balança analítica (Shimadzu, AY220, Kyoto, Japão).

O processamento dos dados foi realizado no *software* GCMS-Solution (Shimadzu, versão 2.30.00) associado à biblioteca NIST-14. Os compostos foram identificados comparando o índice de retenção calculado conforme o método proposto por Dool e Kratz (1962) com os valores da biblioteca do *National Institute of Standards and Technology* (2023). Padrões lineares de hidrocarbonetos (C7-C30) foram adotados nas mesmas condições da amostra de bio-óleo (VON MÜHLEN e MARRIOTT, 2011). Os compostos com semelhança superior a 80% foram considerados como identificados. Como resultado, a concentração de fenol foi obtida para cada caso do planejamento experimental utilizado através de uma curva padrão que se encontra no apêndice B..

4.2 Produção e ativação do carvão da inflorescência do coqueiro

A inflorescência do coqueiro proveniente de Paripueira-AL (9°28'02.0"S 35°32'54.9"O) foi cortada e seca por 24 h em um forno (Fanem, Orion 515, São Paulo, Brasil) a 100 °C até uma umidade menor que 10%. O material foi colocado dentro do reator pirolítico conectado a condensadores com água a 4 °C. Foi utilizada a temperatura de pirólise de 650 °C e a taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ visando a produção de carvão. Foi utilizando um tempo de residência de 1 h.

Esse carvão foi macerado e peneirado até um diâmetro médio inferior a 200 mesh. Foi realizada a impregnação com carbonato de potássio (K₂CO₃) na proporção de 3:1(18 g de K₂CO₃ para 6,0 g do biocarvão), com adição mínima de água para possibilitar a mistura durante 24 h. O material foi seco a 100 °C, com mistura ocasional para evitar a formação de cinzas. Após seco, 30 g do material foram ativadas na temperatura de 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ durante 1 h. Este carvão foi lavado até obtenção de pH entre 6 e 7 na água de lavagem. O material foi seco a 100 °C (EMILIANO, 2019).

Após a ativação, o carvão ativado da inflorescência do coqueiro foi resfriado e lavado com água destilada (pH 7) para desobstruir os poros. As lavagens foram realizadas até que o pH da água de lavagem ficou entre 6 e 7. Em seguida, o biocarvão que foi separado por filtração a vácuo usando papel filtro de 45 µm foi seco no forno (Fanem, Orion 515, São Paulo, Brasil) a 100 °C.

4.3 Caracterização da biomassa, biocarvão e carvão ativado

A biomassa, o biocarvão e carvão ativado utilizados nos experimentos foram caracterizados através das seguintes análises: ponto de carga zero, FTIR, TG/DTG, DRX, BET, MEV e CHNS.

4.3.1 Ponto de carga zero (pHz)

As análises de ponto de carga zero foram realizadas baseadas na metodologia proposta por El-Sayed *et al.* (2014). Nessa metodologia, 50 mg da amostra de carvão vegetal produzidos a partir da inflorescência do coqueiro foram colocados em contato com uma solução com pH inicial variando de 2 a 12. Esses valores foram ajustados utilizando soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio 0,1 mol·L⁻¹. As amostras foram colocadas em contato utilizando um misturador a 140 rpm, 30 °C por 24 h. Logo após as amostras foram separadas por filtração a vácuo usando papel filtro de 45 µm para a medição de pH. Foram plotados os gráficos da variação entre o pH final da solução e o inicial *versus* o pH inicial das soluções. Os pontos onde as curvas interceptaram o eixo das abscissas foram considerados pontos de carga zero.

4.3.2 Espectrometria por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas utilizando o equipamento FTIR IR PRESTIGE 21 (Shimadzu) com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR). As análises foram realizadas na faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ no modo de transmitância de 60 *scans* e utilizando KBr.

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As análises foram realizadas da temperatura ambiente até 800 °C, sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂), com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. O equipamento empregado foi um TGA da NETZSCH, modelo 209 F3.

4.3.4 Difração de raio-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas pelo equipamento Shimadzu Lab X XRD 6000 que permite a identificação e quantificação de fases cristalinas além de determinação de microtensões, tamanho de cristais e percentagem de cristalinidade. O equipamento possui um tubo de raio-X do tipo foco normal de cobre com saída máxima de 2 kW e goniômetro do tipo vertical com raio de varredura de 185 mm.

4.3.5 Ensaio de área superficial (BET)

As isotermas de adsorção/dessorção para o carvão produzido e o carvão ativado foram obtidas utilizando o instrumento da marca Nova 2200. Para esse procedimento, as amostras foram previamente tratadas a 300 °C sob vácuo durante 3 h. Logo após, os materiais foram submetidos as análises adsorção/dessorção física de nitrogênio a -196 °C. A área superficial específica foi determinada pelo método de Braunauer-Emmett-Teller (BET). Já para determinar o tamanho e volume dos poros foi usado o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície das amostras de carvão ativado foi visualizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esse tipo de análise permite a observação direta de possíveis mudanças na microestrutura da superfície dos carvões ativados que podem ocorrer devido às modificações realizadas. As imagens dos carvões ativados foram obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura MEV SSX 550 superscan – Shimadzu, sendo que as amostras foram fixadas em fita de carbono e submetidas a uma tensão de 10 kV.

4.3.7 Análise elementar (CHNS)

Para as análises elementares foi utilizado o analisador elementar Fisons-EA1108 juntamente com a micro balança Sartorius Micro (XM-1000 P) utilizando sulfanilamida, EDTA, BBOT e ácido benzoico como padrões.

4.4 ADSORÇÃO

Após a produção do carvão, ativação química e caracterizações, eles foram submetidos a testes cinéticos e de equilíbrio para avaliar a capacidade de adsorção de modo a remover azul de metileno de efluentes aquosos.

4.4.1 Estudos Cinéticos

Para avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado na remoção de azul de metileno foram realizados experimentos em banho finito na incubadora (Shaker SL 222). A capacidade de adsorção dos materiais (q_t) em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ foi determinada por meio da Equação 16, onde C_0 , C_e e C_t são as concentrações em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ da solução inicial, no equilíbrio e no tempo t , respectivamente. A massa em gramas do carvão utilizado é representada por m e V é o volume da solução em litros. A quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) foi calculada pela Equação 17 (SAIED *et al.*, 2022), enquanto que a porcentagem da eficiência de remoção foi calculada com base na Equação 18.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (16)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (17)$$

$$\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (18)$$

A cinética de adsorção do carvão ativado foi examinada misturando 0,015 g de massa do adsorvente em 25 mL de solução aquosa do corante azul de metileno em triplicata. A mistura foi colocada na incubadora a 150 rpm e foram coletadas as amostras referentes aos tempos: 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 min. As amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 min para garantir a separação eficiente entre as fases e tiveram suas absorbâncias lidas no comprimento de onda de máxima absorção para o azul de metileno de 664nm. Este procedimento foi realizado para as concentrações de 25, 50 e 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante utilizado.

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, expressos nas Equações 1 e 2 respectivamente, foram utilizados para ajustar os dados experimentais de adsorção.

4.4.2 Estudos de Equilíbrio

As isotermas de adsorção foram determinadas de maneira semelhante às cinéticas. Foram misturados 0,015 g do adsorvente em 25 mL de solução do corante, nas concentrações de 25, 50, 100, 150 e 175 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Foram testadas quatro temperaturas (30, 40, 50 e 60 °C), numa agitação de 150 rpm, por 4 h. Por fim, as amostras foram centrifugadas

e tiveram sua absorbância determinada via espectrofotômetro utilizando o comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) de 664 nm.

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, representados nas Equações 3, 5 e 6 respectivamente, foram utilizados para avaliar as isotermas de adsorção do corante

4.4.3 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos, como a variação de energia livre de Gibbs (ΔG°), a variações de entalpia (ΔH°) e a variação de entropia (ΔS°), foram obtidos por meio da equação da energia livre de Gibb (Equação 7) e da equação de Van't Hoff (Equação 8). O gráfico $\ln(K_e)$ em função de $(1/T)$ forneceu os valores de ΔH° e ΔS° . Os valores das constantes de equilíbrio (K_e) foram aqueles obtidos pelo modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio (QUINTELA *et al.*, 2020).

4.4.4 Avaliação estatística dos ajustes

O coeficiente de determinação (R^2) é comumente utilizado para avaliar a qualidade do modelo que melhor representa os dados cinéticos e de equilíbrio obtidos experimentalmente, sendo um parâmetro amplamente aplicado nos estudos de adsorção. Entretanto, outros parâmetros estatísticos podem ser utilizados para analisar os dados experimentais e determinar com maior precisão o modelo que descreve o sistema. No presente estudo, a qualidade dos ajustes foi verificada utilizando tanto o coeficiente de determinação (R^2) (Equação 15) quanto o erro médio relativo (ARE) (Equação 19), ambos obtidos com o auxílio do *software* STATISTICA® para realizar os cálculos necessários (SERAFIN e DZIEJARSKI, 2023).

$$ARE = \frac{100}{n_{pe}} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{i,exp} - y_{i,mod}}{y_{i,mod}} \right| \quad (19)$$

Onde $y_{i,exp}$ são os valores obtidos experimentalmente, $y_{i,mod}$ são os valores previstos pelo modelo, $\bar{y}_{i,mod}$ é a média dos valores preditos pelo modelo e n_{pe} é o número de pontos experimentais.

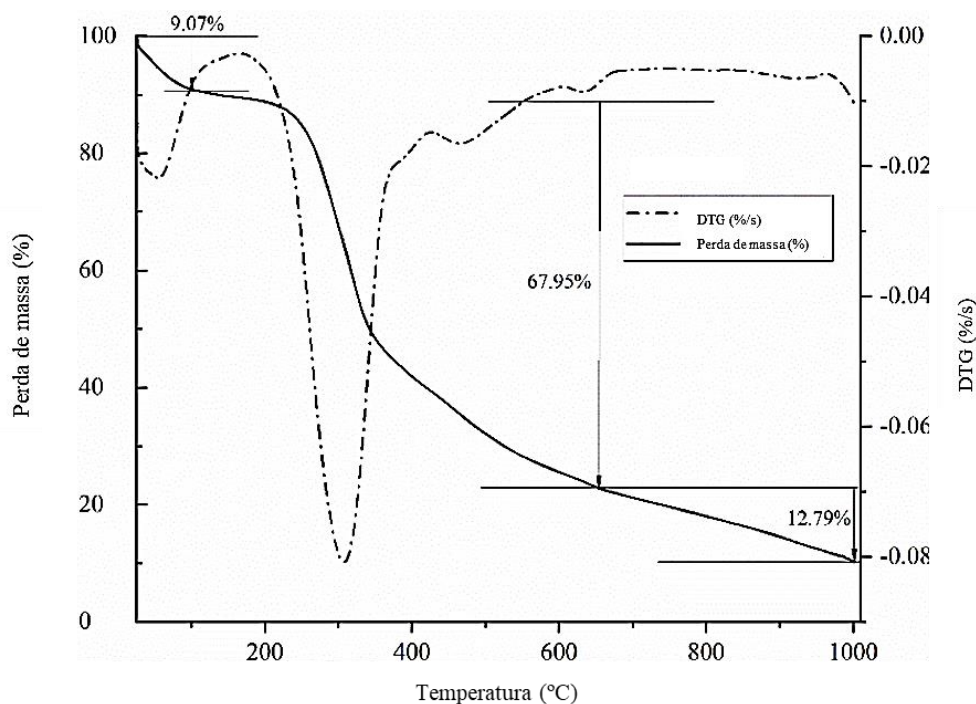
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção estão descritos os resultados e discussões contidos neste trabalho. São apresentados os resultados das caracterizações da biomassa, carvão e bio-óleo. Além disso são exibidos os resultados obtidos para o planejamento fatorial estudado bem como os modelos de superfície de resposta encontrados. Finalmente, são apresentados os resultados para a aplicação do carvão ativado produzido na adsorção de azul de metileno, através dos estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos.

5.1 Caracterização da biomassa

Análises TG / DTG foram realizadas para avaliação da estabilidade térmica e fração de componente volátil da inflorescência do coqueiro. A perda de massa na amostra foi monitorada em relação aos incrementos de temperatura, conforme apresentado na Figura 10. Três zonas diferentes foram evidenciadas, onde para a primeira ocorreu a retirada inicial de água até 100 °C. Um pico na curva DTG também foi identificado nessa região e uma perda de massa de aproximadamente 9,07%. Sanchez-Silva *et al.* (2012), Toro-Trochez *et al.* (2019) e Choudhury *et al.* (2020) também relataram uma perda de massa de 8% e 7–10% entre 30 °C e 120 °C relacionada à remoção de umidade da casca da soja e do coco, respectivamente.

Figura 10 - Curvas de TG/DTG para a inflorescência do coqueiro



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

A decomposição principal do material lignocelulósico ocorreu de 200 a 650 °C, onde uma perda de massa de 67,95% e o pico mais profundo em torno de 300–320 °C foram evidenciados nas curvas TG e DTG, respectivamente. Esses resultados concordam com Ali *et al.* (2017) para pirólise lenta (10 °C·min⁻¹) de casca de resíduo de coco de origem indiana, onde o segundo estágio se estendeu de 227 a 677 °C com perda de massa de 60%. Gao *et al.* (2016) e Choudhury *et al.* (2020) também encontraram o pico mais profundo em torno de 320-350 °C e em 317,3 °C na curva DTG atribuída à decomposição ativa da celulose na pirólise lenta (10 °C·min⁻¹) da casca do coco e do mesocarpo, respectivamente. Além disso, de acordo com Yu *et al.* (2019) a perda de massa real do processo de pirólise começa em aproximadamente 200 °C devido à decomposição da hemicelulose e liberação de compostos voláteis e gases (PRINS *et al.*, 2006; WANNAPEERA *et al.*, 2011). Toro-Trochez *et al.* (2019) também apontaram que a decomposição da hemicelulose e da celulose ocorreu na faixa de 200 a 414 °C.

A decomposição da lignina pode ocorrer em diferentes intervalos de temperatura (FISHER *et al.*, 2002). Uma baixa decomposição foi evidenciada na terceira zona devido aos valores de DTG quase constantes. Além disso, a biomassa foi totalmente degradada em torno de 650 °C e uma perda de massa de 12,79% foi identificada até 1000 °C (GAO *et al.*, 2016). Por todas essas razões, 350 °C e 650 °C foram escolhidos como temperaturas de pirólise para o planejamento experimental, uma vez que foram condições após eventos de maior e menor taxa de degradação do material lignocelulósico.

5.2 Planejamento composto central rotacional

A Tabela 5 apresenta os valores da resposta avaliada para o planejamento composto central com triplicata no ponto central (linhas 1–7 na Tabela 5). Um teste nas respostas mostrou uma curvatura significativa, com exceção do rendimento de gás, sugerindo que um modelo quadrático poderia ser mais apropriado. Portanto, experimentos extras foram realizados para completar um planejamento composto central rotacional (linhas 8-11 na Tabela 5). Um planejamento com rotabilidade (α) de 1,4 foi adotado para evitar condições experimentais impraticáveis de temperatura e taxa de aquecimento (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Tabela 5 - Valores dos efeitos e respostas para o planejamento fatorial completo e planejamento central composto

Experimento	x_T	x_{HR}	$T(^{\circ}\text{C})$	HR ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	$Y_{carvão}(\%)$	$Y_{óleo}(\%)$	$Y_{gás}(\%)$	C_{fenol} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	-1,0	-1,0	350	10	55,32	34,65	10,03	24,10
2	-1,0	1,0	350	50	47,80	31,33	20,87	17,97
3	1,0	-1,0	650	10	31,92	39,12	28,96	42,28
4	1,0	1,0	650	50	30,56	34,77	34,67	20,15
5	0,0	0,0	500	30	34,12	40,51	25,37	46,76
6	0,0	0,0	500	30	34,16	42,27	23,57	34,68
7	0,0	0,0	500	30	34,64	41,30	24,06	44,45
8	-1,4	0,0	290	30	64,72	24,76	10,52	9,99
9	1,4	0,0	710	30	32,00	27,68	40,32	12,88
10	0,0	-1,4	500	2	32,08	41,88	26,04	44,37
11	0,0	1,4	500	58	32,56	34,28	33,16	22,89

* Os valores de x_T e x_{HR} foram obtidos através da aplicação da Equação 14:

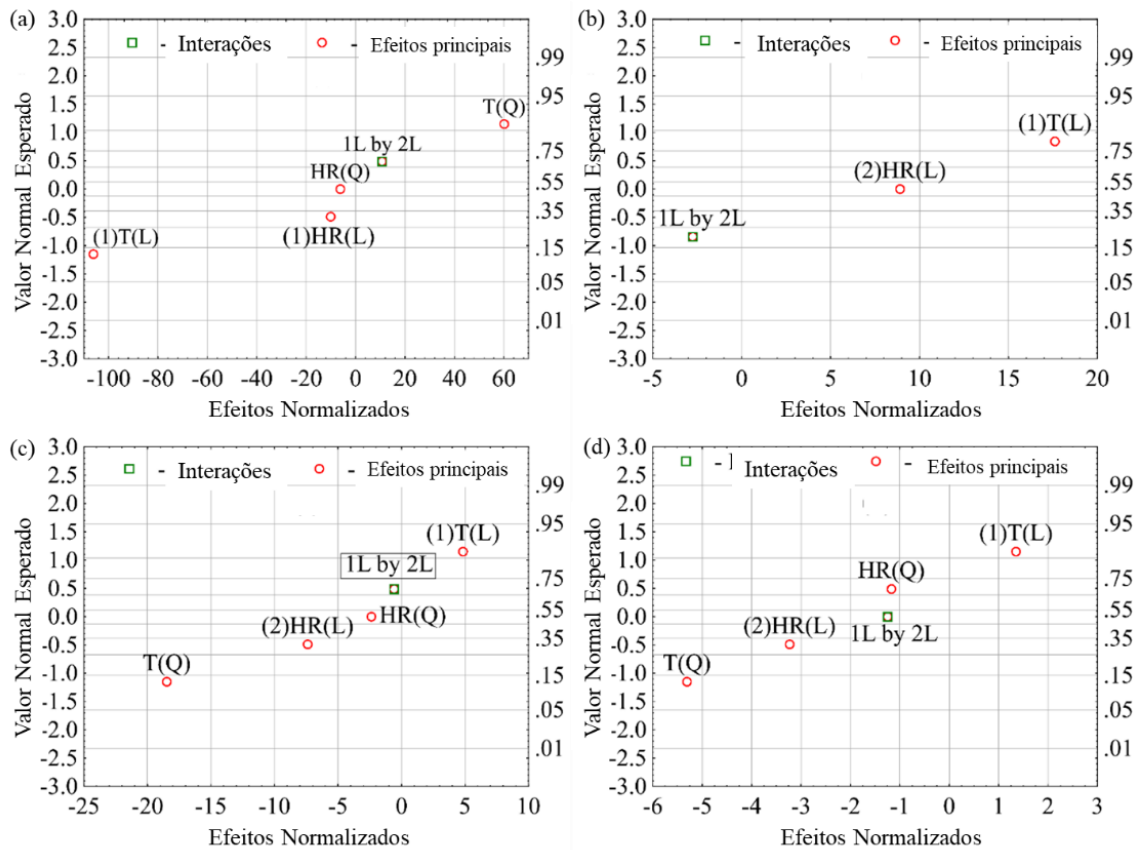
$$x_T = (T_i - 500)/150 \text{ e } x_{HR} = (HR_i - 30)/20$$

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Os coeficientes de um modelo quadrático foram estimados para as respostas de rendimento de biocarvão, rendimento de bio-óleo (fase aquosa + oleosa) e concentração de fenol. A significância dos coeficientes foi avaliada usando gráficos de probabilidade normal (Figura 11) e análise de variância (ANOVA) para as respostas. Com base nesses resultados, todos os coeficientes quadráticos, lineares e de interação afetaram significativamente as três respostas mencionadas (Figuras 11, c, d), com exceção do rendimento do bio-óleo, uma vez que a interação entre temperatura e taxa de aquecimento (1L por 2L) foi desprezível (Figura 11c). Por outro lado, os coeficientes lineares e de interação foram significativos para a resposta do rendimento do gás (Figura 11b).

Além disso, a regressão foi significativa e os modelos foram devidamente ajustados com base no teste de falta de ajuste, uma vez que o valor F foi maior e menor (Tabela 6), respectivamente, do que um valor final da tabela F com 95% de confiança para o grau de liberdade (gl) de regressão (reg), residual (res), falta de ajuste (fa) e erro puro (ep) (BARROS NETO *et al.*, 2001). Uma exceção foi o rendimento de biocarvão, uma vez que o teste de falta de ajuste ($F_{gl^{fa}, gl^{ep}} = F_{3,2} = 70.3 > F_{3,2}^{tab} = 19.2$) não foi satisfeito, conforme apresentado na Tabela 6. Apesar disso, a regressão foi altamente significativa ($F_{gl^{reg}, gl^{res}} = F_{5,5} = 70.3 > F_{5,5}^{tab} = 19.2$), de modo que o modelo se mostrou adequado.

Figura 11 - Gráfico de probabilidade normal para respostas: (a) rendimento em biocarvão, (b) rendimento em gás (c) rendimento em bio-óleo e (d) concentração de fenol (efeitos desprezíveis estão envolvidos de uma retângulo)



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Tabela 6 - Coeficiente de determinação, erro quadrático médio e valores F dos modelos ajustados.

Equação	R^2	MQ_{ep}	$F_{gl^{reg}, gl^{res}}^{\#}$	$F_{gl^{reg}, gl^{res}}^{tab}$	$F_{gl^{fa}, gl^{ep}}^{\#}$	$F_{gl^{fa}, gl^{ep}}^{tab}$
20	0,9866	0,08	73,7	5,050	70,3	19,160
21	0,9926	0,86	312,8	4,350	0,2	19,300
22	0,9367	0,78	22,2	4,530	6,7	19,250
23	0,9220	41,15	11,8	5,050	0,5	19,160

[#] Valores em negrito indicam que o modelo é significativo e que não há evidência da falta de ajuste

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

A Tabela 6 apresenta os valores do coeficiente de determinação (R^2), média quadrática do erro puro (MQ_{ep}) bem como os valores F obtidos a partir de testes de significância e falta de ajuste obtidos para todos os modelos de resposta. As Equações 20 a 23 fornecem os efeitos da temperatura e da taxa de aquecimento para as respostas. Os resultados previstos também foram comparados aos observados, conforme apresentado na Figura 12. Obteve-se concordância satisfatória entre os resultados previstos e observados. Além disso, os resíduos padrão também se apresentaram distribuídos aleatoriamente.

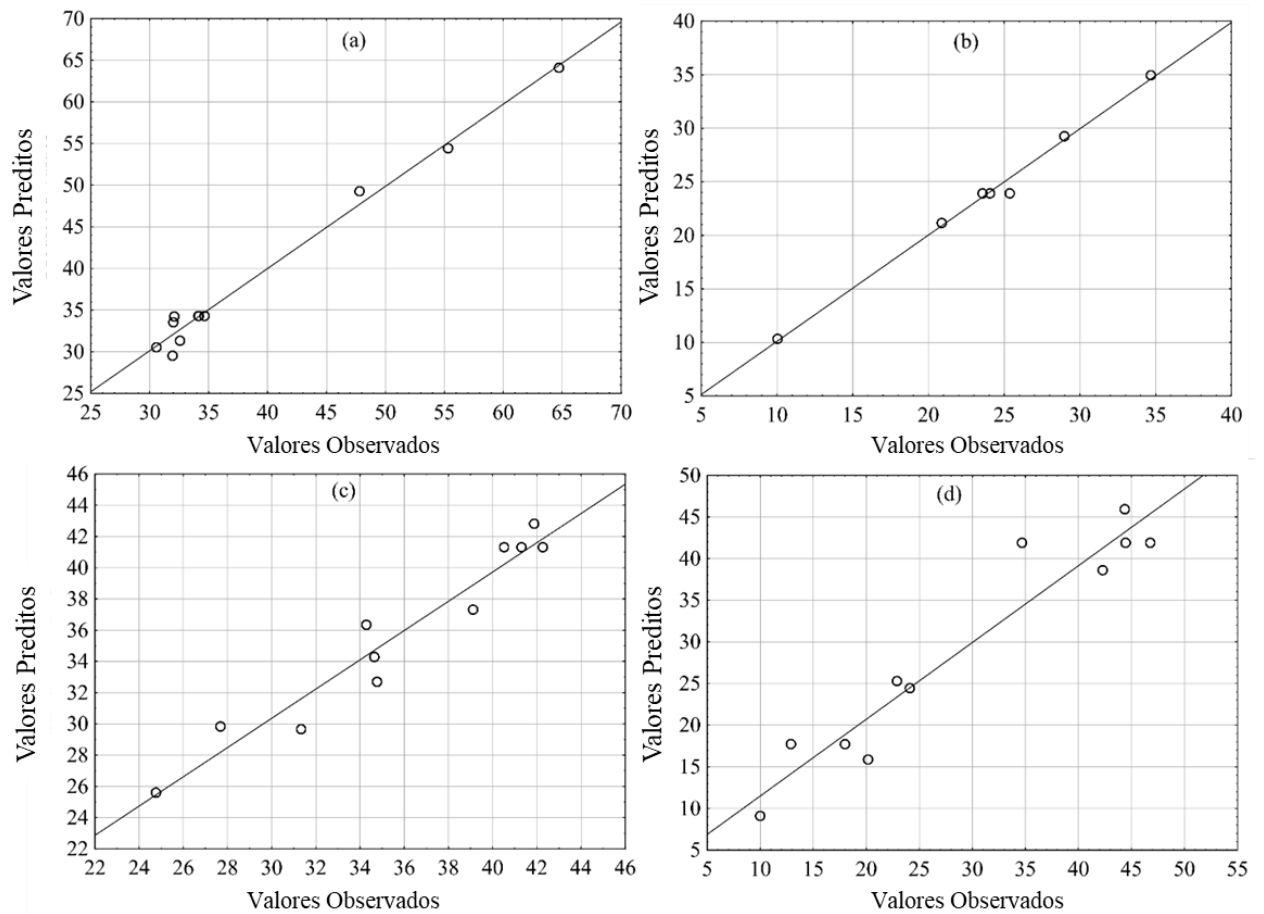
$$\hat{Y}_{carvão} = 34,294 - 10,915x_T + 7,415x_T^2 - 1,036x_{HR} - 0,768x_{HR}^2 + 1,540x_Tx_{HR} \quad (20)$$

$$\hat{Y}_{gás} = 23,933 + 8,183x_T + 4,136x_{HR} - 1,282x_Tx_{HR} \quad (21)$$

$$\hat{Y}_{óleo} = 41,323 + 1,514x_T - 6,940x_T^2 - 2,311x_{HR} - 0,889x_{HR}^2 \quad (22)$$

$$\hat{C}_{fenol} = 41,908 + 3,081x_T - 14,530x_T^2 - 7,336x_{HR} - 3,205x_{HR}^2 - 4,000x_Tx_{HR} \quad (23)$$

Figura 12 - Valores observados experimentalmente e previstos para as respostas: (a) rendimento de biocarvão, (b) rendimento de gás, (c) rendimento de bio-óleo e (d) concentração de fenol.



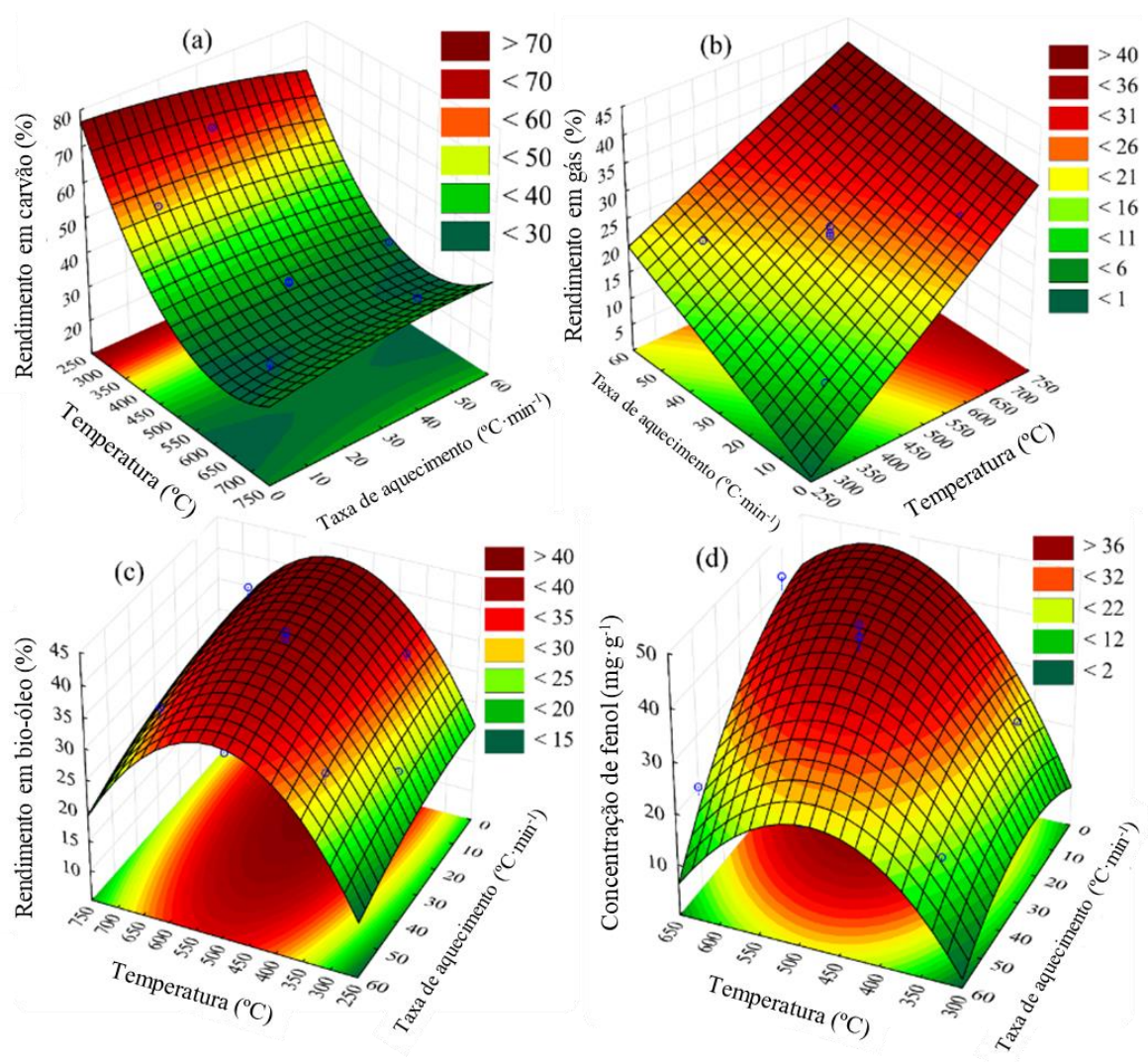
Fonte: elaborado pelo autor (2023)

5.2.1 Efeito da temperatura nas respostas

As superfícies de resposta também foram avaliadas com base nos modelos ajustados, conforme a Figura 13, de forma que os efeitos da temperatura e da taxa de aquecimento nas respostas foram investigados. De acordo com a Figura 13a e a Tabela 5, quanto mais baixa a temperatura, maior o rendimento do biocarvão. Isto pode ser explicado pela menor volatilização

e menor decomposição da biomassa, o que permite que mais material se converta em carbono fixo (BHATTACHARJEE e BISWAS, 2018; RESHAD *et al.*, 2019; KAWALE e KISHORE, 2020). Além disso, maiores rendimentos de biocarvão de 55,32% e 47,80% foram obtidos na menor temperatura de 350 °C, enquanto menores rendimentos de 31,92% e 30,56% na maior temperatura de 650 °C. Wang *et al.* (2018) apresentaram resultados semelhantes usando bambu, onde o rendimento do biocarvão diminuiu de 46,26% a 400 °C para 31,57% a 600 °C. Além disso, de acordo com Yu *et al.* (2019), o rendimento do biocarvão da pirólise da planta *Hinoki Cypress* diminuiu gradualmente de 32,7% a 350 °C para 20,7% a 600 °C.

Figura 13 - Efeitos da temperatura e da taxa de aquecimento nas superfícies de resposta: (a) rendimento em biocarvão, (b) rendimento em gás, (c) rendimento em bio-óleo (d) concentração de fenol.



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

A eficiência de conversão de biomassa em óleo aumentou com a temperatura até que um rendimento máximo foi alcançado, conforme apresentado na Figura 13c. Isso está de acordo com o aumento da energia disponível para quebrar as ligações da biomassa. Após este ponto, o

rendimento do bio-óleo diminuiu com a temperatura, visto que acontece o craqueamento secundário de compostos voláteis e, consequentemente, o aumento do rendimento do gás de 500 °C para 650 °C (ISAHAK *et al.*, 2012). A Figura 13b confirma esta hipótese, uma vez que o rendimento do gás aumentou com a temperatura atingindo um máximo de 40,32% a 710 °C e 30 °C·min⁻¹ (GARG *et al.*, 2016; PAENPONG e PATTIYA, 2016; VARMA e MONDAL, 2017; BHATTACHARJEE e BISWAS, 2018). Comportamento semelhante foi encontrado por Yu *et al.* (2019), onde o rendimento do gás aumentou de 11,5% a 350 °C para 15,5% a 600 °C.

Em comparação com outros trabalhos, rendimentos mais elevados de bio-óleo na temperatura de 500–550 °C concordam com a literatura, onde os maiores valores foram encontrados para temperaturas entre 450 °C e 500 °C (PÜTUN *et al.*, 2004; ISAHAK *et al.*, 2012; SHARMA e SHETH, 2015; GARG *et al.*, 2016; PAENPONG e PATTIYA, 2016; VARMA e MONDAL, 2017; BHATTACHARJEE e BISWAS, 2018; KAWALE e KISHORE, 2020). Por exemplo, Reshad *et al.* (2019) observaram que para uma taxa de aquecimento de 30 °C·min⁻¹, o rendimento de óleo da casca do coco aumentou de 350 °C para 500 °C e diminuiu a partir desse ponto. De acordo com Gao *et al.* (2016), as temperaturas mais elevadas são responsáveis pela carbonização de sólidos e produção de gases não condensáveis de pequeno peso molecular. Assim, uma temperatura ótima para a produção de bio-óleo deve ser alta o suficiente para volatilizar os produtos, mas não tão alta para causar degradação secundária do óleo vaporizado.

A concentração de fenol no bio-óleo apresentou comportamento semelhante ao rendimento do bio-óleo como apresentado na Figura 13d, de forma que o aumento da temperatura aumentou a C_{fenol} até uma temperatura no intervalo 500–550 °C. Após o valor ótimo, a C_{fenol} diminuiu com a temperatura. Resultados análogos foram relatados para o bio-óleo obtido de borracha e sementes de romã, onde para uma taxa de aquecimento de 30 °C·min⁻¹, a C_{fenol} aumentou com a temperatura até 500 °C e diminuiu após este ponto (600-800 °C) (UÇAR e KARAGÖZ, 2009; RESHAD *et al.*, 2019). Chen *et al.* (2016) e Kawale e Kishore (2020) descreveram comportamento equivalente para o bio-óleo produzido a partir de madeira de choupo e biomassa de *Delonix regia*, onde um valor máximo da C_{fenol} foi identificado a 550 °C (50 °C·min⁻¹) e 600 °C (20 °C·min⁻¹), respectivamente.

5.2.2 Efeitos da taxa de aquecimento nas respostas

De acordo com a Figura 13a, o rendimento do biocarvão diminuiu drasticamente com o aumento da temperatura. Entretanto, esse rendimento aumentou ligeiramente ao diminuir a taxa de aquecimento e a temperatura. Comportamento semelhante foi encontrado por Carrier *et al.*

(2011) na pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Por outro lado, a taxa de aquecimento teve um impacto reduzido no rendimento de sólidos em altas temperaturas. Para o caso do gás, o efeito da taxa de aquecimento no rendimento do gás foi menor do que o da temperatura. No entanto, quanto maior a taxa de aquecimento, maior o rendimento de gás, conforme apresentado por outros pesquisadores (CHENG *et al.*, 2019; RESHAD; TIWARI; GOUD, 2019).

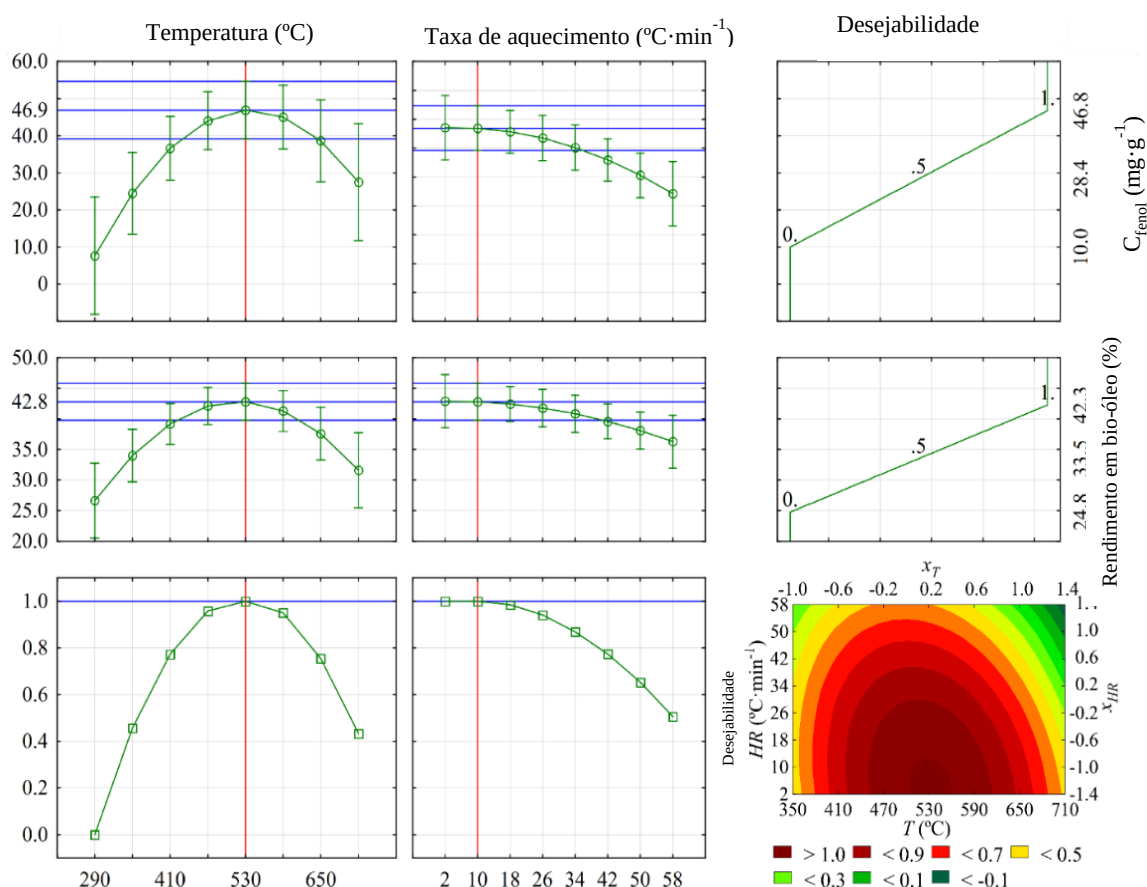
O rendimento do bio-óleo e a concentração de fenol diminuíram com o aumento da taxa de aquecimento, conforme apresentado na Figura 13c-d, com exceção de um pequeno aumento na segunda resposta de 2 a 10 °C·min⁻¹ indicando uma condição ótima. Outros autores apresentaram resultados semelhantes para o rendimento do bio-óleo devido ao aumento da formação de gás (TUNCEL e GERCEL, 2004; CHENG *et al.*, 2019; RESHAD *et al.*, 2019; CHOUDHURY *et al.*, 2020). No entanto, resultados opostos também foram relatados, em que quanto maior a taxa de aquecimento, maior o rendimento líquido ou uma condição ótima foi encontrada (CARRIER *et al.*, 2011; GAO *et al.*, 2016; BHATTACHARJEE e BISWAS, 2018; CHOUDHURY *et al.*, 2020).

Essas diferenças estão relacionadas ao tipo de biomassa, temperatura, taxa de fluxo de nitrogênio e outros fatores. Por exemplo, Choudhury *et al.* (2020) encontraram uma diminuição do rendimento de bio-óleo da fibra de coco ao aumentar a taxa de aquecimento para uma temperatura fixa de 400 °C e uma taxa de fluxo de N₂ de 200 mL·min⁻¹. Relacionado a C_{fenol}, Reshad *et al.* (2019) investigaram a concentração de compostos no bio-óleo da torta de semente da seringueira (*Hevea brasiliensis*) para uma temperatura de 500 °C. A taxa de aquecimento variou de 10 até 40 °C·min⁻¹ e um valor ótimo para a C_{fenol} foi encontrado a 30 °C·min⁻¹.

5.2.3 Otimização da pirólise

Os valores críticos para rendimento de biocarvão, rendimento de bio-óleo e concentração de fenol também foram investigados. Nesse caso, os maiores valores foram 67,1%, 42,9% e 47,2 mg·g⁻¹ de massa de fenol por massa de bio-óleo adotando os valores codificados de temperatura (T) e taxa de aquecimento (HR) de (x_T, x_{HR}) = (-1,400; -1,400), (x_T, x_{HR}) = (0,109; -1,300) e (x_T, x_{HR}) = (0,289; -1,329) equivalente a (T, HR) = (290,0 °C ; 2,0 °C·min⁻¹), (T, HR) = (516,4 °C ; 4,0 °C·min⁻¹) e (T, HR) = (543,4 °C ; 3,4 °C·min⁻¹).

Figura 14 - Resultados da função de desejabilidade para a relação entre rendimento em bio-óleo e C_{fenol} .



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

A partir desses resultados, as temperatura de 516,4 a 543,4 °C e as taxas de aquecimento de 3,4 a 4,0 °C·min⁻¹ puderam ser escolhidas, uma vez que os valores ótimos de rendimento de bio-óleo e C_{fenol} foram obtidos. Por outro lado, uma análise de *trade-off* com base nos valores unitários da função de desejabilidade sugeriu valores ótimos de rendimento de bio-óleo e C_{fenol} de 42,8% e 46,9 mg·g⁻¹, respectivamente, adotando $(x_T, x_{HR}) = (0,2; -1,0)$ equivalente a $(T, HR) = (530,0\text{ °C}; 10,0\text{ °C·min}^{-1})$, conforme apresentado na Figura 14. Esses resultados demonstraram que se deve ter atenção na otimização multirresposta, uma vez que a condição ótima pode estar fora da faixa recomendada para respostas individuais, como no caso da taxa de aquecimento.

5.3 Caracterização do bio-óleo

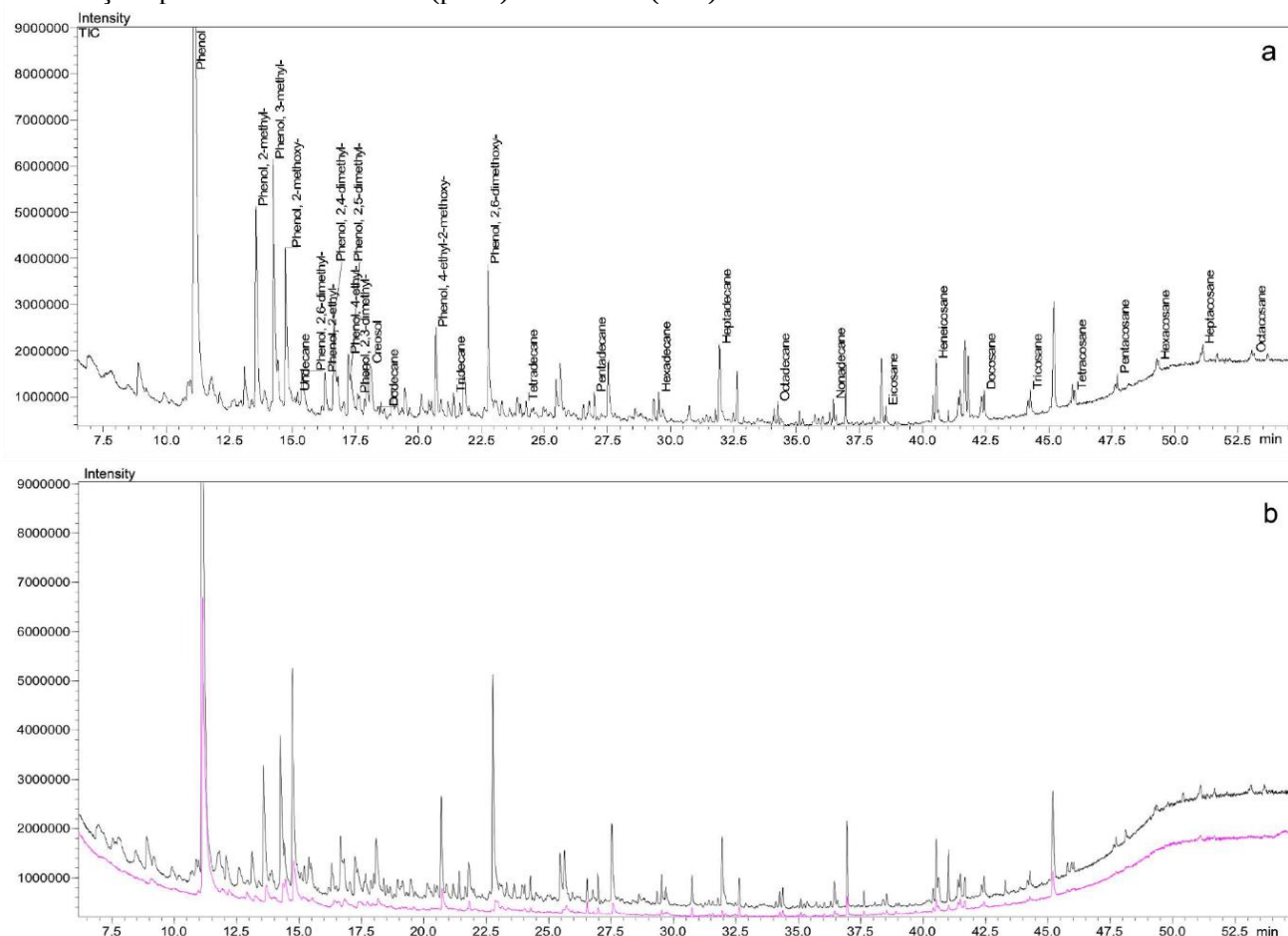
As frações do bio-óleo produzidas em diferentes condições pirolíticas foram caracterizadas por CG-EM usando uma abordagem qualitativa e semiquantitativa. Os componentes foram identificados por comparação dos espectros de massa com aqueles fornecidos pela biblioteca de equipamentos (NIST-14) e verificando os valores do índice de

retenção. A Figura 15 apresenta o cromatograma da análise do bio-óleo obtido pela pirólise da inflorescência do coqueiro. Foram identificados 64 compostos comparando as áreas de picos como apresentado na Tabela 7.

Os compostos detectados no bio-óleo foram fenóis, hidrocarbonetos, ésteres, cetonas, ácidos, álcoois e furanos. Os sete compostos majoritários foram os fenóis e representaram 68,17% da área total, a saber: fenol - 35,76%; 3-metilfenol - 8,69%; 2-metilfenol - 7,79%; 2-metoxifenol - 6,09%; 2,6-dimetoxifenol - 4,84%; 2,4-dimetilfenol - 2,81%; 4-etil-2-metoxifenol - 2,17%. Além disso, os fenóis foram a principal classe detectada contendo 18 compostos e 77,78% da área total da amostra, conforme apresentado na Figura 16. Já os hidrocarbonetos alcanos compuseram a segunda classe principal identificada com 18 compostos e 8,12% da área total.

Análises cromatográficas do bio-óleo derivado de biomassas do coqueiro, como endocarpo do coco, cascas e fibras, foram relatadas em outros trabalhos (TSAI *et al.*, 2006; FARDHYANTI e DAMAYANTI, 2017; FARDHYANTI *et al.*, 2018). No entanto, os resultados do bio-óleo da inflorescência do coqueiro não foram encontrados na literatura. Apesar disso, os resultados deste estudo concordaram com os relatados incluindo as mesmas classes de compostos, onde os fenóis eram a principal classe de produtos. Por exemplo, áreas fenólicas totais de 47,03%, 62,32% (valor normalizado) e 79,78% foram obtidas por Fardhyanti *et al.* (2018), Fardhyanti e Damayanti (2017) e Tsai *et al.* (2006) da análise de CG-EM do bio-óleo produzido a partir de cascas de coco. Enquanto isso, a área fenol total normalizada de 66,02% foi alcançada por Choudhury *et al.* (2020) da análise de CG-EM do bio-óleo produzido a partir da fibra do coco.

Figura 15 - Cromatograma de íons totais (CIT-CG/EM). (a) CIT original com os principais compostos identificados para o bio-óleo obtidos da corrida 5 a $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $HR = 30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; e (b) comparação de condições pirolíticas da corrida 5 (preto) e corrida 2 (rosa) a $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $HR = 50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Tabela 7 - Identificação de picos nas amostras de bio-óleo anidro obtidas pela pirólise da inflorescência do coqueiro.

tr (min)	Composto	Área (%)	Fórmula	IR _{Calc}	IR _{Lit}	Referência
8,89	2-metilciclopent-2-en-1-ona	1,783	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	907	905,0	Whitfield e Mottram (2001)
9,20	1-(furan-2-il)etanona	0,172	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	916	914,0	Methven et al. (2007)
10,96	3-metilciclopent-2-en-1-ona	0,250	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	970	969,0	Piyachaiseth, Jirapakkul e Chaiseri (2011)
11,10	Fenol	35,763	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	975	979,9	Helmig et al (1996)
13,10	2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona	1,372	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	1036	1040,0	Whitfield e Mottram (2001)
13,56	2-metilfenol	7,799	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	1050	1052,0	Mahadevan e Farmer (2006)
13,91	Fenil acetato	0,152	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	1060	1068,0	Tret'yakov (2007)
14,42	3-metilfenol	8,695	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	1076	1077,0	Baccouri et al (2007)

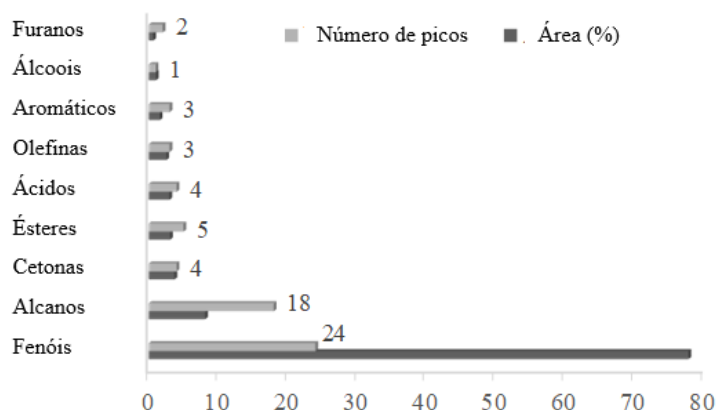
14,73	2-metoxifenol	6,094	C ₇ H ₈ O ₂	1085	1090,0	Gocmen et al. (2005)
15,10	Metilbenzoato	0,085	C ₈ H ₈ O ₂	1096	1094,0	Bertrand, Comte e Piola (2006)
15,21	Undecano	0,275	C ₁₁ H ₂₄	1100	1100,0	Tobias et al. (2009)
15,38	2,6-dimetilfenol	0,783	C ₈ H ₁₀ O	1105	1105,5	Song et al. (2003)
15,47	2-metilbenzofurano	0,477	C ₉ H ₈ O	1108	1109,0	Rostad e Pereira (1986)
16,30	2-etilfenol	1,025	C ₈ H ₁₀ O	1134	1136,5	Mjøs, Meier e Boitsov (2006)
16,65	2,4-dimetilfenol	2,805	C ₈ H ₁₀ O	1145	1148,9	Mjøs, Meier e Boitsov (2006)
17,22	4-etilfenol	1,501	C ₈ H ₁₀ O	1163	1165,8	Mjøs, Meier, et al. (2006)
17,33	2,5-dimetilfenol	1,070	C ₈ H ₁₀ O	1166	1167,0	Varlet et al. (2006)
17,60	2,3-dimetilfenol	0,311	C ₈ H ₁₀ O	1175	1178,9	Mjøs, Meier e Boitsov (2006)
17,97	Naftaleno	0,901	C ₁₀ H ₈	1186	1185,0	Tzakou et al. (2000)
18,09	4-metilfenol	0,623	C ₈ H ₁₀ O ₂	1190	1192,0	Varlet et al. (2006)
18,45	Dodecano	0,123	C ₁₂ H ₂₆	1200	1200,0	Kind et al. (2009)
18,52	2,4,6-trimetilfenol	0,224	C ₉ H ₁₂ O	1204	1204,1	Song et al. (2003)
19,14	3-(1-metiletil)fenol	0,507	C ₉ H ₁₂ O	1224	1227,3	Mjøs, Meier e Boitsov (2006)
19,37	2,3,6-trimetilfenol	0,092	C ₉ H ₁₂ O	1232	1239,3	Mjøs, Meier e Boitsov (2006)
19,46	2-etil-5-metilfenol	0,729	C ₉ H ₁₂ O	1235	1225,0	Schneider (2013)
20,52	2,3,5-trimetilfenol	0,299	C ₉ H ₁₂ O	1270	1275,0	Rostad e Pereira (1986)
20,70	4-etil-2-metoxifenol	2,175	C ₉ H ₁₂ O ₂	1276	1268,0	Boulanger e Crouzet (2001)
21,40	Tridecano	0,640	C ₁₁ H ₁₀	1299	1299,0	Adams (2017)
21,78	2-metóxi-4-vinilfenol	0,708	C ₉ H ₁₀ O ₂	1312	1312,0	Sampaio e Nogueira (2006)
21,84	1-metilnaftaleno	0,560	C ₁₁ H ₁₀	1314	1313,4	Song et al. (2003)
22,16	4-(1-metilpropil)fenol	0,058	C ₁₀ H ₁₄ O	1325	1317,9	Mjøs, Meier e Boitsov (2006)
22,77	2,6-dimetoxifenol	4,845	C ₈ H ₁₀ O ₃	1346	1357,0	Da Silva et al. (1999)
23,05	4-alil-2-metoxifenol	0,148	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1356	1356,0	Viña e Murillo, 2003
23,31	2-metóxi-4-propilfenol	0,323	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1366	1356,0	Boulanger e Crouzet (2000)
24,28	Tetradecano	0,253	C ₁₄ H ₃₀	1399	1400,0	Adams (2017)
24,48	(E) - 2-metóxi-4-(prop-1-enil)fenol	0,155	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1407	1403,0	Nogueira et al. (2001)
25,06	2,3-dimetilnaftaleno	0,125	C ₁₂ H ₁₂	1428	1438,0	Havenga e Rohwer (1999)
25,47	Álcool 2,3-dimetóxi-benzenometanol	1,054	C ₉ H ₁₂ O ₃	1443	1449,0	Zhao et al. (2008)
25,63	(Z) - 2-metóxi-4-(1-propenil)fenol	1,047	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1449	1448,0	Varlet et al. (2007)
26,98	Pentadecano	0,417	C ₁₅ H ₃₂	1499	1500,0	Adams (2017)

29,34	1-hexadeceno	0,408	C ₁₆ H ₃₂	1592	1592,0	Bravo e Hotchkiss (1993)
29,53	Hexadecano	0,581	C ₁₆ H ₃₄	1599	1600,0	Adams (2017)
31,43	Heptadecano	1,838	C ₁₈ H ₃₈	1699	1700,0	Adams (2017)
34,26	Octadecano	0,383	C ₁₈ H ₃₈	1799	1800,0	Adams (2017)
35,11	Neofitadieno	0,228	C ₂₀ H ₃₈	1838	1837,0	Fokialakis et al. (2002)
35,72	Ciclopentadecanona	0,204	C ₁₅ H ₂₈ O	1866	1862,0	Didaoui et al. (1997)
36,46	Nonadecano	0,514	C ₁₉ H ₄₀	1899	1900,0	Adams (2017)
36,96	Hexadecanoato de Metila	1,250	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1923	1926,0	Rostad e Pereira (1986)
38,37	Octadecanoato de etila	1,343	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	1991	1990,0	Adams (2017)
38,54	Eicosano	0,282	C ₂₀ H ₄₂	1999	2000,0	Adams (2017)
40,53	Heneicosano	1,119	C ₂₁ H ₄₄	2098	2100,0	Adams (2017)
40,63	9-octadecenoato de metila	0,240	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	2103	2100,0	Huang et al. (2009)
41,03	Octadecanoato de metila	0,191	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	2124	2128,0	Rostad e Pereira (1986)
41,69	Ácido octadeca-9,12-dienóico	1,442	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	2159	2159,0	Javidnia et al. (2004)
41,81	Ácido 11-octadecenóico	1,111	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	2165	2161,8	Tret'yakov (2007)
42,34	Docoseno	0,455	C ₂₂ H ₄₄	2193	2195,0	Nogueira et al. (2001)
42,45	Docosano	0,401	C ₂₂ H ₄₆	2199	2200,0	Adams (2017)
44,19	1-Eicosanol	0,301	C ₂₀ H ₄₂ O	2293	2292,0	Rostad e Pereira (1986)
44,29	Tricosano	0,315	C ₂₃ H ₄₈	2299	2300,0	Adams (2017)
46,03	Tetracosano	0,197	C ₂₄ H ₅₀	2398	2400,0	Adams (2017)
47,73	Pentacosano	0,231	C ₂₅ H ₅₂	2499	2500,0	Adams (2017)
49,35	Hexacosano	0,146	C ₂₆ H ₅₄	2598	2600,0	Adams (2017)
51,11	Heptacosano	0,296	C ₂₇ H ₅₆	2698	2700,0	Adams (2017)
53,15	Octacosano	0,106	C ₂₈ H ₅₈	2799	2800,0	Adams (2017)

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Além disso, áreas fenólicas totais de 66,10% e 71,79% foram relatadas por Almeida *et al.* (2013) e Schena *et al.* (2019), respectivamente, a partir de análises de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do bio-óleo obtido a partir de fibras de coco. Portanto, o bio-óleo produzido por pirólise da inflorescência do coqueiro demonstrou ser uma excelente fonte de fenóis, que são compostos importantes nas indústrias alimentícia, farmacêutica, têxtil (couro), química e outras (FARDHYANTI e DAMAYANTI, 2017; PANZELLA e NAPOLITANO, 2017; TUNG MUNNITHUM *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2019; AUAD *et al.*, 2020).

Figura 16 - Distribuição do número de picos e área percentual de acordo com a classe de compostos para o bio-óleo da inflorescência do coqueiro identificado por CG-EM.



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

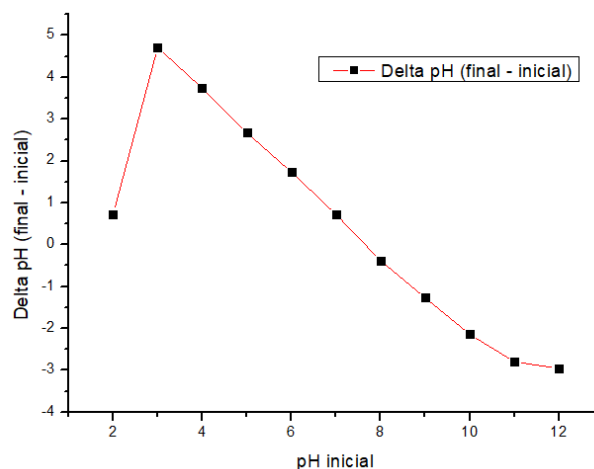
5.4 Caracterização do carvão ativado

O carvão produzido através da pirólise da inflorescência do coqueiro na temperatura de 650 °C e 10 °C·min⁻¹ bem como o carvão ativado com K₂CO₃ produzido a partir dele foram caracterizados através das técnicas de ponto de carga zero, CHNS, FTIR, TG/DTG, DRX, BET e MEV de modo a verificar as características dos carvões obtidos. Além disso, as análises de CHNS, FTIR, TG/DTG, DRX e MEV foram realizadas também para a biomassa de inflorescência do coqueiro.

5.4.1 Ponto de carga zero (pHz)

Nas Figuras 17 e 18, encontra-se os gráficos obtidos para o ponto de carga zero do carvão *in natura* e do carvão ativado. Observou-se um ponto de carga zero de 7,8 para o carvão produzido a partir da inflorescência do coqueiro e um ponto de carga zero de 5,8 para o carvão ativado.

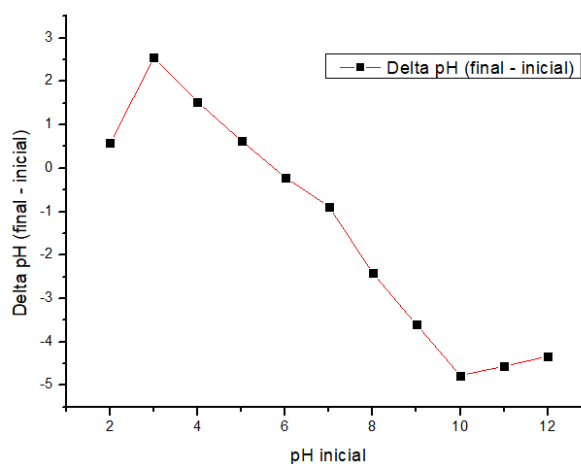
O pHz indica o caráter ácido ou básico da superfície do carvão ativado. Para o carvão sem ativação, uma vez que o pH de 7,8 foi obtido, tem-se uma superfície básica. Em superfícies básicas, há uma tendência maior de haver a interação com ânions, uma vez que os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado podem estar dissociados e gerar íons hidroxila (OH⁻) quando expostos a um meio aquoso. Esse carvão poderia ser aplicado na adsorção de substâncias ácidas, como íons metálicos carregados positivamente ou compostos orgânicos ácidos (GONZÁLEZ-DELGADO *et al.*, 2022).

Figura 17 - Ponto de carga zero para o carvão *in natura*

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Em contrapartida, para o carvão ativado, observou-se uma superfície de caráter ácido. Uma superfície ácida possui uma tendência maior de interagir com cátions, uma vez que os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado podem estar dissociados e gerar íons hidrônio (H^+) quando expostos a um meio aquoso. Esse carvão poderia ser aplicado na adsorção de substâncias como íons carregados negativamente ou compostos orgânicos básicos. Isso pôde ser observado experimentalmente devido à maior afinidade do carvão ativado com o corante azul de metileno que possui caráter básico (GUILHEN *et al.*, 2022).

Figura 18 - Ponto de carga zero para o carvão ativado



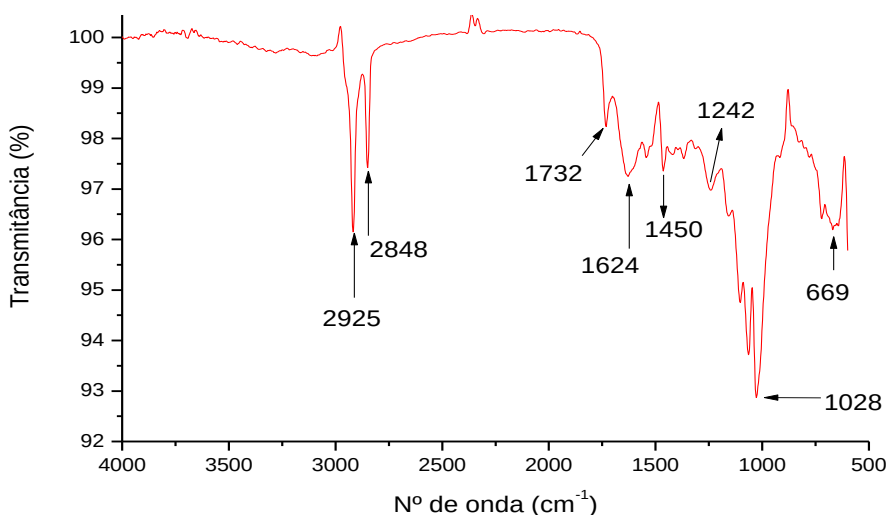
Fonte: elaborado pelo autor (2023)

5.4.2 Espectrometria por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 19 apresenta o espectro de FTIR referente a inflorescência do coqueiro. O espectro apresenta uma banda em 2925 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C-H de grupos

metílicos e metilênicos, comuns em materiais lignocelulósicos. A banda de absorção em 2848 cm^{-1} é tipicamente associada a uma vibração de estiramento de grupo funcional alquil (C-H) ligado a carbono sp^3 . A banda de absorção em 1732 cm^{-1} é geralmente associada à presença de uma ligação carbono-oxigênio dupla (C=O), como a encontrada em grupos funcionais como cetonas, aldeídos ou ésteres. A banda observada em 1624 cm^{-1} é característica de estiramento vibracional da ligação C=C de compostos aromáticos. Por outro lado, a vibração em 1450 cm^{-1} pode ser associada a deformação das ligações C-C de anéis aromáticos. A banda em 1028 cm^{-1} é frequentemente associada a vibrações de estiramento de ligações C-O. A banda em aproximadamente 669 cm^{-1} é comumente associada a vibrações de estiramento de ligações C-C e pode ser encontrada em compostos orgânicos que possuem cadeias carbônicas longas ou ramificadas (IGBOKE *et al.*, 2023).

Figura 19 - Espectros de FTIR da inflorescência do coqueiro *in natura*



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

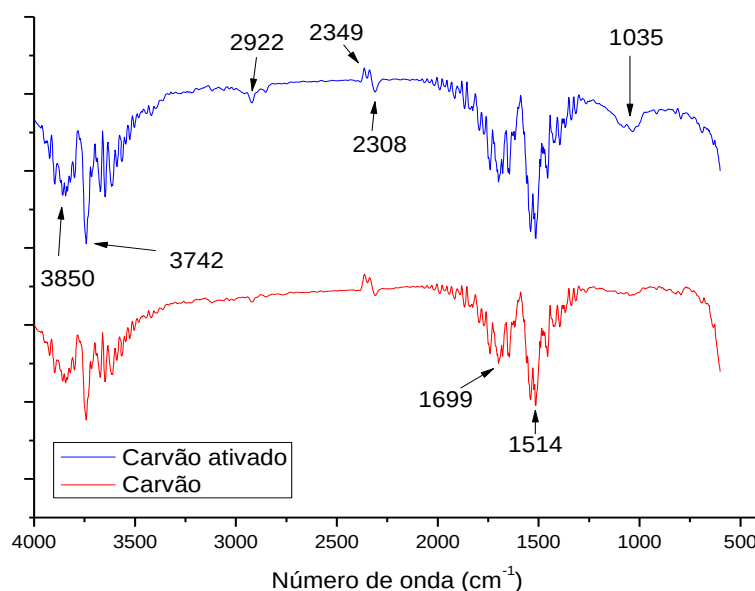
A Figura 20 apresenta o comparativo entre os espectros do FTIR do carvão produzido a partir da inflorescência do coqueiro e do carvão ativado com K_2CO_3 . Observam-se bandas em ambos os carvões próximas aos seguintes números de onda: 3850 , 3742 , 2349 , 2308 , 1699 e 1514 cm^{-1} . Além disso, observa-se o aparecimento de bandas no carvão ativado nos números de onda de 2922 e 1035 cm^{-1} .

Nos carvões, a banda em 3850 cm^{-1} sugere a presença de grupos hidroxila (-OH) provenientes de componentes orgânicos presentes na biomassa original. A banda em 3742 cm^{-1} pode estar associada a vibrações de estiramento de ligações N-H, sugerindo a presença de grupos amino (-NH) ou amidas no biocarvão provenientes de compostos nitrogenados da biomassa original. Uma banda em 2349 cm^{-1} pode indicar a presença de grupos ciano (-CN) ou nitro (-NO₂) no biocarvão provenientes de compostos nitrogenados presentes na biomassa

original ou formados durante o processo de pirólise. A banda em 2308 cm^{-1} pode estar associada a vibrações de estiramento de ligações $\text{C}\equiv\text{C}$, indicando a presença de alquinos ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) no biocarvão. Esses grupos podem estar presentes como resíduos de compostos com ligações triplas de carbono na biomassa original (LIU, 2021).

A banda em 1699 cm^{-1} pode estar associada a vibrações de estiramento de ligações $\text{C}=\text{O}$, sugerindo a presença de grupos carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) no biocarvão. Esses grupos podem ser provenientes de compostos como cetonas, aldeídos, ésteres ou ácidos carboxílicos presentes na biomassa original. Em contrapartida, a banda em 1514 cm^{-1} pode acontecer devido a presença de ligações $\text{C}=\text{C}$ em anéis aromáticos ou sistemas conjugados no biocarvão. Essa característica pode ser atribuída a compostos fenólicos ou outros componentes aromáticos presentes na biomassa original (BORGES, 2015).

Figura 20 - Caracterização por FTIR do carvão produzido a partir da inflorescência do coqueiro e do carvão ativado



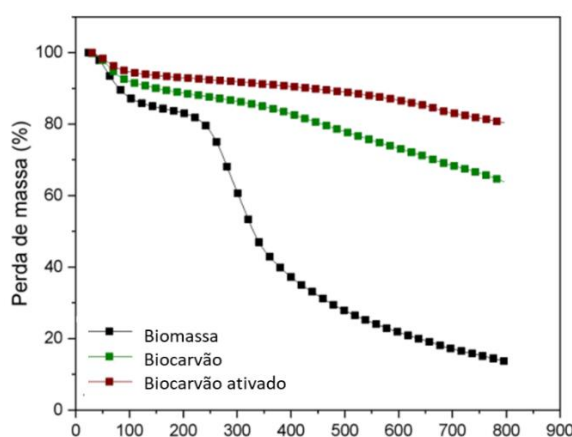
Fonte: elaborado pelo autor (2023)

No carvão ativado, as bandas em 2922 cm^{-1} podem estar associadas a vibrações de estiramento das ligações C-H em grupos metil e metileno, indicando grupos alifáticos ou hidrocarbonetos na estrutura do biocarvão ativado. Já a banda na região de 1035 cm^{-1} pode estar associada a vibrações de estiramento das ligações C-O e C-O-C em grupos éter. A presença dessa banda sugere a formação de grupos éter durante o processo de ativação, possivelmente devido à interação entre o K_2CO_3 e os componentes orgânicos do biocarvão (PINJI *et al.*, 2021).

5.4.3 Análise Termogravimétrica. (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

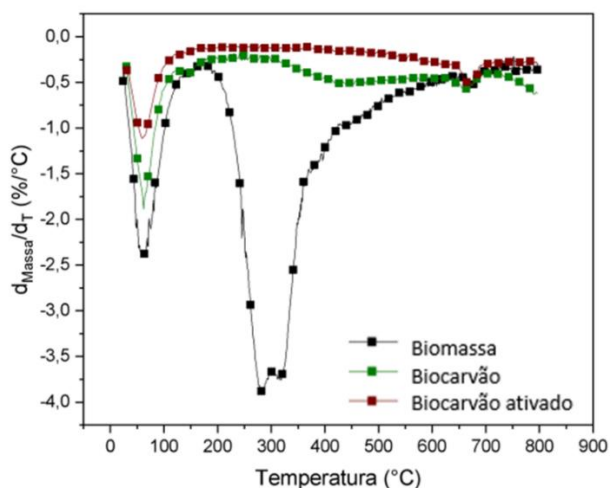
As curvas de análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) são apresentadas nas Figuras 21 e 22, respectivamente. A degradação da biomassa basicamente apresenta três zonas. A primeira zona até 180 °C onde é observada uma perda de massa de aproximadamente 16%. A partir desse ponto é observada a degradação da hemicelulose, celulose e lignina. De 180 °C a 650 °C é a segunda zona, com uma alta perda de massa diretamente ligada ao processo de carbonização da biomassa. No terceiro estágio, observa-se entre 650 °C e 750 °C um pico para as três amostras analisadas o que é devido a decomposição da lignina e/ou decomposição térmica de componentes orgânicos dos carvões. Após essas temperaturas, há uma estabilização da taxa de perda de massa, que também indica um decréscimo no processo de conversão (EL-SAYED *et al.*, 2023).

Figura 21 - Perda de massa em função da temperatura empregada para biomassa, biocarvão e biocarvão ativado



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Figura 22- Curvas de DTG em função da temperatura



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

A Tabela 8 apresenta as temperaturas de *onset* (T_{onset}) que corresponde à temperatura inicial de decomposição térmica e o percentual de perda de massa em cada um dos eventos 1 a 3, observados nas Figuras 21 e 22. A Tabela 9 apresenta as temperaturas máximas de degradação térmica observadas para as amostras.

Tabela 8 - Dados da curva de termogravimetria da biomassa, biocarvão e biocarvão ativado

Amostra	T_{onset} (°C)			% Perda de massa		
	Evento 1	Evento 2	Evento 3	Evento 1	Evento 2	Evento 3
Biomassa	46,8	236,0	666,0	15,9	63,9	6,5
Biocarvão	60,5	379,5	645,2	15,3	11,7	9,1
Biocarvão ativado	46,3	--	665,4	14,2	--	5,3

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Tabela 9 - Dados de temperatura de maior taxa de decomposição térmica (T_{max}) para as amostras estudadas

Amostra	T_{max} (°C)		
	Evento 1	Evento 2	Evento 3
Inflorescência	62,4	280,6	675,4
Carvão	62,0	427,4	669,3
Carvão ativado	59,3	--	665,2

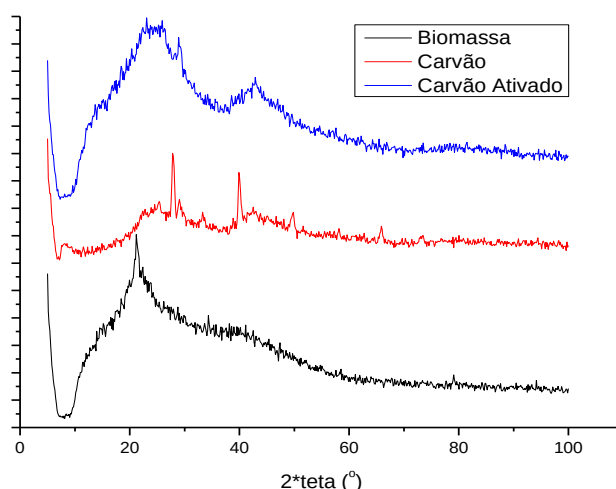
Fonte: elaborado pelo autor (2023)

5.4.4 Difração de raio-X (DRX)

Na Figura 23, pode-se observar a sobreposição dos difratogramas das amostras da biomassa da inflorescência do coqueiro, do carvão produzido a 650 °C e do carvão ativado com bicarbonato de potássio (K_2CO_3). Observa-se no difratograma referente a inflorescência que a estrutura física amorfa é predominante na região de varredura 2θ analisada em teste DRX, com apenas um pico de intensidade máxima em 22,58°, de difração da estrutura, estando em concordância com resultados encontrados na literatura (SANGIAN e WIDJAJA, 2017; WANG *et al.*, 2023). Este efeito pode ser explicado pela lignina e hemicelulose amorfas, pertencerem a composição da inflorescência do coqueiro, ou seja, a biomassa é rica em material lignocelulósico e, conseqüentemente, resulta em uma predominância da estrutura amorfa à cristalina.

Pode-se observar no difratograma um pico característico da parte orgânica do material, celulose, o qual não está mais presente tanto no carvão como no carvão ativado, demonstrando que esta foi totalmente convertida durante o processo de pirólise, em bio-óleo, gases voláteis e carvão, material de interesse (WANG *et al.*, 2023).

Figura 23 - Comparação entre os difratogramas para biomassa, carvão e carvão ativado



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

5.4.5 Ensaio de área superficial (BET)

Através da análise de adsorção/dessorção de N_2 foi determinada a área superficial do carvão *in natura* e do carvão ativado quimicamente com K_2CO_3 . Os resultados para área superficial, volume de poro e diâmetro de poro encontram-se dispostos na Tabela 10.

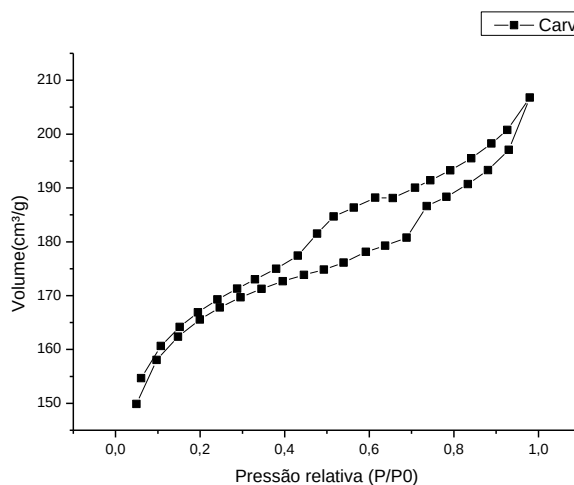
Tabela 10 - Resultados das análises de BET

Carvão	Área superficial	Volume de poro	Diâmetro de poro
<i>In natura</i>	113,0 m^2/g	0,0903 cm^3/g	3,196 nm
Ativado	515,3 m^2/g	0,320 cm^3/g	2,482 nm

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

De acordo com a classificação da IUPAC, materiais porosos são divididos em três classes, dependendo do tamanho de seus poros: microporosos ($< 2nm$), mesoporosos (2-50nm) e macroporosos ($> 50nm$). Assim, ambos os carvões são classificados como mesoporosos. A molécula de azul de metileno possui dimensões aproximadas de 1,70nm x 0,76nm x 0,35nm, isso significa que os diâmetros dos poros dos carvões são maiores que os das moléculas de azul de metileno. Isso permite que a molécula acesse os sítios ativos disponíveis no interior dos poros para adsorção. Com relação à área superficial, o valor de 515,3 m^2/g é aceitável para o processo de adsorção quando comparado a outros materiais utilizados provenientes da fibra do coco (KURNIA *et al.*, 2023; KAMDOD e KUMAR, 2022; ZHANG *et al.*, 2018). A isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para o carvão ativado é apresentada nas Figuras 24. Para o carvão ativado, elas são classificadas como tipo IV, características de material mesoporoso. A histerese também caracteriza materiais mesoporosos e é adequada para o modelo de isoterma tipo IV.

Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o carvão ativado



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Foi reportado na literatura que a aproximadamente 700 °C ocorre a reação dada pela Equação 24. O potássio metálico desenvolve porosidade no carvão pela intercalação de folhas de carvão para aumentar os poros. Devido a remoção de alcatrão e carvão dos poros, microporos e mesoporos poderiam também ser desenvolvidos a uma temperatura de 600 °C (ZHU *et al.*, 2018).

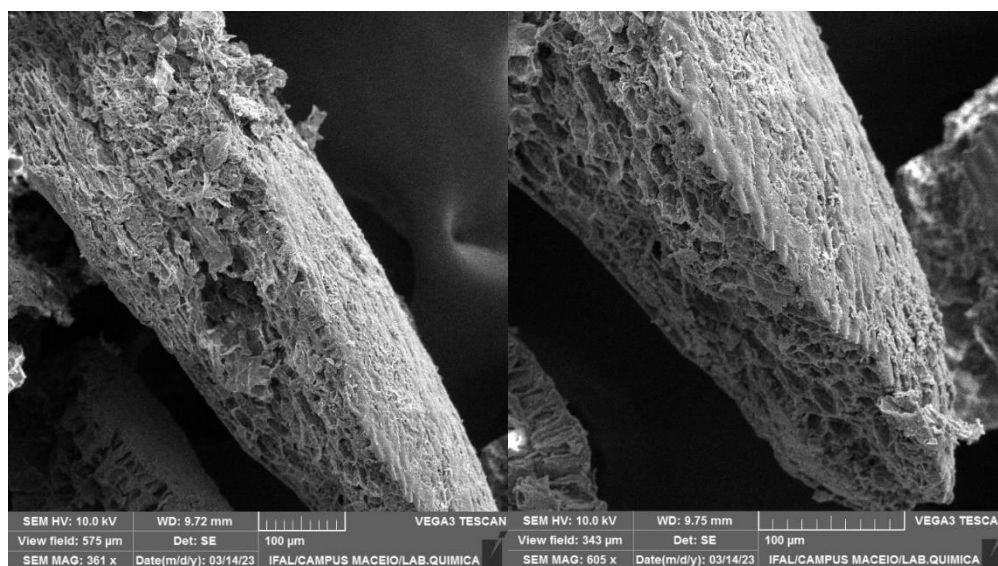


Em condições de altas temperaturas, o carbonato de potássio catalisa a gaseificação da celulose e pequenas quantidades de carbonato de potássio que se anexaram a superfície da biomassa reagem com as moléculas de celulose ao redor, deixando poros não-penetráveis. Se a quantidade de carbonato de potássio anexa à superfície é suficiente, o carbonato de potássio reage com a celulose continuamente e forma poros penetráveis. Quanto maior a temperatura, mais completa é a reação e maior a densidade de poros. A propriedade porosa do carvão ativado foi favorável para a difusão dos poluentes no seu interior, que tem um impacto significativo para melhorar a capacidade de adsorção (ZHU *et al.*, 2018).

5.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

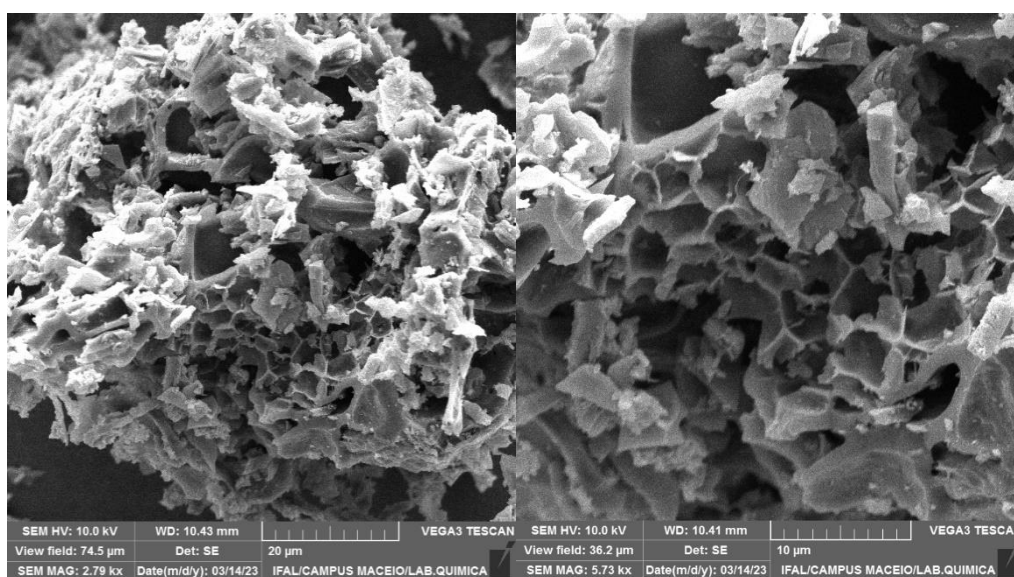
Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas amostras da biomassa e do carvão (antes e após a ativação), com o objetivo de visualizar e comparar as diferenças morfológicas resultantes do processo de pirólise e da ativação química. Os resultados do MEV encontram nas Figuras 25, 26 e 27.

Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura da inflorescência do coqueiro



Fonte: o autor (2023)

Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão vegetal *in natura* produzido



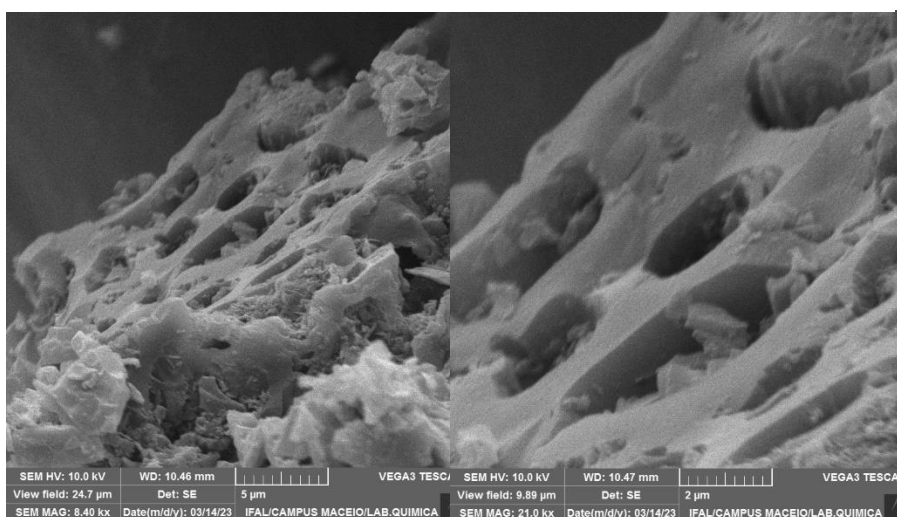
Fonte: o autor (2023)

Ao se examinar a amostra da inflorescência *in natura* (Figura 25), é possível notar a presença de folhas sobrepostas formando placas, com poucos sinais de porosidade. Entretanto, na imagem da inflorescência pirolisada (Figura 26), é perceptível a existência de uma estrutura porosa. Esse fenômeno pode ser atribuído à eliminação de materiais voláteis que foram produzidos durante reações secundárias que ocorreram na estrutura da biomassa durante a pirólise a 600°C. Além disso, foram identificados mesoporos de variados tamanhos e formas no material. Contudo, a estrutura porosa parece estar pouco desenvolvida ou os poros podem estar obstruídos por materiais de decomposição formados durante a carbonização, como o

alcatrão, ou podem estar parcialmente obstruídos devido à desorganização carbônica (TSAI e JIANG, 2018).

A Figura 27 exibe as micrografias dos carvões ativados obtidos por meio da ativação com K_2CO_3 na temperatura de ativação de $500^\circ C$. Após o processo de ativação, a estrutura porosa apresentou cavidades mais evidentes, o que sugere uma porosidade mais acentuada, com superfícies lisas, heterogêneas e com a existência de poros de diferentes tamanhos, corroborando os resultados obtidos nas análises de BET. Esses resultados indicam que os agentes ativadores foram eficientes na criação de poros bem desenvolvidos na superfície do material precursor.

Figura 27 - Microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado produzido



Fonte: o autor (2023)

A formação da estrutura porosa dos carvões se deve à decomposição da matriz carbonácea da inflorescência do coqueiro e da evaporação de compostos voláteis, como o alcatrão, causados pelo agente ativador e pelo tratamento térmico. Essa porosidade é altamente promissora para processos de adsorção, uma vez que os poros de grandes dimensões funcionam como passagens para as moléculas adsorvidas chegarem aos microporos e mesoporos presentes na parede dos mesoporos formados.

5.4.7 Análise elementar (CHNS)

Para análise elementar da inflorescência do coqueiro, do carvão e do carvão ativado foram encontrados os resultados apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise elementar da biomassa, biocarvão e biocarvão ativado com K_2CO_3

Amostra	%C	%H	%N	%S
Biomassa	51,35	5,71	1,56	0
Biocarvão	64,19	2,64	1,07	0
Biocarvão ativado	64,90	3,14	1,12	0

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Observa-se um aumento da quantidade carbono nos carvões comparando à biomassa, o que está de acordo com o trabalho de Suman *et al.* (2017). Em contrapartida, observa-se uma redução no percentual de hidrogênios no carvão em relação a biomassa e um aumento da quantidade de hidrogênio no carvão ativado em comparação com o carvão. Com relação ao percentual de nitrogênio, observa-se uma diminuição do teor de nitrogênio nos carvões em comparação com a biomassa (JOHARI *et al.*, 2016). Não foi detectado enxofre nas amostras analisadas, o que também está similar com as quantidades muito baixas de enxofre observadas na literatura (SUMAN *et al.*, 2017).

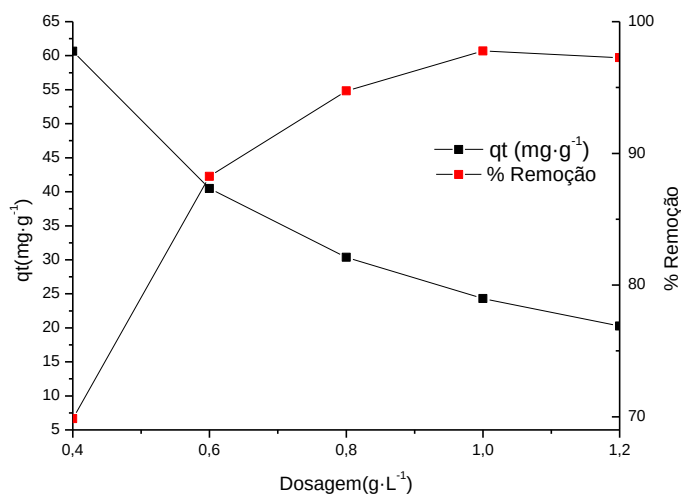
5.5 Adsorção

A adsorção é um processo amplamente utilizado no tratamento de soluções aquosas, permitindo a remoção de contaminantes por meio da fixação de moléculas na superfície de um sólido. Neste estudo, a biomassa da inflorescência do coqueiro foi utilizada como matéria-prima para a produção de carvão ativado por pirólise, seguido de ativação química com K_2CO_3 . Esse material adsorvente apresenta alta área superficial e potencial para remoção de poluentes em meio aquoso. Assim, a compreensão dos mecanismos de adsorção e das condições que influenciam seu desempenho é fundamental para otimizar sua aplicação e viabilizar seu uso em processos sustentáveis.

5.5.1 Teste de Dosagem

Com o intuito de avaliar a concentração de carvão ativado a ser utilizada nos estudos de adsorção, foi realizado um teste de dosagem para avaliar a eficiência de remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas. Os testes foram realizados utilizando as soluções em seus pHs originais onde a concentração de adsorvente variou de 0,4 a 1,2 $g \cdot L^{-1}$. Os resultados encontrados podem ser observados na Figura 28.

Figura 28 - Teste de dosagem de carvão



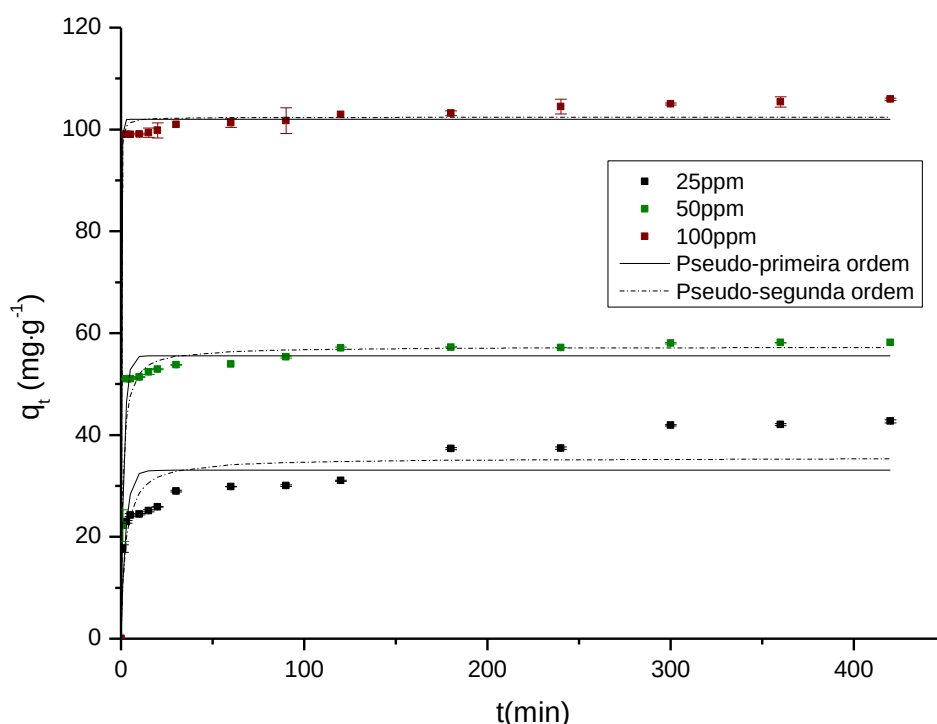
Fonte: elaborado pelo autor (2023)

A dosagem do adsorvente é um fator muito importante pois implica diretamente na viabilidade do processo uma vez que é correlacionada diretamente ao consumo de adsorvente e percentual de remoção. O efeito da dosagem foi avaliado em diferentes dosagens de carvão ativado ($0,4$; $0,6$; $0,8$; 1 e $1,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Na Figura 28, foi observado que enquanto a dosagem do adsorvente aumentou de $0,4$ para $1,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, o percentual de remoção aumentou de $69,9\%$ para $97,3\%$. Isso pode ser explicado pela disponibilidade de sítios ativos de ligação, que tendem a aumentar. Por outro lado, o efeito inverso foi encontrado para a capacidade de adsorção, onde os valores diminuíram de $60,7$ para $20,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, esse feito é explicado pela relação inversa das equações de adsorção em batelada. O ponto de interseção da curva pode ser usado como um indicador da dosagem ideal para o sistema, que nesse caso foi de $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, nesse ponto a capacidade de adsorção foi de $40,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e remoção de $88,3\%$, respectivamente. Essa dosagem foi escolhida então para ser empregada nos experimentos de adsorção que se seguiram (GEORGIN *et al.*, 2022)

5.5.2 Estudos cinéticos

Para os estudos cinéticos foi utilizada a dosagem de $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ encontrada através do teste de dosagem. Foram preparadas três soluções de azul de metileno (25 ppm, 50 ppm e 100 ppm) para avaliar o comportamento cinético da adsorção utilizando o carvão ativado produzido com a inflorescência do coqueiro. As cinéticas foram avaliadas utilizando os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem. Os ajustes aos modelos foram realizados utilizando o *software* Statistica® e encontram-se nas Figuras 29.

Figura 29 - Cinética de adsorção para remoção de azul de metileno (25 ppm, 50 ppm e 100 ppm) utilizando carvão ativado com K_2CO_3 na dosagem de $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e ajuste pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Observa-se inicialmente uma alta capacidade adsorviva que pode ser atribuída à alta disponibilidade de sítios ativos. Com o passar do tempo, observa-se o declínio da taxa de adsorção que pode estar relacionada ao bloqueio desses sítios pelas moléculas de azul de metileno. Após essas moléculas ocuparem todos os sítios disponíveis, o sistema entra em equilíbrio (DANSO-BOATENG *et al.*, 2023).

Observou-se que a taxa de adsorção aumentou proporcionalmente à concentração da solução contendo o corante Azul de Metileno. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que, em concentrações mais elevadas, há um maior número de moléculas de corante em solução, o que aumenta a probabilidade de ocupação dos sítios disponíveis no material adsorvente (KUANG *et al.*, 2020).

Foram utilizados modelos cinéticos de pseudoprimeira (PPO) e pseudossegunda ordem (PSO), em sua forma não linear, para ajustar os dados experimentais. Tanto os ajustes realizados quanto os dados experimentais foram plotados na Figura 29. Os parâmetros cinéticos obtidos a partir desses ajustes, assim como os coeficientes de determinação (R^2) e os erros médios relativos (ARE), estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Comparativo entre os ajustes dos modelos para a cinética de adsorção

Modelo	25 ppm	50 ppm	100 ppm
$q_{e\text{experimental}}$	42,73	58,198	105,95
PPO			
$q_1(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	33,08	55,54	101,97
$k_1(\text{min}^{-1})$	0,390	0,607	3,54
R^2	0,673	0,973	0,991
R^2 ajustado	0,820	0,987	0,996
ARE(%)	19,81	4,78	1,99
PSO			
$q_2(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	35,49	57,318	102,41
$k_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0,0120	0,0176	0,186
R^2	0,789	0,963	0,993
R^2 ajustado	0,888	0,982	0,997
ARE(%)	17,00	4,72	1,90

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Ao comparar os resultados obtidos, verificou-se que os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem se ajustaram bem aos dados experimentais. Para a quantidade adsorvida experimental (q), os valores encontrados no modelo de segunda ordem foram mais próximos dos experimentais. Com relação ao coeficiente de determinação ajustado, valores maiores que 0,8 foram encontrados para ambos os modelos. O erro médio relativo foi o menor para todos os casos no modelo de pseudossegunda ordem. Portanto, o processo de adsorção foi melhor representado pelo modelo de pseudossegunda ordem.

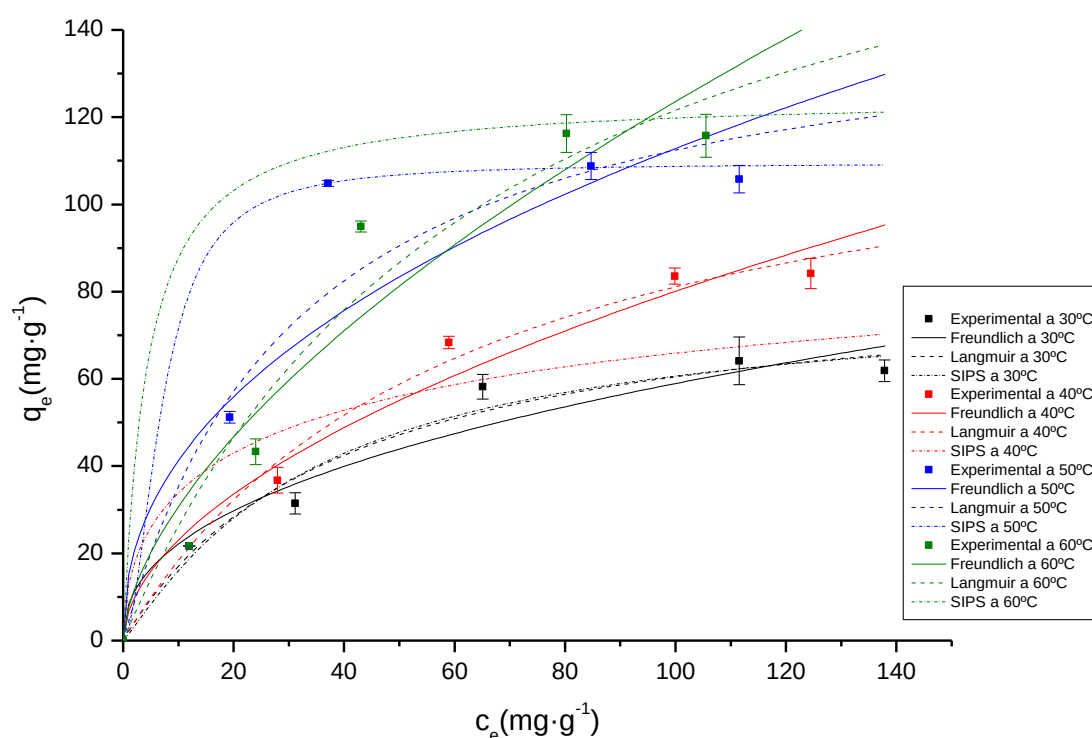
O modelo cinético de pseudoprimeira ordem é caracterizado pela ausência de compartilhamento ou troca de elétrons entre o metal e o adsorvente. Esse modelo considera que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios livres, o que descreve um processo de fisissorção. Diferentemente, o modelo de pseudossegunda ordem assume que a etapa determinante da velocidade é o mecanismo de interação do metal com o adsorvente, que é dependente das interações físico-químicas entre os entes adsorvente-adsorvato. Isso descreve um processo de quimissorção. Portanto, considerando somente os ajustes da cinética do processo, tem-se indícios de quimissorção (AL-HARBY *et al.*, 2021).

Os modelos estudados consideram que a taxa de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número total de sítios livres e ao quadrado desse número, mas não é possível estabelecer um mecanismo específico para o fenômeno de adsorção, pois este é de grande complexidade. Assim, é necessária a realização de estudos de equilíbrio e termodinâmica para uma compreensão mais completa do processo de adsorção. Os pequenos desvios observados nos valores de q_e em comparação com os obtidos pelo modelo de pseudossegunda ordem podem ser atribuídos a possíveis erros na obtenção dos valores experimentais (HUBBE *et al.*, 2019).

5.5.3 Estudo de equilíbrio

Na Figura 30 encontram-se os dados de equilíbrio obtidos para o carvão ativado em contato com as soluções de azul de metileno por 4 h nas temperaturas de 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C. Os dados foram ajustados pelos modelos de Freundlich, Langmuir e SIPS através de ajuste não-linear com função objetivo de Gauss-Newton, um número máximo de iterações de 1000 e um critério de convergência de $1,0 \cdot 10^{-6}$ no *software* STATISTICA®.

Figura 30 - Isotermas de adsorção e ajustes pelos modelos de Freundlich, Langmuir e SIPS



Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Os parâmetros estimados para cada modelo bem como o R^2 e ARE para cada modelo encontram-se na Tabela 13. Foram calculados também os fatores de separação (RL) para as isotermas de Langmuir utilizando a Equação 4. Observa-se na Tabela 13 que todos os modelos se ajustam relativamente bem aos dados experimentais com R^2 maiores que 0,92. Observa-se que o modelo de Langmuir se adapta melhor aos dados do que o modelo de Freundlich. Uma vez que o modelo de SIPS combina elementos de ambos os modelos de Langmuir e Freundlich, é de se esperar que ele tenha um melhor desempenho na representação dos dados de equilíbrio. Em especial, pode-se notar uma melhor representação das isotermas de 50 °C e 60 °C pelo

modelo de SIPS. Essa característica pode advir da capacidade do modelo de SIPS de considerar a interação entre as moléculas adsorvidas (LI *et al.*, 2023).

Tabela 13 - Comparativo entre os ajustes dos modelos de equilíbrio para a adsorção

	Modelo	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Langmuir	$k_L(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0,0255	0,0164	0,0313	0,0148
	$q_{\max}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	84,18	130,65	148,40	203,56
	R^2	0,987	0,996	0,951	0,979
	ARE	9,02	5,06	19,08	15,97
	R_L	0,318	0,318	0,177	0,249
Freundlich	n	2,35	1,85	2,29	1,65
	$k_F[(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})^{1/n}]$	8,33	6,65	15,11	7,63
	R^2	0,978	0,988	0,922	0,965
	ARE	10,50	9,56	23,17	19,66
SIPS	$K_s(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0,0197	0,00943	0,0000315	0,000417
	$q_{\text{ms}}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	79,18	108,85	109,44	124,69
	ms	1,11	1,25	3,51	2,32
	R^2	0,987	0,996	0,997	0,995
	ARE	9,86	6,92	7,92	14,20

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Com base nos valores de R_L calculados para o modelo de Langmuir, podemos analisar a influência da temperatura sobre a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Para todas as temperaturas analisadas (30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C), os valores de R_L ficaram entre 0 e 1, indicando que a adsorção é favorável em todas as condições experimentais. Isso significa que o adsorvato tem maior afinidade pelo adsorvente, o que favorece o processo de adsorção (HAQ *et al.*, 2022).

5.5.4 Estudo termodinâmico

De modo a melhorar a compreensão das características termodinâmicas do sistema em estudo, foram calculados os parâmetros termodinâmicos ΔH° , ΔS° e ΔG° . Para determinar esses parâmetros, os valores da constante de equilíbrio (K_e) foram estimados com base nos parâmetros obtidos através do modelo isotérmico mais adequado, que neste trabalho foi o modelo proposto por SIPS. Utilizando as Equações 7 e 8, pôde-se encontrar os valores de $\Delta H^\circ = 27,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = 0,086 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. O valor positivo de ΔH° indica que o processo é endotérmico e sua magnitude sugere uma adsorção química. O valor positivo de ΔS° indica a possibilidade de ocorrer mudanças estruturais na superfície do material adsorvente, levando a um aumento na entropia (SUDRAJAT *et al.*, 2021).

Na Tabela 14, têm-se os valores para ΔG° , onde pode-se observar valores maiores que zero em temperaturas mais baixas (30 °C e 40 °C) e valores menores que zero em temperaturas mais altas (50 °C e 60 °C). Dessa forma, o processo foi espontâneo nas temperaturas de 50 °C e

60 °C e não espontâneo nas temperaturas de 30 °C e 40 °C. Os dados revelaram que, à medida que a temperatura aumentava, a quantidade de azul de metileno adsorvida aumentava proporcionalmente. Essa tendência indica que a adsorção da substância na superfície sólida foi facilitada pelo aumento da temperatura, o que é característico de um processo endotérmico (CHEN *et al.*, 2022).

Tabela 14 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção

Temperatura (K)	303,15	313,15	323,15	333,15
ΔG° (kJ·mol⁻¹)	1,47	0,53	-0,67	-0,98

Fonte: elaborado pelo autor (2023)

6. CONCLUSÕES

A pirólise da inflorescência do coqueiro foi investigada usando metodologia de superfície de resposta e planejamento composto central rotacional. Análises de termogravimetria e termogravimetria derivada foram realizadas e sugeriram os níveis adequados para o planejamento experimental. A temperatura e a taxa de aquecimento apresentaram efeitos significativos no rendimento do produto e na concentração de fenol.

Um modelo linear foi adequado para o rendimento do gás, enquanto modelos quadráticos foram ajustados para rendimento de biocarvão, rendimento de bio-óleo e concentração de fenol. O maior valor de rendimento do biocarvão foi obtido para os menores níveis de temperatura (290 °C) e taxa de aquecimento (10 °C·min⁻¹). O rendimento do bio-óleo e as respostas da concentração de fenol apresentaram comportamento semelhante, sendo encontrados valores ótimos para temperaturas moderadas (516,4 a 543,4 °C) e baixas taxas de aquecimento (3,4 a 4,0 °C·min⁻¹).

Em contraste, uma conciliação entre essas duas respostas foi adotada com base na função de desejabilidade, de modo que uma condição ótima foi encontrada a 530 °C e 10,0 °C·min⁻¹, alcançando rendimento de bio-óleo e C_{fenol} de 42,8% e 46,9 mg·g⁻¹, respectivamente. O bio-óleo foi caracterizado por CG-EM e os resultados encontram-se de acordo com outros estudos usando biomassas do coqueiro. Os compostos fenólicos presentes no bio-óleo proveniente da pirólise da inflorescência do coqueiro representaram 77,8% do bio-óleo obtido. Isso demonstra que a pirólise da inflorescência do coqueiro pode ser uma alternativa para a produção industrial de fenóis.

O carvão produzido a partir da inflorescência do coqueiro apresentou um ponto de carga zero de 7,8, enquanto o carvão ativado apresentou um ponto de carga zero de 5,8. Os espectros de FTIR revelaram a presença de diversos grupos funcionais nos dois carvões, como grupos metílicos, metilênicos, alquil, carbonila e aromáticos. A análise termogravimétrica (TG) e a termogravimetria derivada (DTG) apresentaram a degradação da biomassa em três zonas distintas, com perda de massa relacionada à decomposição da hemicelulose, celulose, lignina e outros componentes orgânicos.

Na difração de raio-X (DRX), observou-se que a estrutura física amorfa foi predominante na inflorescência do coqueiro. Além disso, tanto o carvão produzido quanto o carvão ativado não apresentaram mais o pico característico da celulose, indicando conversão durante a pirólise. A análise de adsorção/dessorção de N₂ no ensaio de área superficial (BET)

revelou que o carvão *in natura* apresentou uma área superficial de $113,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto o carvão ativado apresentou uma área superficial de $515,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Foram realizados testes com concentrações de adsorvente variando de 0,4 a $1,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Os resultados apresentaram que o aumento da dosagem de carvão ativado resultou em um aumento na remoção do corante, de 69,9% para 97,3%. No entanto, a capacidade de adsorção diminuiu de 60,7 para $20,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Para os estudos cinéticos, foi utilizada a dosagem de $0,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, e os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram ajustados aos dados experimentais. Ambos os modelos apresentaram boa adaptação aos dados, sendo a o modelo de pseudossegunda ordem considerado mais adequado por ter menor erro médio relativo, valores de R^2 mais próximos de 1 e valores de q mais próximos aos experimentais.

No estudo de equilíbrio, os modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS foram ajustados aos dados experimentais, sendo o modelo de SIPS o que melhor representou as isotermas. Os parâmetros termodinâmicos (ΔH° , ΔS° e ΔG°) foram calculados, indicando que o processo de adsorção é endotérmico, espontâneo para temperaturas de 30°C e 40°C e não espontâneo para as temperaturas de 50°C e 60°C .

Portanto, o processo de pirólise da inflorescência do coqueiro revelou-se eficiente para a produção de bioquímicos e biocarvão. O bio-óleo obtido destacou-se como uma fonte de compostos químicos, especialmente fenóis, enquanto o biocarvão, após ativação, revelou-se um adsorvente alternativo. A capacidade adsortiva desse material foi comparável à de carvões obtidos de outras partes do coco, demonstrando sua viabilidade para a remoção de azul de metileno em efluentes aquosos. Assim, a pirólise da inflorescência do coqueiro configura-se como uma rota promissora para a obtenção de fenóis e a produção de carvão ativado aplicável ao tratamento de efluentes aquosos.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar os testes de regeneração do carvão ativado para avaliar sua reutilização.
- Realizar estudos de purificação do carvão obtido para uso cosmético e farmacêutico.
- Estudar a possibilidade do isolamento dos fenóis
- Utilizar o carvão ativado em experimentos de coluna de leito fixo para verificar o processo de adsorção contínua.
- Fazer testes em efluentes reais, visando uma possível aplicação industrial.
- Avaliar o carvão ativado na remoção de outros poluentes.
- Estudar a adsorção em sistemas contendo mais de um adsorbato

REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. P. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. 5 online ed. Gruver, TX USA: Texensis Publishing, 2017.
- AFTAB, R. A.; ZAIDI, S.; KHAN, A. A. P.; *et al.* Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon derived from waste black cardamom peels and machine learning modeling. **Alexandria Engineering Journal**, v. 71, p. 355–369, 2023.
- AGBOVI, H. K.; WILSON, L. D. Adsorption processes in biopolymer systems: fundamentals to practical applications. **Adsorption processes in biopolymer systems: fundamentals to practical applications**. p.4–12, 2021.
- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 298–303, 2010.
- AHMAD, R. K.; SULAIMAN, S. A.; YUSUP, S.; *et al.* Exploring the potential of coconut shell biomass for charcoal production. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 13, n. 1, 2022.
- ALAM, M. Z.; BARI, M. N.; KAWSARI, S. Statistical optimization of Methylene Blue dye removal from a synthetic textile wastewater using indigenous adsorbents. **Environmental and Sustainability Indicators**, v. 14, 2022.
- ALAY-E-ABBAS, S. M.; MAHMOOD, K.; ALI, A.; *et al.* Characterization techniques for bionanocomposites. **Bionanocomposites: Green Synthesis and Applications**. p.105–144, 2020.
- AL-HARBY, N. F.; ALBAHLY, E. F.; MOHAMED, N. A. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies for efficient adsorption of congo red dye from aqueous solution onto novel cyanoguanidine-modified chitosan adsorbent. **Polymers**, v. 13, n. 24, 2021.
- ALI, I.; BAHATHAM, H.; NAIBULHARAM, R. A comprehensive kinetics study of coconut shell waste pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 235, p. 1–11, 2017.
- ALMEIDA, T. M.; BISPO, M. D.; CARDOSO, A. R. T.; *et al.* Preliminary studies of bio-oil from fast pyrolysis of coconut fibers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 28, p. 6812–6821, 2013.
- AL-TOHAMY, R.; ALI, S. S.; LI, F.; *et al.* A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 1. fev. 2022.
- AMARAL, H. A. V. **Uso de ferramentas quimiométricas para avaliação da eficiência da retenção de contaminantes inorgânicos em resíduos oleosos do petróleo com uso de poliacrilamida**, 2019. Dissertação de Mestrado, Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina.

- ANOM, D. K.; MAMANGKEY, J. J.; MAMANGKEY, J. J. Utilization of Coconut Fiber Waste as Insecticides against *Epilachna sparsa*. **Chemistry and Materials Research**, v. 8, n. 3, 2016.
- AL ARNI, S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. **Renewable Energy**, v. 124, p. 197–201, 2018.
- AUAD, P.; SPIER, F.; GUTTERRES, M. Vegetable tannin composition and its association with the leather tanning effect. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, n. 5, p. 722–732, 2020.
- AVELINO, F.; SILVA, K. T. DA; DE SOUZA FILHO, M. DE S. M.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Microwave-assisted organosolv extraction of coconut shell lignin by Brønsted and Lewis acids catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 189, p. 785–796, 2018.
- AYALA-CORTÉS, A.; LOBATO-PERALTA, D. R.; ARREOLA-RAMOS, C. E.; *et al.* Exploring the influence of solar pyrolysis operation parameters on characteristics of carbon materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, p. 290–298, 2019.
- AZETA, O.; AYENI, A. O.; AGBOOLA, O.; ELEHINAFE, F. B. A review on the sustainable energy generation from the pyrolysis of coconut biomass. **Scientific African**, v. 13, p. 2468–2276, 2021.
- BACCOURI, B.; TEMIME, S. B.; CAMPEOL, E.; CIONI, P.L.; DAOUD, D.; ZARROUK, M., Application of solid-phase microextraction to the analysis of volatile compounds in virgin olive oils from five new cultivars, **Food Chem.**, v. 102, n. 3, p. 850-856, 2007.
- BAI, X.; KIM, K. H. Biofuels and Chemicals from Lignin Based on Pyrolysis. **Production of Biofuels and Chemicals from Lignin, Biofuels and Biorefineries**. v. 6, p.263–287, 2016.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2º ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- BERNAL, V.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Thermodynamic analysis of acetaminophen and salicylic acid adsorption onto granular activated carbon: Importance of chemical surface and effect of ionic strength. **Thermochimica Acta**, v. 683, 2020.
- BERTRAND, Cédric; COMTE, Gilles; PIOLA, Florence. Solid-phase microextraction of volatile compounds from flowers of two *Brunfelsia* species. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 34, n. 5, p. 371-375, 2006
- BHATTACHARJEE, N.; BISWAS, A. B. Pyrolysis of *Alternanthera philoxeroides* (alligator weed): Effect of pyrolysis parameter on product yield and characterization of liquid product and bio char. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, n. 4, p. 605–618, 2018.
- BHATTACHARYA, S. Central Composite Design for Response Surface Methodology and Its Application in Pharmacy. **Response Surface Methodology in Engineering Science**, 2021.

BOATENG, A. A. **Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals**. 1^o ed. Chennai: Brian Romer, 2020.

BORGES, Y. A. **Aplicação de técnicas multivariadas em espectros de infravermelho para a determinação de teores totais de carbono, oxigênio e hidrogênio em amostras de biomassas e biocarvões**, 2015. Dissertação de Mestrado, Goiânia: Universidade Federal de Goiás.

BOULANGER, Renaud; CROUZET, Jean. Identification of the aroma components of acerola (*Malpighia glabra* L.): free and bound flavour compounds. **Food Chemistry**, v. 74, n. 2, p. 209-216, 2001.

BOULANGER, Renaud; CROUZET, Jean. Free and bound flavour components of Amazonian fruits: 3-glycosidically bound components of cupuacu. **Food chemistry**, v. 70, n. 4, p. 463-470, 2000.

BRAVO, A.; HOTCHKISS, J. H. Identification of volatile compounds resulting from the thermal oxidation of polyethylene. **Journal of applied polymer science**, v. 47, n. 10, p. 1741-1748, 1993.

CABRAL, M. M. S.; ABUD, A. K. DE S.; SILVA, C. E. DE F.; ALMEIDA, R. M. R. G. A produção de bioetanol a partir de fibra de casca de coco. **Ciencia Rural**, v. 46, n. 10, p. 1872–1877, 2016.

CARRIER, M.; HUGO, T.; GORGENS, J.; KNOETZE, H. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 1, p. 18–26, 2011.

CHAN, S. Y.; LIU, S.; TANUJAYA, S.; TAN, S. Y. **Coconut handbook**. 1^o ed. Singapura: Tetra Pak South East Asia Pte Ltd, 2016.

CHATTERJEE, S.; KUMAR, A.; BASU, S.; DUTTA, S. Application of Response Surface Methodology for Methylene Blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, p. 289–299, 2012.

CHEN, D.; LI, Y.; CEN, K.; *et al.* Pyrolysis polygeneration of poplar wood: Effect of heating rate and pyrolysis temperature. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 780–788, 2016.

CHEN, J.; TANG, C.; LI, X.; *et al.* Preparation and Modification of Rape Straw Biochar and Its Adsorption Characteristics for Methylene Blue in Water. **Water**, v. 14, n. 22, p. 3761, 2022.

CHENG, S.; SHU, J.; XIA, H.; *et al.* Pyrolysis of Crofton weed for the production of aldehyde rich bio-oil and combustible matter rich bio-gas. **Applied Thermal Engineering**, v. 148, p. 1164–1170, 2019.

CHONG, M. Y.; TAM, Y. J. Bioremediation of dyes using coconut parts via adsorption: a review. **SN Applied Sciences**, 1. fev. 2020.

CHOUDHURY, N. D.; BHUYAN, N.; BORDOLOI, N.; SAIKIA, N.; KATAKI, R. Production of bio-oil from coir pith via pyrolysis: kinetics, thermodynamics, and optimization using response surface methodology. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.

CLASEN, A. P.; BONADIO, J. C.; AGOSTINHO, F. Briquettes production from green coconut shells: technical, financial, and environmental aspects. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 27, n. 3, p. 585–596, 2022.

COSTA, E. **Otimização de múltiplas respostas por meio do método Nelder-Mead**, 2019. Dissertação de Mestrado, Maringá: Universidade Estadual de Maringá.

DAI, Q.; LI, J.; CAO, Y.; *et al.* Pyrolysis of coconut cloth. **BioResources**, v. 15, n. 2, p. 3737–3755, 2020.

DANSO-BOATENG, E.; FITZSIMMONS, M.; ROSS, A. B.; MARINER, T. Response Surface Modelling of Methylene Blue Adsorption onto Seaweed, Coconut Shell and Oak Wood Hydrochars. **Water (Switzerland)**, v. 15, n. 5, 2023.

DA SILVA, Ubiratan F. *et al.* A simple solid injection device for the analyses of *Bulbophyllum* (Orchidaceae) volatiles. **Phytochemistry**, v. 50, n. 1, p. 31-34, 1999.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

DETTMER-WILDE, Katja; ENGEWALD, Werner. Practical gas chromatography. **A Comprehensive Reference**. Springer, p. 9, 2014.

DIDAOU, L.; TOUABET, A.; MEKLATI, B. Y. Comparison of mathematical methods for the calculation of retention indices at high temperature in gas chromatography. **Journal of High Resolution Chromatography**, v. 20, n. 11, p. 605-610, 1997.

DOOL, H. V. D.; KRATZ, P. D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 463, 1962.

DOUGLAS C. MONTGOMERY, E. A. P. G. G. V. **Introduction to Linear Regression Analysis**. 5^o ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

DUTTA, S.; BHATTACHARYYA, A.; GANGULY, A.; GUPTA, S.; BASU, S. Application of Response Surface Methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of Methylene Blue. **Desalination**, v. 275, n. 1–3, p. 26–36, 2011.

EL-SAYED, G. O.; YEHA, M. M.; ASAAD, A. A. Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. **Water Resources and Industry**, v. 7–8, p. 66–75, 2014.

EL-SAYED, S. A.; KHASS, T. M.; MOSTAFA, M. E. Thermal degradation behaviour and chemical kinetic characteristics of biomass pyrolysis using TG/DTG/DTA techniques. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2023.

EMILIANO, S. A. **Caracterização, produção e avaliação da capacidade adsorptiva do carvão ativado obtido da pirólise a vácuo da espécie *Dipteryx alata* (baru)**, 2019. Dissertação de Mestrado, Maceió: Universidade Federal de Alagoas.

EXPERT MARKET RESEARCH. **Phenol Market Size, Share, Price Trends and Industry Report 2023-2028**. 2022.

FAOSTAT. **Crops and livestock products**. 2023.

FARDHYANTI, D. S.; DAMAYANTI, A. Analysis of Bio-Oil Produced by Pyrolysis of Coconut Shell. **International Journal of Chemical and Molecular Engineering**, v. 11, n. 9, p. 651–654, 2017.

FARDHYANTI, D. S.; MEGAWATI; KURNIAWAN, C.; SIGIT LESTARI, R. A.; TRIWIBOWO, B. Producing Bio-Oil from Coconut Shell by Fast Pyrolysis Processing. **MATEC Web of Conferences**. v. 237, 2018.

FISHER, T.; HAJALIGOL, M.; WAYMACK, B.; KELLOGG, D. **Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials**. 2002.

FOKIALAKIS, Nikolas; PROKOPIOS, Magias; MITAKU, Sofia. Essential oil constituents of *Valeriana italica* and *Valeriana tuberosa*. Stereochemical and conformational study of 15-acetoxyvaleranone. **Zeitschrift für Naturforschung C**, v. 57, n. 9-10, p. 791-796, 2002.

GAO, Y.; YANG, Y.; QIN, Z.; SUN, Y. Factors affecting the yield of bio-oil from the pyrolysis of coconut shell. **SpringerPlus**, v. 5, n. 1, 2016.

GARG, R.; ANAND, N.; KUMAR, D. Pyrolysis of babool seeds (*Acacia nilotica*) in a fixed bed reactor and bio-oil characterization. **Renewable Energy**, v. 96, p. 167–171, 2016.

GEED, S. R.; SAMAL, K.; TAGADE, A. Development of adsorption-biodegradation hybrid process for removal of methylene blue from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 6, 2019.

GEORGIN, J.; FRANCO, D. S. P.; NETTO, M. S.; *et al.* Adsorption of the First-Line Covid Treatment Analgesic onto Activated Carbon from Residual Pods of *Erythrina Speciosa*. **Environmental Management**, 2022.

GHAEDI, M.; MAZAHARI, H.; KHODADOUST, S.; HAJATI, S.; PURKAIT, M. K. Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb²⁺ ions by walnut wood activated carbon. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 135, p. 479–490, 2015.

GOCMEN, D. *et al.* Identification of medicinal off-flavours generated by *Alicyclobacillus* species in orange juice using GC–olfactometry and GC–MS. **Letters in Applied Microbiology**, v. 40, n. 3, p. 172-177, 2005.

GONZÁLEZ-DELGADO, A. D.; VILLABONA-ORTÍZ, A.; TEJADA-TOVAR, C. Evaluation of Three Biomaterials from Coconut Mesocarp for Use in Water Treatments Polluted with an Anionic Dye. **Water (Switzerland)**, v. 14, n. 3, 2022.

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 1. jan. 2018.

GUILHEN, S. N.; WATANABE, T.; SILVA, T. T.; *et al.* Role of Point of Zero Charge in the Adsorption of Cationic Textile Dye on Standard Biochars from Aqueous Solutions: Selection Criteria and Performance Assessment. **Recent Progress in Materials**, v. 4, n. 2, p. 1–1, 2022. Disponível em: <<http://lidsen.com/journals/rpm/rpm-04-02-010>>. .

GUPTA, P. K.; RAGHUNATH, S. S.; PRASANNA, D. V.; *et al.* An Update on Overview of Cellulose, Its Structure and Applications. **Cellulose**, 2019.

HAGAN, E.; POULIN, J. Statistics of the early synthetic dye industry. **Heritage Science**, 1. dez. 2021.

HAQ, F.; FARID, A.; ULLAH, N.; *et al.* A study on the uptake of methylene blue by biodegradable and eco-friendly carboxylated starch grafted polyvinyl pyrrolidone. **Environmental Research**, v. 215, 2022.

HAVENGA, Willem J.; ROHWER, Egmont R. Chemical characterization and screening of hydrocarbon pollution in industrial soils by headspace solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 848, n. 1-2, p. 279-295, 1999.

HELMIG, Detlev *et al.* Gas chromatography mass spectrometry analysis of volatile organic trace gases at Mauna Loa Observatory, Hawaii. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 101, n. D9, p. 14697-14710, 1996.

HUANG, Baokang *et al.* Comparison of headspace SPME with hydrodistillation and SFE for analysis of the volatile components of the roots of *Valeriana officinalis* var. *latifolia*. **Chromatographia**, v. 69, p. 489-496, 2009.

HUBBE, M.; AZIZIAN, S.; DOUVEN, S. Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. **BioResources**, v. 14, n. 3, p. 7582–7626, 2019.

IGBOKE, O. J.; ODEJOBI, O. J.; ORIMOLADE, T.; PREVATT, G. H.; KRISHNAN, S. Composition and Morphological Characteristics of Sulfonated Coconut Shell Biochar and its Use for Corn cob Hydrolysis. **Waste and Biomass Valorization**, 2023.

IGHALO, J. O.; ADENIYI, A. G. A mini-review of the morphological properties of biosorbents derived from plant leaves. **SN Applied Sciences**, 1. mar. 2020.

ISAHAK, W. N. R. W.; HISHAM, M. W. M.; YARMO, M. A.; YUN HIN, T. Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, out. 2012.

ISLAM, Md Azharul *et al.* Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. **Journal of environmental management**, v. 203, p. 237-244, 2017.

JAVIDNIA, K. *et al.* Chemical composition of the essential oils of *Anthemis altissima* L. grown in Iran. **Flavour and fragrance journal**, v. 19, n. 3, p. 213-216, 2004.

JOHARI, K.; SAMAN, N.; SONG, S. T.; *et al.* Development of coconut pith chars towards high elemental mercury adsorption performance - Effect of pyrolysis temperatures. **Chemosphere**, v. 156, p. 56–68, 2016.

KALAM, S.; ABU-KHAMSIN, S. A.; KAMAL, M. S.; PATIL, S. Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. **ACS Omega**, 7. dez. 2021.

KAMDOD, A. S.; KUMAR, M. V. P. Adsorption of Methylene Blue, Methyl Orange, and Crystal Violet on Microporous Coconut Shell Activated Carbon and Its Composite with Chitosan: Isotherms and Kinetics. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 12, p. 5274–5289, 2022.

KARAK, N. Biopolymers for paints and surface coatings. **Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials**. p.333–368, 2016.

KAWALE, H. D.; KISHORE, N. Pyrolysis of Delonix Regia and Characterization of Its Pyrolytic Products: Effect of Pyrolysis Temperature. **Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME**, v. 142, n. 8, 2020.

KHUENKAEAO, N.; TIPPAYAWONG, N. Production and characterization of bio-oil and biochar from ablative pyrolysis of lignocellulosic biomass residues. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, n. 2, p. 153–160, 2020.

KIND, Tobias et al. FiehnLib: mass spectral and retention index libraries for metabolomics based on quadrupole and time-of-flight gas chromatography/mass spectrometry. **Analytical chemistry**, v. 81, n. 24, p. 10038-10048, 2009.

KUANG, Y.; ZHANG, X.; ZHOU, S. Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification. **Water (Switzerland)**, v. 12, n. 2, 2020.

KURNIA, I.; KARNJANAKOM, S.; IRKHAM, I.; *et al.* Enhanced adsorption capacity of activated carbon over thermal oxidation treatment for methylene blue removal: kinetics, equilibrium, thermodynamic, and reusability studies. **RSC Advances**, v. 13, n. 1, p. 220–227, 2023.

LÉDO, A. DA S.; PASSOS, E. E. M.; FONTES, H. R.; *et al.* Advances in Coconut palm propagation. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 41, n. 2, 2019.

LI, H.; KONG, J.; ZHANG, H.; *et al.* Mechanisms and adsorption capacities of ball milled biomass fly ash/biochar composites for the adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, p. 103713, 2023.

LI, R.; ZENG, K.; SORIA, J.; *et al.* Product distribution from solar pyrolysis of agricultural and forestry biomass residues. **Renewable Energy**, v. 89, p. 27–35, 2016.

LI, Y.; GUPTA, R.; ZHANG, Q.; YOU, S. Review of biochar production via crop residue pyrolysis: Development and perspectives. **Bioresource Technology**, 1. fev. 2023.

LIU, L.; LI, Y.; FAN, S. Preparation of KOH and H₃PO₄ modified biochar and its application in methylene blue removal from aqueous solution. **Processes**, v. 7, n. 12, 2019.

LIU, X. IR Spectrum and Characteristic Absorption Bands. **Organic Chemistry I**. p.130–134, 2021.

MAHADEVAN, Kritika; FARMER, Linda. Key odor impact compounds in three yeast extract pastes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 19, p. 7242-7250, 2006.

MAPONYA, T. C.; MAKGOPA, K.; SOMO, T. R.; MODIBANE, K. D. Highlighting the Importance of Characterization Techniques Employed in Adsorption Using Metal–Organic Frameworks for Water Treatment. **Polymers**, 1. set. 2022.

METHVEN, L. et al. Influence of sulfur amino acids on the volatile and nonvolatile components of cooked salmon (*Salmo salar*). **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 4, p. 1427-1436, 2007.

MISHRA, R. K.; JAYA PRASANNA KUMAR, D.; NARULA, A.; MINNAT CHISTIE, S.; ULLHAS NAIK, S. Production and beneficial impact of biochar for environmental application: A review on types of feedstocks, chemical compositions, operating parameters, techno-economic study, and life cycle assessment. **Fuel**, v. 343, 2023.

MJØS, SVEIN A.; MEIER, SONNICH; BOITSOV, STEPAN. Alkylphenol retention indices. **Journal of Chromatography A**, v. 1123, n. 1, p. 98-105, 2006.

MÜHLEN, C. VON; MARRIOTT, P. J. Retention indices in comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, nov. 2011.

NARITA, C. Y. **Carvões ativados a partir de resíduo de coco verde por diferentes ativadores: obtenção, caracterização e aplicações**, 2021. Tese de Doutorado, São Paulo: Universidade de São Paulo.

NASCIMENTO, R. N.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. R. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1º ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Livro de Química do NIST na Web. , 2023. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov>>. Acesso em 03 mar. 2023 às 10h.

NOGUEIRA, P.C.L.; BITTRICH, V.; SHEPHERD, G.J.; LOPES, A.V.; MARSAIOLI, A.J., The ecological and taxonomic importance of flower volatiles of *Clusia* species (Guttiferae). **Phytochemistry**, v. 56, n. 5, p. 443-452, 2001.

OBAYOMI, K. S.; LAU, S. Y.; ZAHIR, A.; *et al.* Removing methylene blue from water: A study of sorption effectiveness onto nanoparticles-doped activated carbon. **Chemosphere**, v. 313, 2023

OBENG, G. Y.; AMOAH, D. Y.; OPOKU, R.; *et al.* Coconut wastes as bioresource for sustainable energy: Quantifying wastes, calorific values and emissions in Ghana. **Energies**, v. 13, n. 9, 2020.

OGINNI, O.; SINGH, K.; OPORTO, G.; *et al.* Effect of one-step and two-step H₃PO₄ activation on activated carbon characteristics. **Bioresource Technology Reports**, v. 8, 2019.

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**, 1. dez. 2022.

OSTERRIETH, J. W. M.; RAMPERSAD, J.; MADDEN, D.; *et al.* How Reproducible are Surface Areas Calculated from the BET Equation? **Advanced Materials**, v. 34, n. 27, 2022.

- PAENPONG, C.; PATTIYA, A. Effect of pyrolysis and moving-bed granular filter temperatures on the yield and properties of bio-oil from fast pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 119, p. 40–51, 2016.
- PANZELLA, L.; NAPOLITANO, A. Natural phenol polymers: Recent advances in food and health applications. **Antioxidants**, 1. jun. 2017.
- PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, 2019.
- PATRÍCIO, J. S.; HOTZA, D.; NONI JÚNIOR, A. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 60, p. 171–178, 2014.
- PELLENZ, L.; DE OLIVEIRA, C. R. S.; DA SILVA JÚNIOR, A. H.; *et al.* A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials. **Separation and Purification Technology**, 15. jan. 2023.
- PIYACHAISETH, Tunyatorn; JIRAPAKKUL, Wannee; CHAISERI, Siree. Aroma compounds of flash-fried rice. **Agriculture and Natural Resources**, v. 45, n. 4, p. 717–729, 2011.
- PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood Part 2. Analysis of products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 28–34, 2006.
- PÜTÜN, A. E.; APAYDM, E.; PÜTÜN, E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. **Energy**, v. 29, p. 2171–2180, 2004.
- RANI, K. C.; NAIK, A.; CHAURASIYA, R. S.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Removal of toxic Congo red dye from water employing low-cost coconut residual fiber. **Water Science and Technology**, v. 75, n. 9, p. 2225–2236, 2017.
- RÁPÓ, E.; TONK, S. Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: A review of results from the last five years (2017–2021). **Molecules**, 1. set. 2021.
- RESHAD, A. S.; TIWARI, P.; GOUD, V. V. Thermal and co-pyrolysis of rubber seed cake with waste polystyrene for bio-oil production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 139, p. 333–343, 2019.
- RIDOUT, A. J.; CARRIER, M.; COLLARD, F. X.; GÖRGENS, J. Energy conversion assessment of vacuum, slow and fast pyrolysis processes for low and high ash paper waste sludge. **Energy Conversion and Management**, v. 111, p. 103–114, 2016.
- ROSTAD, Colleen E.; PEREIRA, Wilfred E. Kovats and Lee retention indices determined by gas chromatography/mass spectrometry for organic compounds of environmental interest. **Journal of High Resolution Chromatography**, v. 9, n. 6, p. 328–334, 1986.
- RUAN, R.; ZHANG, Y.; CHEN, P.; *et al.* Biofuels: Introduction. **Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels**. p.3–43, 2019.

RUTHVEN, D. M. **Principle of Adsorption and Adsorption Processes**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1984.

SAIED, M. EL; SHABAN, S. A.; MOSTAFA, M. S.; NAGA, A. O. A. EL. Efficient adsorption of acetaminophen from the aqueous phase using low-cost and renewable adsorbent derived from orange peels. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2022.

SAMPAIO, Taís Santos; NOGUEIRA, Paulo Cesar L. Volatile components of mangaba fruit (*Hancornia speciosa* Gomes) at three stages of maturity. **Food Chemistry**, v. 95, n. 4, p. 606-610, 2006.

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

SANGIAN, H. F.; WIDJAJA, A. Effect of pretreatment method on structural changes of coconut coir dust. **BioResources**, v. 12, n. 4, p. 8030–8046, 2017.

SARKAR, J. K.; WANG, Q. Different pyrolysis process conditions of South Asian waste coconut shell and characterization of gas, bio-char, and bio-oil. **Energies**, v. 13, n. 8, 2020.

SARUCHI; KUMAR, V. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb +2 ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 316–329, 2019.

SCHENA, T.; FARRAPEIRA, R.; BJERK, T. R.; *et al.* Fast two-dimensional gas chromatography applied in the characterization of bio-oil from the pyrolysis of coconut fibers. **Separation Science Plus**, v. 2, n. 3, p. 89–99, 2019.

SCHNEIDER, Jaderson Kleveston. Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas com analisador quadrupolar na caracterização do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar. 2013.

SERAFIN, J.; DZIEJARSKI, B. Application of isotherms models and error functions in activated carbon CO₂ sorption processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 354, p. 112513, 2023.

SHARMA, R.; SHETH, P. N. Thermo-Chemical Conversion of Jatropha Deoiled Cake: Pyrolysis vs. Gasification. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 6, n. 5, p. 376–380, 2015.

SIDRA, Sistema IBGE de Recuperação Automática. Produção Agrícola Municipal. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5457>>. Acesso em: 10 jun. 2023.

SIENGCHUM, T.; ISENBERG, M.; CHUANG, S. S. C. Fast pyrolysis of coconut biomass - An FTIR study. **Fuel**, v. 105, p. 559–565, 2013.

SILVA, J. C. G.; ALVES, J. L. F.; GALDINO, W. V. A.; SENA, R. F.; ANDERSEN, S. L. F. Pyrolysis kinetics and physicochemical characteristics of skin, husk, and shell from green coconut wastes. **Energy, Ecology and Environment**, v. 4, n. 3, p. 125–132, 2019.

SITORUS, R. Z. S.; DJALAL, M.; ZAINAL; LAGA, A. Coconut oil purification using two different concentrations of activated charcoal. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 575, n. 1, 2020.

SMITH, J.; MCCABE, W.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5^o ed. Nova Iorque : McGraw-Hill, 1993.

SOBRAL, K. M. B.; DE QUEIROZ, M. A.; DA SILVA LEDO, C. A.; *et al.* Genetic diversity assessment among tall coconut palm. **Revista Caatinga**, v. 31, n. 1, p. 28–39, 2018.

SONG, Chunshan *et al.* Temperature-programmed retention indices for GC and GC-MS of hydrocarbon fuels and simulated distillation GC of heavy oils. **Analytical advances for hydrocarbon research**, p. 147-210, 2003.

STEFANIDIS, S. D.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, E. F.; *et al.* A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143–150, 2014.

SUDRAJAT, H.; SUSANTI, A.; PUTRI, D. K. Y.; HARTUTI, S. Mechanistic insights into the adsorption of methylene blue by particulate durian peel waste in water. **Water Science and Technology**, v. 84, n. 7, p. 1774–1792, 2021.

SUMAN, S.; PANWAR, D. S.; GAUTAM, S. Surface morphology properties of biochars obtained from different biomass waste. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 39, n. 10, p. 1007–1012, 2017.

SUNDARAM, E. G.; NATARAJAN, E. Pyrolysis of Coconut Shell: An Experimental Investigation. **The Journal of Engineering Research**, v. 6, n. 2, p. 33–39, 2009.

SYAIRAH, N.; AZIZ, M.; SHARIFF, A.; ABDULLAH, N.; NOOR, M. **Characteristics of coconut frond as a potential feedstock for biochar via slow pyrolysis**. 2018.

TEH, J. S., TEOH, Y. H., HOW, H. G., SHER, F. Thermal analysis technologies for biomass feedstocks: a state-of-the-art review. **Processes**, v. 9, p. 1610, 2021.

TEIXEIRA, J. L. **Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir da casca de coco verde**, 2020. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

THAKUR, A.; SHARMA, K.; GOYAL, A. α -l-Arabinofuranosidase: A Potential Enzyme for the Food Industry. **Energy, Environment, and Sustainability**. p.229–244, 2019.

TIEN, C. **Introduction to Adsorption, Basics, Analysis, and Applications**. 2019.

TORO-TROCHEZ, J. L.; CARRILLO-PEDRAZA, E. S.; BUSTOS-MARTÍNEZ, D.; *et al.* Thermogravimetric characterization and pyrolysis of soybean hulls. **Bioresource Technology Reports**, v. 6, p. 183–189, 2019.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Fast and efficient adsorption of methylene green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method. **Journal of Environmental Management**, v. 188, p. 322–336, 2017.

TRET'YAKOV, K. V. Retention data NIST mass spectrometry data center. **NIST Mass Spectrom. Data Cent**, 2007.

TSAI, W. T.; JIANG, T. J. Mesoporous activated carbon produced from coconut shell using a single-step physical activation process. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 8, n. 3, p. 711–718, 2018.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, n. 1–2, p. 230–237, 2006.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 22–28, 2007.

TUNCEL, F.; GERÇEL, H. F. Production and characterization of pyrolysis oils from *Euphorbia macroclada*. **Energy Sources**, v. 26, n. 8, p. 761–770, 2004.

TUNG MUNNITHUM, D.; THONGBOONYOU, A.; PHOLBOON, A.; YANGSABAI, A. Flavonoids and Other Phenolic Compounds from Medicinal Plants for Pharmaceutical and Medical Aspects: An Overview. **Medicines**, v. 5, n. 3, p. 93, 2018.

TZAKOU, O. et al. Essential oil composition of *Nepeta argolica* Bory et Chaub. subsp. *argolica*. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 15, n. 2, p. 115–118, 2000.

UÇAR, S.; KARAGÖZ, S. The slow pyrolysis of pomegranate seeds: The effect of temperature on the product yields and bio-oil properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 84, n. 2, p. 151–156, 2009.

VARLET V.; KNOCKAERT C.; PROST C.; SEROT, T., Comparison of odor-active volatile compounds of fresh and smoked salmon. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 54, n. 9, p. 3391–3401, 2006.

VARLET, V.; SEROT, T.; CARDINAL, M.; KNOCKAERT, C.; PROST, C. Olfactometric determination of the most potent odor-active compounds in salmon muscle (*Salmo salar*) smoked by using four smoke generation techniques. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 11, p. 4518–4525, 2007.

VARMA, A. K.; MONDAL, P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 704–717, 2017.

VIÑA, A.; MURILLO, E.. Essential oil composition from twelve varieties of basil (*Ocimum* spp) grown in Colombia. **Journal of the Brazilian chemical society**, v. 14, p. 744–749, 2003.

WANG, H.; WANG, X.; CUI, Y.; XUE, Z.; BA, Y. Slow pyrolysis polygeneration of bamboo (*Phyllostachys pubescens*): Product yield prediction and biochar formation mechanism. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 444–449, 2018.

WANG, Q. D.; WANG, G. H.; LI, W. B.; CHEN, B. Production of Hydrogen-Rich Syngas from Lignite using Different Pyrolysis Methods. **Energy Technology**, v. 4, n. 6, p. 751–757, 2016.

- WANG, Q.; SARKAR, J. Pyrolysis behaviors of waste coconut shell and husk biomasses. **International Journal of Energy Production and Management**, v. 3, n. 1, p. 34–43, 2018.
- WANG, S.; ZOU, Q.; ZHANG, L.; *et al.* A new nanocellulose prepared from waste coconut shell fibers based on a novel ultrasonic – Active agent combination method: Preparation principle and performances in cement matrix. **Industrial Crops and Products**, v. 197, 2023.
- WANNAPEERA, J.; FUNGTAMMASAN, B.; WORASUWANNARAK, N. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 1, p. 99–105, 2011.
- WHITFIELD, Frank B.; MOTTRAM, Donald S. Heterocyclic volatiles formed by heating cysteine or hydrogen sulfide with 4-hydroxy-5-methyl-3 (2 H)-furanone at pH 6.5. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 49, n. 2, p. 816-822, 2001.
- WILLIAMS, C. L.; EMERSON, R. M.; TUMULURU, J. S. Biomass Compositional Analysis for Conversion to Renewable Fuels and Chemicals. **Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy**, 2017.
- XU, Y.; GUO, L.; ZHANG, H.; ZHAI, H.; REN, H. Research status, industrial application demand and prospects of phenolic resin. **RSC Advances**, v. 9, n. 50, p. 28924–28935, 2019.
- YAĞMUR, Hatice Karaer; KAYA, İsmet. Synthesis and characterization of magnetic ZnCl₂-activated carbon produced from coconut shell for the adsorption of methylene blue. **Journal of molecular structure**, v. 1232, p. 130071, 2021.
- YANG, M.; CHEN, L.; WANG, J.; *et al.* Circular economy strategies for combating climate change and other environmental issues. **Environmental Chemistry Letters**, 1. fev. 2023.
- YU, S.; PARK, JINJE; KIM, M.; RYU, C.; PARK, JUNGKEUK. Characterization of biochar and byproducts from slow pyrolysis of hinoki cypress. **Bioresource Technology Reports**, v. 6, p. 217–222, 2019.
- ZAHARI, K. F. A.; SAHU, U. K.; KHADIRAN, T.; *et al.* Mesoporous Activated Carbon from Bamboo Waste via Microwave-Assisted K₂CO₃ Activation: Adsorption Optimization and Mechanism for Methylene Blue Dye. **Separations**, v. 9, n. 12, 2022.
- ZENG, K.; GAUTHIER, D.; MINH, D. P.; *et al.* Characterization of solar fuels obtained from beech wood solar pyrolysis. **Fuel**, v. 188, p. 285–293, 2017.
- ZHANG, L.; TU, L. Y.; LIANG, Y.; *et al.* Coconut-based activated carbon fibers for efficient adsorption of various organic dyes. **RSC Advances**, v. 8, n. 74, p. 42280–42291, 2018. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/coco/pre-producao/caracteristicas-da-especie/caracteristicas-botanicas/inflorescencia>>. Acesso em: 26 mar. 2023 às 14h.
- ZHANG, Z.; CHEN, Y.; WANG, D.; YU, D.; WU, C. Lignin-based adsorbents for heavy metals. **Industrial Crops and Products**, 1. mar. 2023.
- ZHAO, Y.; LI, J.; XU, Y.; DUAN, H.; FAN, W.; ZHAO, G. Extraction, preparation and identification of volatile compounds in Changyu XO brandy. **Chinese Journal of Chromatography**, v. 26, n. 2, p. 212-222, 2008.

ZHOU, X.; LI, W.; MABON, R.; BROADBELT, L. J. A critical review on hemicellulose pyrolysis. **Energy Technology**, 1. jan. 2017.

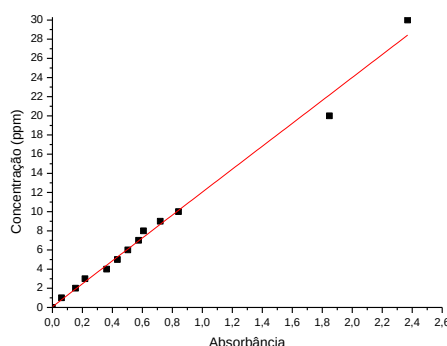
ZHU, L.; ZHAO, N.; TONG, L.; LV, Y. Structural and adsorption characteristics of potassium carbonate activated biochar. **RSC Advances**, v. 8, n. 37, p. 21012–21019, 2018.

APÊNDICE A – Curvas de calibração do corante azul de metileno

A seguir, encontram-se as curvas padrões encontradas utilizando o espectrofotômetro para o comprimento de onda máximo de 664nm. Foram construídas uma curva padrão para concentrações variando de 0 a 30ppm e uma para concentrações entre 30ppm e 100ppm. Observou-se que para concentrações mais elevadas (acima de 30ppm), a curva apresenta comportamento não-linear. Na Figura 31, observa-se o ajuste por um modelo linear, representada pela Equação 25, onde obteve-se um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9902.

$$\text{Concentração (ppm)} = 11,963 + 0,0778 * \text{Absorbância} \quad (25)$$

Figura 31 - Curva padrão para o azul de metileno (0 a 30ppm)

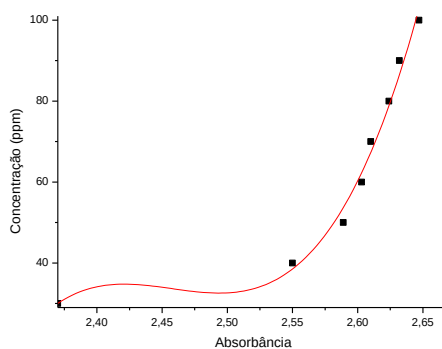


Fonte: elaborado pelo autor (2023)

Na Figura 32, observa-se o ajuste por um modelo polinomial de terceiro grau, representado pela Equação 26, onde obteve-se um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9881.

$$C \text{ (ppm)} = 11417 * (\text{ABS})^3 - 84167 * (\text{ABS})^2 + 206788 * (\text{ABS}) - 169280 \quad (26)$$

Figura 32 - Curva padrão para o azul de metileno (30 a 100ppm)



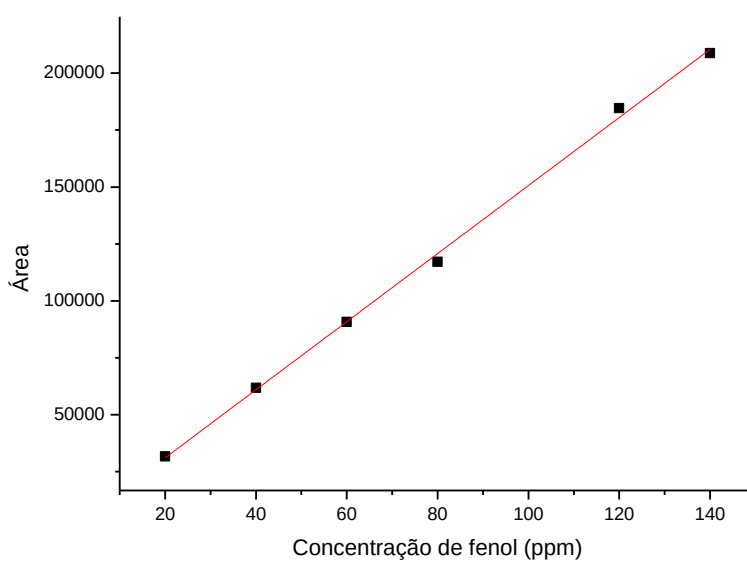
Fonte: elaborado pelo autor (2023)

APÊNDICE B – Curvas de calibração de padrões de fenol

Na Figura 33, encontra-se a curva analítica do fenol em diclorometano, nas concentrações de 20, 40, 60, 80, 120 e 140 ppm. Na mesma figura, encontra-se também a reta de regressão linear (Equação 27) com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9993.

$$A(C_{\text{fenol}}) = 1494,5C_{\text{fenol}} + 1207,9 \quad (27)$$

Figura 33 - Curva analítica utilizada na determinação do fenol nas amostras de bio-óleo anidro



Fonte: elaborado pelo autor (2023)