



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CÂMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DO AMBIENTE

MATEUS RODRIGUES BRITO

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ECONÔMICO E SOCIAL DE RESÍDUO DO  
CERRADO BRASILEIRO COMO USO DE ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE  
POLUENTES

PALMAS-TO

2021

MATEUS RODRIGUES BRITO

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ECONÔMICO E SOCIAL DE RESÍDUO DO  
CERRADO BRASILEIRO COMO USO DE ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE  
POLUENTES

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente, da Universidade Federal do Tocantins, como Requisito parcial para a obtenção de título de Mestre.

Orientador (a): Profa Dra. Magale Karine Diel Rambo

Co orientador: Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza

PALMAS-TO

2021

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins**

---

- R696a Rodrigues Brito , Mateus.  
A VALIAÇÃO DO POTENCIAL ECONÔMICO E SOCIAL DE RESÍDUO DO CERRADO BRASILEIRO COMO USO DE ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE POLUENTES. / Mateus Rodrigues Brito . – Palmas, TO, 2021.  
76 f.
- Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em Ciências do Ambiente, 2021.
- Orientadora : Magale Karine Diel Rambo  
Coorientador: Marcelo Mendes Pedroza
1. Biomassa. 2. Cerrado. 3. Biochar. 4. Tratamento de poluentes. I. Título

**CDD 628**

---

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

**Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).**

## **DEDICATÓRIA**

*Aos meus pais, meus grandes incentivadores e  
exemplos de força e resistência.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus que sempre está ao meu lado, guiando, cuidando e demonstrando seu amor. A ele toda a honra e glória.

Aos meus pais, Aurélio Lopes Brio e Izonete Rodrigues Brito, por todo o incentivo, cuidado, respeito e amor ao longo de toda a minha caminhada. Todo o alicerce, direcionamento e sacrifícios realizados por eles foram essenciais para a minha construção. Ao meu irmão, Daniel Rodrigues Brito, por toda a ajuda nos momentos de “perrengues” e por todo o respeito e acolhida.

Ao meu esposo, João Pedro de Oliveira Pereira, que sempre está ao meu lado, apoiando-me e incentivando, sempre com muito amor, afeto e zelo. Ao longo deste ciclo, o seu apoio foi fundamental para a conclusão desta etapa. Esta conquista também é sua.

A Profa. Dra. Magale Karine Diel Rambo, pelo acolhimento e generosidade, ao longo desta caminhada, pelo incentivo, orientação e dedicação prestados para a conclusão desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza pela parceria, incentivo e companheirismo, sempre pronto a ajudar com muito cuidado contribuindo para o meu crescimento humano e profissional.

À Profa. Dra. Helida Monique Cordasso Fagnani, pelos ensinamentos e paciência para a finalização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Heber Rogério Gracio, pela participação na banca examinadora.

À Universidade Federal do Tocantins – UFT – por me proporcionar crescimento humano e profissional, junto a novas descobertas.

A todos os professores que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento desta pesquisa. Em especial, ao grupo de pesquisa do Laboratório de Química, em nome da Rachel Nunes, por todo o suporte e incentivo.

Ao Instituto Federal do Tocantins – IFTO – por meio do Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética – LARSEN – por todo o suporte técnico para a realização de testes e análises. À toda a equipe do laboratório, ao

amigo, Matheus Arruda, pela parceira, ensinamentos e contribuições, mesmo em meio à pandemia, para contribuir com este estudo.

A tribo Xerente, do município de Tocantínia-TO, pela parceria pela disponibilidade de biomassa proveniente das terras da tribo, que foi de grande importância para o desenvolvimento da pesquisa.

À Rosinete Nogueira e Thays Coelho, amigas que desde a graduação estão sempre ao meu lado, com muito companheirismo, leveza e carinho.

Aos queridos amigos, Ulisses Cunha, Cláudio Carneiro, Joelma Katherine e Lorena Barbosa, que sempre estiverem nesta caminhada com palavras de incentivo e apoio, sempre prontos a ajudar em todas as situações.

Aos amigos do mestrado, Fernando, Vanessa, Beatriz e Sônia, a quem tive a honra de conhecer e conviver, durante esses anos e que tornaram esta caminhada mais leve e encorajadora.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – pela bolsa concedida.

À PROAP - Programa de Apoio à Pós- graduação – pela disponibilidade de recursos para produção a aprofundamento do conhecimento.

A todas as pessoas que me ajudaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigado!

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais, do inglês American Society for Testing and Materials
BACP	Biochar ativado da casca do pequi
BET	Área Superficial Brunauer, Emmett e Teller
C	Carbono
CF	Carbono Fixo
cm	Centímetros
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
g	Gramas
h	Horas
HHV	Poder Calorífico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
Kg	Quilogramas
L	Litros
Min	Minutos
M	Miligrama
mL	Mililitro
Nm	Nanômetros
NREL	Laboratório Nacional de Energia Renovável, do inglês National Renewable Energy Laboratory
pH	Potencial Hidrogeniônico
T	Toneladas
ZnCl <sub>2</sub>	Cloreto de Zinco

## PRODUÇÃO ACADÊMICA

### I) ARTIGOS PUBLICADOS

BRITO, M.R.; SANTANA JUNIOR, C.C.; RAMBO, M. K. D.; SCAPIN, E.; PREDROZA, M.M; RAMBO, M.; BARBOA, L. Utilization of pequi Residual Biomass from the Brazilian Cerrado for obtaining raw and activated biochars and bio-oil. **International Journal of Advanced Engineering Research and Science**, 2020. 7. 251-259. 10.22161/ijaers.79.29.

ROMÃO, D. SANTANA JUNIOR, C. C.; BRITO, M. R.; QUEIROZ, A.; SILVA, G.; RAMBO, M. K. D. Optimizing the process of extraction and acid hydrolysis for Amazon and Cerrado biomass. **International Journal of Advanced Engineering Research and Science**, 2020. 7. 160-165. 10.22161/ijaers.79.18.

SANTANA JUNIOR, C. C.; BRITO, M. R.; BARBOSA, L.; JACONI, A.; RAMBO, M. K. R. Environmental-economic assessment of lignocellulosic residual from the Legal Amazon for conversion in biochars and bioproducts for biorefineries. **International Journal of Advanced Engineering Research and Science**, 2020. 7. 324-337. 10.22161/ijaers.78.36.

### II) CAPÍTULOS DE LIVRO PUBLICADO

MELO, P.M.de; RAMBO, M.K.D.; RAMBO, M.C.D.; SANTANA JUNIOR, C.C.; BRITO, M.R.; NEMET, Y.K.S. Optimization of alkaline, acidic, ionic liquid and oxidative pretreatments for coconut waste conversion into fermentable sugars. **A Diversidade de Debates na Pesquisa em Química**. 1ed.: Atena Editora, 2019, v., p. 27-42. DOI: 10.22533/at.ed.0662013013.

RAMBO, M.K.D.; MELO, P.M.de; SANTANA JUNIOR, C.C.; MOTA, V.L.; BRITO, M.R.; RAMBO, M.C.D. Efeito do pré-tratamento químico com peróxido de hidrogênio no teor de açúcares totais em resíduos de coco. **Meio Ambiente, Sustentabilidade e Tecnologia**. Editora Poisson, 2020. DOI: 10.36229/978-65-86127-29-4.CAP.22.

### III) TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO

BARBOSA, L.N.; BRITO, M.R.; SANTANA JUNIOR, C.C.; RAMBO, M.K.R.; SCAPIN, E.; PEDROZA, M.M.; RAMBO, M.C.D. Produção e caracterização de biochars da casca do caryocar brasiliense a partir do processo de pirólise. In: **Semana Virtual de Química da UFT (SEVIQUI UFT)**, 2020.



## RESUMO GERAL

BRITO, M. R. Avaliação do Potencial Econômico e Social de Resíduo do Cerrado brasileiro como uso de adsorvente para a remoção de poluentes. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Tocantins, Curso de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente, 2021.

A biomassa é uma alternativa empregada como geração de energia e biocombustível no ramo da biorrefinaria. Por causa da produção significativa de biomassa no Cerrado brasileiro, esta pesquisa investigou o potencial da aplicação dos bioprodutos resultantes do processo de pirólise (bio-óleo e biochar) da casca do pequi (*Caryocar brasilienses*) quanto à sua utilização para a geração de produtos de valor agregado. O processo de pirólise lenta ocorreu a 500 °C por 30 minutos. Após o processo pirolítico, rendimentos de 30,5 % de bio-óleo e 34% do biochar foram obtidos e caracterizados, utilizando testes analíticos, como: análise imediata (teor de umidade, matéria volátil, carbono fixo e teor de cinzas), análise elementar para a determinação do percentual de carbono (C), enxofre (S), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), valor calorífico, pH, espectroscopia de infravermelho médio (FTIR), determinação da área superficial (BET e Langmuir) e cromatografia gasosa acoplada (GC-MS). O bio-óleo mostrou-se promissor em razão da presença de produtos químicos valiosos em sua fração, tais como: ácido vacênico (21,23%), ácido palmítico (19,73%) e furfural (7,04%). O biochar de casca de pequi foi ativado (BACP) com Cloreto de Zinco ( $ZnCl_2$ ) e apresentou área superficial de 30,30  $m^2/g$  (BET) e 39,11  $m^2/g$  (Langmuir) e poder calorífico superior a 29,59  $kJ.g^{-1}$ , resultados satisfatórios. Em seguida, o BACP foi utilizado, em um sistema de adsorção de coluna em leito fixo, a fim de verificar a eficiência na remoção dos poluentes em diferentes concentrações: Azul de Metileno (3 mg/L) e Paracetamol (5, 10 e 15 mg/L). A respeito do sistema de adsorção em coluna de leito fixo, a melhor taxa de adsorção (3,21 mg/g) foi do Paracetamol com 5 mg/L, superando as demais concentrações estudadas. A coluna com Azul de Metileno (3mg/L) adsorveu 8,07 mg/g e obteve eficiência máxima de 100% de remoção do corante, melhor resultado identificado. O modelo matemático de Thomas foi usado para investigar o ajuste dos dados obtidos dos sistemas de adsorção, apresentando coeficientes de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,90, em todas as condições das colunas de adsorção, demonstrando ótimo ajuste dos dados junto ao modelo matemático. Os resultados apresentados indicam que o uso do BACP possui grande potencial, para a minimização dos impactos desencadeados pela contaminação do Azul de Metileno e do Paracetamol, em corpos hídricos e efluentes. Em suma, o aproveitamento da casca do pequi como matéria-prima para a produção de bio-óleo e biochar mostrou-se promissor, além de todas as possibilidades de aplicação apresentados nesta pesquisa. O uso dessa biomassa reduz impactos ambientais e contribui para a cadeia produtiva do pequi, beneficiando as comunidades extrativistas que vivem da coleta e venda do fruto, pois a casca do pequi que, geralmente é descartada, poderá ser inserida em outros segmentos.

**Palavras-chave:** Pequi; Biorrefinaria; Pirólise; Biochar; Bio-óleo; Adsorção.

## ABSTRACT

BRITO, M. R. Evaluation of the Economic and Social Potential of Waste from the Brazilian Cerrado as a Use of Adsorbent for the Removal of Pollutants. Dissertation (Masters) – Federal University of Tocantins, Postgraduate Course in Environmental Sciences, 2021.

Biomass is an alternative used as energy and biofuel generation in the biorefinery sector. Due to the significant production of biomass in the Brazilian Cerrado, this research investigated the potential of the application of bioproducts resulting from the pyrolysis process (bio-oil and biochar) of the pequi bark (*Caryocar brasilienses*) regarding their use for the generation of products from added value. The slow pyrolysis process took place at 500 °C for 30 minutes. After the pyrolytic process, yields of 30.5% of bio-oil and 34% of biochar were obtained and characterized using analytical tests such as: immediate analysis (moisture content, volatile matter, fixed carbon and ash content), analysis elemental for the determination of the percentage of carbon (C), sulfur (S), hydrogen (H), nitrogen (N) and oxygen (O), calorific value, pH, mid-infrared spectroscopy (FTIR), surface area determination (BET and Langmuir) and coupled gas chromatography (GC-MS). Bio-oil showed promise due to the presence of valuable chemical products in its fraction, such as: vacenic acid (21.23%), palmitic acid (19.73%) and furfural (7.04%). Pequi bark biochar was activated (BACP) with Zinc Chloride ( $ZnCl_2$ ) and presented a surface area of 30.30 m<sup>2</sup>/g (BET) and 39.11 m<sup>2</sup>/g (Langmuir) and calorific value greater than 29.59 kJ.g<sup>-1</sup>, satisfactory results. Then, BACP was used, in a fixed bed column adsorption system, in order to verify the efficiency in removing pollutants at different concentrations: Methylene Blue (3 mg/L) and Paracetamol (5, 10 and 15 mg/L). Regarding the fixed bed column adsorption system, the best adsorption rate (3.21 mg/g) was that of Paracetamol with 5 mg/L, surpassing the other concentrations studied. The column with Methylene Blue (3mg/L) adsorbed 8.07 mg/g and obtained a maximum efficiency of 100% of dye removal, the best result identified. Thomas' mathematical model was used to investigate the fit of the data obtained from the adsorption systems, with coefficients of determination ( $R^2$ ) greater than 0.90, in all conditions of the adsorption columns, demonstrating an excellent fit of the data with the mathematical model. The results presented indicate that the use of BACP has great potential to minimize the impacts caused by the contamination of Methylene Blue and Paracetamol in water bodies and effluents. In short, the use of pequi peel as a raw material for the production of bio-oil and biochar proved to be promising, in addition to all the application possibilities presented in this research. The use of this biomass reduces environmental impacts and contributes to the pequi production chain, benefiting extractive communities that make a living from the collection and sale of the fruit, as the pequi peel, which is usually discarded, can be inserted into other segments.

**Keywords:** Pequi; Biorefinery; Pyrolysis; Biochar; Bio-oil; Adsorption.

## SUMÁRIO

1. Introdução Geral.....	12
2. Revisão de Literatura .....	14
2.1 Energia e Sustentabilidade.....	14
2.2 Biomassa.....	15
2.3 Pequi - <i>Caryocar brasilienses</i> .....	17
2.3 Pirólise .....	19
2.4 Processo de Adsorção .....	22
2.5 Paracetamol.....	24
2.6 Azul de Metileno .....	25
2.7 Referências.....	26
3. Utilization of pequi Residual Biomass from the Brazilian Cerrado for obtaining raw and activated biochars and bio-oil .....	34
3.1. Introduction.....	34
3.2. Experimental .....	35
3.2.1. Sample preparation.....	35
3.2.2. Pyrolysis Process.....	35
3.2.3. Activation of coal .....	36
3.2.4. Biochar analysis .....	36
3.2.4.1. Approximate chemical analysis.....	36
3.2.4.2. Elementary analysis .....	37
3.2.4.3. Superior Heat Power (HHV) .....	37
3.2.4.4. Surface Area Analysis Brunauer, Emmett and Teller - BET .....	37
3.2.4.5. Infrared Spectroscopy (FTIR) .....	37
3.2.4.6. Determination of pH.....	37
3.2.5. Bio-oil analysis.....	38
3.2.5.1. Determination of Bio-Oil Density .....	38
3.2.5.2. Determination of Bio-oil pH .....	38
3.2.5.3. Analysis by Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) .....	38
3.3. Results and Discussion .....	38
3.3.1. Physico-chemical characterization of pequi Biomass.....	38
3.3.2. Pyrolysis.....	39
3.3.3. Biochar .....	40
3.4.4. FT-IR spectroscopy .....	43
3.4.5 Bio-oil.....	44

3.5. Conclusions.....	45
3.6. References.....	46
4. Use of low cost adsorbent derived from the Brazilian Cerrado to remove pollutants in effluent.....	50
4.1. Introduction.....	50
4.2. Materials and methods .....	52
4.2.1 Biomass Preparation.....	52
4.2.2. Crushing .....	52
4.2.3. Briquette Production .....	52
4.2.4. Pyrolysis Process.....	52
4.2.5. Biochar characterization.....	53
4.2.5.1. Approximate chemical analysis, elemental analysis, and calorific value.....	53
4.2.5.2. Surface Area Analysis by Brunauer, Emmett and Teller – BET method.....	53
4.2.5.3. Biochar Activation.....	53
4.2.6. Adsorption Tests .....	54
4.2.6.1 Fixed Bed Column Adsorption.....	54
4.2.6.2 Methylene Blue Adsorption .....	54
4.2.6.3. Adsorption of Paracetamol .....	55
4.2.7. Adsorption Isotherms .....	55
4.2.7.1. Modelo de Thomas .....	55
4.3. Results and discussion.....	56
4.3.1. Characterization of pequi biochar.....	56
4.3.2. Breaking curve of Methylene Blue and Paracetamol.....	57
4.3.3. Biochar's efficiency in removing pollutants.....	59
4.3.4. Taxa de Adsorção do Biochar .....	61
4.3.5. Modelo de Thomas.....	63
4.4. Conclusion .....	64
4.5. Referências.....	65
5. Importância social e econômica do Pequi .....	70
5.1. Balanço Econômico Aproximado .....	72
5.2. Referências.....	73
6. Considerações Finais.....	74

## 1. Introdução Geral

O Cerrado é o segundo maior bioma brasileiro, ocupando 22% (cerca de dois milhões de km<sup>2</sup>) do território do país (MMA, 2020). A riqueza da fauna e flora do bioma destaca-se por sua ampla biodiversidade. A exploração dos frutos do Cerrado potencializa o seu emprego no ramo agroindustrial brasileiro, principalmente, por causa do processamento e aplicação comercial (REIS et al., 2019).

Entre os frutos de grande ocorrência no Cerrado, o Pequi (*Caryocar brasiliense*) possui destaque pelo seu valor nutricional, sendo usado na indústria alimentícia, agroindustrial, farmacêutica e cosmética (BAROSSO et al., 2020). De acordo com levantamento do IBGE (2019), o Brasil produziu 27.183 T de pequi, e o Cerrado tocaninense 3.678 T, a segunda maior produção do país. Cada fruto de pequi possui 77% de casca (MONTEIRO, et al., 2013), assim, somente no Estado do Tocantins a produção de cascas foi de 2.821 T. Possivelmente toda essa biomassa foi descartada e disposta no meio ambiente por falta de destinação, tornando-se passivo ambiental.

O papel econômico, cultural e ecológico que o pequi configura junto às comunidades do Cerrado, destaca a importância e valor do fruto. A relevância e a abundância do fruto, aliada à possibilidade de agregar valor ao resíduo e gerar renda aos extrativistas, nortearam a escolha desta biomassa. A prática de exploração realizada pelas comunidades tradicionais é um costume considerado ambientalmente sustentável e economicamente rentável, pois essa exploração assegura a preservação da vegetação nativa, contribuindo para a conservação dos recursos naturais (PEDROZO et al., 2011; MELO, 2019).

O extrativismo é considerado resistência sociocultural de manutenção da biodiversidade e projeção da econômica dinâmica. O avanço da expansão agrícola expõe o cenário preocupante, quanto à conservação dos pequizeiros e sua importância socioeconômica para as comunidades que sobrevivem da coleta e venda deste fruto do Cerrado (OLIVEIRA, 2009; LEAL et al., 2017). Nesse cenário, é importante buscar alternativas e tecnologias ambientais que colaborem para a exploração sustentável de biomassas (SILVA et al., 2021).

A respeito de tecnologias ambientais, que podem ser empregadas no aproveitamento de biomassa, podemos destacar a pirólise, que é um processo de degradação térmica, que resulta em bioprodutos: bio-óleo e biochar. O bio-óleo é um líquido corrosivo, de cor marrom-escuro, com instabilidade térmica (BRIDGWATER, 2012), rico em compostos, como: açúcares, aldeídos, ácidos, aldeídos, cetonas, ésteres fenóis, furanos e demais, que

são precursores para a obtenção de produtos de alto valor agregado (SANTOS et al., 2020; ALVAREZ-CHÁVEZ et al., 2021; SURIAPARAO & VINU, 2021; ZHOU et al., 2021).

O biochar é um sólido de cor preto, abundante em carbono, que, nos últimos anos, vem destacando-se na remoção de poluentes em soluções aquosas (JANG et al., 2019; SANTOS et al., 2018; ANDRADE et al., 2018; PEREIRA et al., 2019; MACEDO et al., 2020). A potencialidade do uso de biochar, no processo de adsorção, é reforçada por suas características como área superficial, porosidade e força de adsorção física (HAN et al., 2020; JEYASUBRAMANIAN, et al., 2021).

O crescimento populacional, concomitante ao aumento da exploração de recursos naturais, interferiu na dinâmica dos ambientes aquáticos pelo lançamento de resíduos sem tratamento adequado, entre os quais podemos destacar, fármacos, corantes, produtos estéticos, metais pesados e demais (RIBAS et al., 2021).

Os fármacos, após a ingestão, são parcialmente absorvidos pelo organismo humano, sendo que parte deles são descartados por meio dos excretos humanos. Entre os vários poluentes, podemos citar o Paracetamol que é um fármaco usado para dor e febre, cuja aquisição não necessita de receituário médico. Outro poluente de uso recorrente é Azul de Metileno, utilizado no ramo da biologia, farmácia, indústria e, sobretudo, para a coloração de tecidos (LIMA et al., 2018; SILVA et al., 2019). Esses poluentes não são removidos por meio dos processos convencionais nas estações de tratamento de efluente – ETE.

Posto isso, este estudo discute o uso dos bioprodutos de pirólise, bio-óleo e biochar, para a produção de biomateriais visando ao conceito de biorrefinaria sustentável. O bio-óleo foi caracterizado com a finalidade de identificar compostos de valor agregado. O biochar ativado da casca do pequi – BACP– foi explorado como adsorvente em sistema de coluna de leito fixo para a remoção de Azul de Metileno e Paracetamol.

## **2. Revisão de Literatura**

### **2.1 Energia e Sustentabilidade**

A problemática do emprego de combustíveis fósseis pode ser minimizada com a implantação da energia resultante de fontes renováveis na matriz energética, principalmente de bioenergia proveniente da biomassa. Os benefícios decorrentes da obtenção de energia da biomassa de forma sustentável e eficiente estão atrelados a aspectos ambientais, econômicos e sociais, quando comparados com fontes fósseis. O cultivo de plantas perenes e florestais acarretam vantagens ambientais e energéticas, que, além do aproveitamento dos resíduos, a obtenção dessa matéria-prima é uma alternativa para a obtenção de biocombustíveis em curto período (MARAFON, et al., 2016).

Outra perspectiva relevante quanto à bioenergia é sua colaboração potencial para a redução de problemas ambientais desencadeados pelo uso exagerado de combustíveis fósseis (PROTÁSSIO, 2014).

As discussões relacionadas a combustíveis são fundamentais para viabilizar sua competitividade econômica. Alternativas energéticas sustentáveis, como os biocombustíveis, são ferramentas que integram o mercado, pois são viáveis e eficientes, porém esbarram na implementação de recursos financeiros para completar sua utilização. A escassez de energia, em razão da alta demanda e consequente esgotamento dos combustíveis fósseis, são questões globais de grande impacto. Diante do cenário exposto, são indispensáveis mais pesquisas e informações sobre a temática, para serem utilizadas como ferramenta na implementação de ações que destaquem a sua importância e necessidade junto à sociedade (CARVALHO & FERREIRA, 2014; TAGHIZADEH-HESARY et al., 2019).

O reconhecimento do potencial econômico e estratégico das biorrefinarias a respeito da valorização das biomassas é recente. A principal vertente desta plataforma é a otimização da conversão de resíduos em produtos que priorizem retorno econômico e social, redução de impactos ambientais e aumento da sustentabilidade e produção agrícola (BRIDGWATER, 2012; KUMAR & VERMA, 2021). Nesse contexto, a produção de biocombustíveis e bioquímicos destaca-se por sua importância e valor agregado, que são obtidos por meio de rotas de conversão termo e bioquímica (QIAN, et al., 2015; CHENG et al., 2018).

Portanto a transformação na aplicação dos recursos naturais como se fossem inesgotáveis é emergente, a utilização de processos tecnológicos que colaborem com a

promoção do desenvolvimento ambiental, econômico e social são primordiais. É indispensável que essas tecnologias contemplem a conservação do meio ambiente, a geração de energia e a produção de alimentos (MARCELINO et al., 2020).

## 2.2 Biomassa

As ações antrópicas causam geração de resíduos, que representam ameaça por sua disposição no meio ambiente. A maioria desses resíduos não possui utilização de valor econômico, porém uma gestão adequada permite que ela possa ser empregada na produção de energia e compostos de valor agregado para inúmeros ramos da indústria (MELIKOGLU et al., 2013). Assim, com as mudanças globais do setor industrial que envolvem vertentes econômicas, sociais e ambientais, a biorrefinaria atua como ferramenta estratégica para a realização de bioeconomia (UBANDO et al., 2020).

Em seu levantamento, Sarkar et al. (2016) definiram a biomassa como resíduo orgânico, de origem animal ou vegetal, que seja aplicado na geração de energia, o resíduo está presente em diversos segmentos, principalmente na agroindústria. A energia da biomassa tem potencial promissor como possibilidade de substituição aos combustíveis fósseis, contribuindo para a mitigação dos impactos do efeito estufa (GEE), por isso, os estudiosos estão direcionando suas pesquisas sobre o aproveitamento energético de biomassa no intuito de ampliar a produção de energia para atender o desenvolvimento de energia sustentável (DAI et al., 2019).

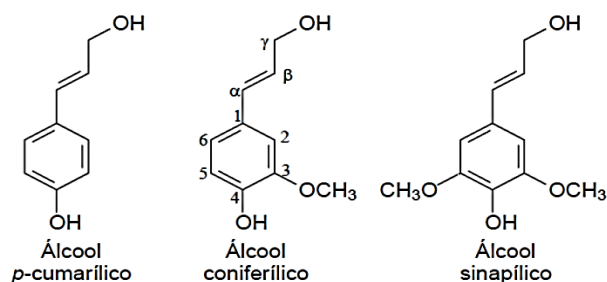
De acordo com Foong et al. (2020), a biomassa é uma fonte de carbono inesgotável, visto que a constituição de seus componentes tem procedência de plantas e animais. Os resíduos da biomassa são de origem agrícola e florestal (madeira, folhas, tronco, folhagem, cascas, cascas e nozes), excrementos de humanos, animais e carcaça. A biomassa das plantas é constituída majoritariamente por matérias lignocelulósicas, lignina (10-25%), celulose (40-60%), e hemicelulose (15-30%).

Segundo Lino (2015), a lignina (Figura 1) é uma macromolécula, amorfa, encontrada nas plantas, junto à celulose. É um polímero aromático formado por unidades de 4-fenilpropano. Em levantamento realizado por Fengel & Wegener (1989), a lignina é descrita como o segundo polímero orgânico em quantidade e importância no reino vegetal. Ela eleva a resistência mecânica das plantas, sua rigidez é a propriedade física mais importante, pois, além de conceder resistência aos tecidos das plantas, ela protege



contra os impactos dos elementos condutores de água que são resistentes à degradação (RAMOS, 2003).

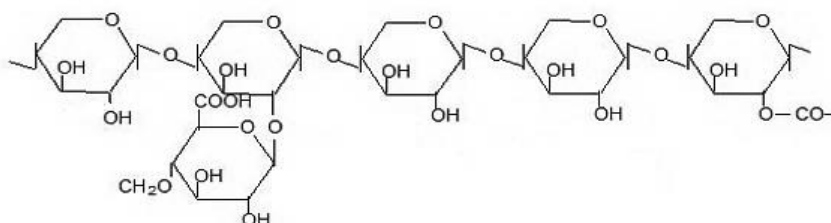
**Figura 1:** Unidades primárias da lignina.



Fonte: Lino, (2015).

O segundo componente mais presente na biomassa lignocelulósica é a hemicelulose (Figura 2), que são células de açúcares dos grupos dos ácidos herourônicos, ácidos desoxiexoses, hexoses e pentoses, tais como ácido glicurônico, arabinose, galactose, glicose e xilose. A separação celular e elasticidade entre a hemicelulose e celulose é atribuída às microfibrilas intercaladas, proporcionando crescimento e desenvolvimento das plantas. A hemicelulose é solúvel em água e possui ótima dissolução em soluções alcalinas e amorfas (SANTOS, 2012; FARHAT et al., 2017).

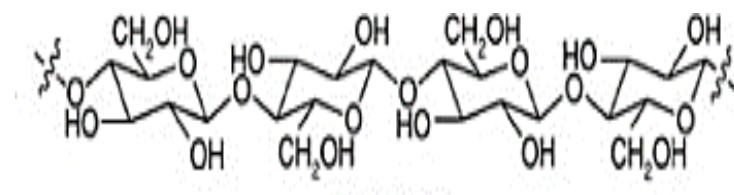
**Figura 2:** Estrutura química da Hemicelulose.



Fonte: ZAPIEI, (2015).

O polissacarídeo mais abundante encontrado na natureza é a celulose (Figura 3), compõe a base estrutural das plantas, com uma porcentagem presente, que pode variar de acordo com a espécie e origem (MAGALHÃES, 2011). Conforme Shebani et al. (2008), a celulose é abundante em açúcares facilmente fermentescíveis, grande parte sendo a glicose. Pela linearidade das cadeias, os conglomerados de moléculas adjacentes formam uma rede de agregados (microfibrilas) insolúveis em água, que possuem ligações de hidrogênio entre os conjuntos de hidroxila. Essas ligações de hidrogênio inter e intramolecular condicionam a manutenção das regiões cristalinas, resultando em celulose extremamente resistente à hidrólise ácida, alcalina ou enzimática (RAMOS, 2003).

**Figura 3:** Cadeia da estrutura da celulose.



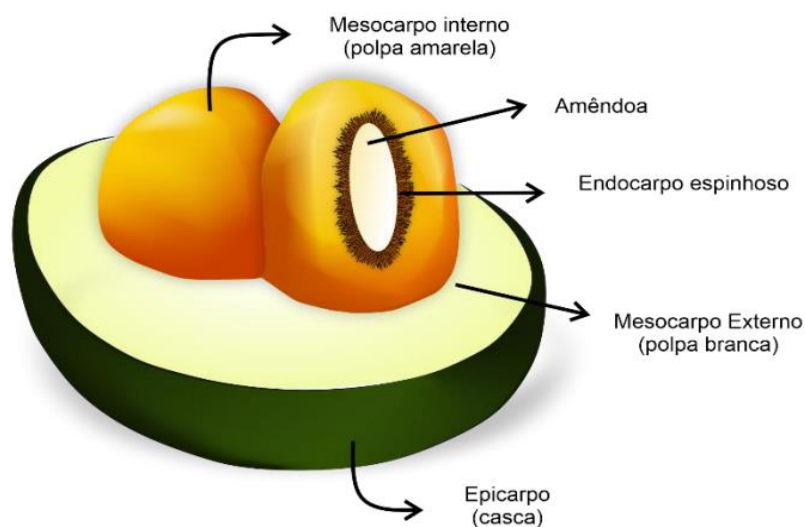
Fonte: Han et al., (2019).

### 2.3 Pequi - *Caryocar brasiliense*

Ocupando 2.036.448 km<sup>2</sup>, o Cerrado é o segundo maior bioma da América do Sul, que corresponde a 22% do território brasileiro. O bioma, além de ser um hotspot, abriga ampla diversidade de fauna e flora e, entre as diversas espécies, o pequi destaca-se por sua importância social, econômica e cultural (INPUT, 2016, LIMA et al., 2017, INPUT, 2018). O pequi está presente nos estados do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás, São Paulo, Paraná, Pará, Maranhão, Bahia, Rondônia e Tocantins (BAETA, 2013; PAZ et al., 2014).

Conhecido popularmente como pequi (*Caryocar Brasiliense*) (Figura 4), é nativo do Cerrado brasileiro e pertence à família das *cariocaceas*. Segundo o IBGE (2019), a indústria de alimentos no Brasil processou 21,495 T do fruto e o preço do quilo saiu por R\$0,62 (COHAB, 2019). Para Rodrigues et al., (2018), toda essa produtividade e consumo do fruto são atrelados à sua representação cultural, econômica, ecológica, gastronômica e medicinal.

**Figura 4:** Estrutura do pequi.



Fonte: Nunes, (2020).

O fruto do pequi pesa de 100 a 300g (EMBRAPA, 2009). Sua casca refere-se ao epicarpo e corresponde a 76,7% do fruto, a qual é um resíduo da agroindústria pouco utilizado. Seu descarte, após o consumo do caroço, é indevido, promovendo impactos ao meio ambiente por causa da sua decomposição que desencadeia a proliferação de microrganismos, gerando cheiro desagradável e poluição do solo e água subterrânea (MONTEIRO, 2013). O pequizeiro exerce papel relevante à manutenção do Cerrado, auxiliando na recuperação de áreas degradadas e contribuindo para a preservação do meio ambiente (BATISTA E SOUSA, 2019).

Em seu levantamento bibliográfico, Santos et al. (2013) destacaram que pela importância terapêutica e elevados teores de nutrientes a cadeia produtiva do pequi é de fácil aceitação e comercialização na região do Cerrado. Na época da colheita, seu rendimento gera renda àqueles que trabalham com sua comercialização, movimentando a economia local. O fruto, além de ter fim alimentício e terapêutico, seus resíduos podem ser utilizados na biorrefinaria, o óleo do caroço é uma alternativa para a produção de biocombustível e a casca como biomassa para a produção de carvão, podendo ser empregada como adsorvente (OLIVEIRO et al., 2015).

A base do extrativismo no Estado do Tocantins é composta por: açaí, mangaba, pequi, buriti, babaçu e demais. Segundo IBGE (2019), o extrativismo tem participação de 0.29% no Produto Interno Bruto – PIB do Estado, gerando R\$ 61 milhões de reais, toda essa geração econômica contribui para a valorização das comunidades tradicionais, agricultores familiares e o modelo de extrativismo sustentável. O pequi é um dos principais representantes do Tocantins, entretanto a ausência de dados a respeito da cadeia produtiva do fruto dificulta afirmar qualquer tendência socioeconômica (VIEIRA e SOUZA, 2017; Beraldo et al., 2019).

Em seu estudo sobre a produção agroextrativista dos agricultores familiares e povos tradicionais no Estado do Tocantins Beraldo et al. (2019) destacaram que quando o extrativismo sustentável é realizado pela agricultura familiar colabora para a preservação da biodiversidade e mudanças climáticas. É importante ressaltar que a produção extrativista é uma possibilidade para o desenvolvimento socioeconômico dos povos tradicionais, por meio da geração de emprego, renda e consequente melhorias na qualidade de vida.

### 2.3 Pirólise

A pirólise é um processo de decomposição térmica que ocorre na ausência de oxigênio a altas temperaturas, sendo que os produtos resultantes são: bio-óleo, biochar e biogás.

A premissa básica do processo pirolítico é a conversão eficiente da biomassa em altos teores de rendimento. A eficiência do processo está atrelada a fatores como tipo de matéria-prima, temperatura, granulometria e demais. Quanto menor a temperatura e maior o tempo de residência no reator (Figura 5), melhor o rendimento de biochar, já longos tempos de residência e altas temperaturas aumentam a conversão em gás. Para otimizar a produção de bio-óleo, é utilizado um tempo de residência curto e temperaturas brandas (BRIDWATER et al., 2012; KACZOR et al., 2020).

**Figura 5:** Reator utilizado no processo de pirólise.



**Fonte:** Compilação do autor.

O processo pirolítico é induzido, por meio do calor transportado, que quebra a partícula, desencadeando a decomposição térmica da biomassa e, assim, gerando os produtos. Inicialmente, a temperatura do reator aumenta, ocasionando a primeira evaporação da umidade, liberando os voláteis. Esses voláteis primários são resultantes da ruptura térmica das ligações de lignina, celulose e hemicelulose e extrativos, além dos gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$ ) e compostos orgânicos e água (NEVES et al., 2011).

A pirólise é considerada um dos processos com efetividade sustentável, pois conserva a energia e o carbono orgânico, a fração sólida (carvão) e a fração líquida (bio-óleo) da biomassa (TRIPATHI et al., 2016; LENG et al., 2020).

A conversão de biomassa em bio-óleo (Figura 6), por intermédio da pirólise, é atraente pela produção de energia e produtos químicos, sendo constituído por fenóis, cetonas, hidrocarbonetos aromáticos, açúcares, álcoois (DADA et al., 2021).

**Figura 6:** Bio-óleo da casca do pequi.



**Fonte:** Compilação do autor.

O alto poder calorífico e a ampla possibilidade de transformar o bio-óleo, em produtos químicos, torna esse produto promissor em virtude das possibilidades de aplicações, principalmente dentro das cadeias produtivas agroindustriais, como na produção de adubo natural, pesticidas, fungicidas e demais. Por causa dos grupos químicos presentes no bio-óleo, há potencial do seu aproveitamento em outros segmentos,

como aditivo para diesel, insumo químico, produção de adesivos, fibras, fármacos e cosméticos (SANTOS et al., 2011; ALVAREZ et al., 2014).

Miranda (2017) estudou a obtenção de bio-óleo das cascas da árvore de jatobá, de cascas do baru e caroço de pequi. O melhor rendimento foi do caroço do pequi com 44,89%. Fanslau et al. (2020) investigaram o aproveitamento energético do bio-óleo do coco babaçu, obtendo 63,36% de rendimento. Nemet (2020) avaliou o potencial dos resíduos do baru (endocarpo) para a produção de bio-óleo, obtendo rendimento de 38,05%.

Outro produto de grande relevância, obtido na pirólise, é o biochar (Figura 7), material abundante em carbono, granulação fina e poroso (BHUVANESHWARI et al., 2019). A estrutura porosa possui grupos funcionais que são abundantes em cargas superficiais, radicais livres, minerais e área superficial (WANG & WANG, 2019).

**Figura 7:** Biochar da casca do pequi.



**Fonte:** Compilação do autor.

A transformação da biomassa em biochar possibilita a retenção, em maior quantidade da parte energética da matéria-prima, que seria degradada biologicamente. Essa valorização é fundamental, sobretudo, em biomassas sazonais, como a casca do pequi, assim, a carbonização é bastante eficiente para a recuperação de energia da biomassa (MIRANDA et al., 2020).

Em sua revisão sobre produção e utilização do biochar via pirólise, Li et al. (2020) destacam que, para o conceito de sustentabilidade ser aplicado ao biochar, é necessário que ele contemple aspectos econômicos e ecológicos e que sua produção e processamento sejam otimizados sinergicamente. Wang & Wang (2019), em sua ampla revisão a respeito

do uso do biochar como tecnologia ambiental, estabeleceram que o bioproduto contempla o conceito de sustentabilidade, pois a matéria-prima e o processo produtivo são de baixo custo, economicamente viáveis e ecologicamente corretos.

Além do emprego energético, o biochar pode auxiliar na redução de contaminações ambientais por metais pesados, fármacos, pesticidas, microrganismos patogênicos e demais (MARCELINO et al., 2020). No processo de adsorção, algumas características são consideradas, como os grupos funcionais: carboxila, fenólica e hidroxila e físico-químico: estrutura química, pH, porosidade e área de superfície. Essas propriedades estão condicionadas ao tipo da biomassa e às condições do processo de produção do bioproduto (NIAZI et al., 2016; KHALID et al., 2020).

Estudos recentes demonstram ampla utilização do biochar como adsorvente de poluentes em água e efluente: Rodrigues et al. (2015), Costa et al. (2018), Ferreira, (2017), Guerra et al. (2019), Leng et al. (2020), Lyanage et al. (2020), Keerthana et al. (2020), Grisales-Cifuentes et al. (2021) e Almanassra et al. (2021).

#### **2.4 Processo de Adsorção**

A presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos na água, como fármacos, corantes, metais pesados e demais, demonstra a necessidade de desenvolvimento e emprego de tecnologias para remover esses poluentes do meio ambiente. Todas essas substâncias são identificadas, em traços no efluente, entretanto os processos de tratamento físico-químico e biológico da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) não conseguem realizar a remoção dessas substâncias que são provenientes de processos industriais e de consumo humano (NASCIMENTO et al., 2014; VIDAL, 2015).

Neste sentido, a adsorção é um dos processos que usa o biochar como meio tecnológico para a remoção de poluentes orgânicos e metais pesados do meio ambiente. Em sua investigação, Almanassra et al., (2020) descreveram que o sistema de adsorção é simples de operar e seu design não complexo contribui para que o processo minimize a quantidade de subprodutos gerados.

Além das características presentes no biochar, outro fator importante que interfere no processo de adsorção é o sistema escolhido seja em batelada ou em coluna de leito fixo e o modo de operação. A coluna de leito fixo (Figura 8) é um dos processos mais utilizados pelo baixo custo de operação (ORTIZ, et al., 2019). O sistema de coluna de leito fixo funciona da seguinte forma: a solução aquosa com o efluente a ser tratado é

inserida na coluna; passa no filtro que é constituído por areia, brita e biochar. O controle da vazão é manual, realizado com torneira fixada junto ao filtro; o efluente com poluente entra na parte superior do filtro e a solução que sai chamamos de efluente tratado. Todo esse processo é realizado até que haja equilíbrio no sistema que é identificado por meio da curva de ruptura (ANDRADE et al., 2017).

**Figura 8:** Sistema de adsorção em coluna de leito fixo.



**Fonte:** Compilação do autor.

De acordo com Melo et al. (2017), as curvas de ruptura são representadas como movimento contínuo da zona de transferência de massa, que leva estima a quantidade de massa no leito e o tempo de ruptura, o qual é caracterizado como o tempo que leva para que o efluente tratado chegue à concentração de 10% da solução aquosa. Quanto maior a concentração do fármaco e vazão no sistema, menor é o tempo de ruptura pela rápida saturação do leito de ruptura.

Além das características do biochar e da coluna de leito fixo, é importante compreender, no processo de adsorção, as isotermas de adsorção, que são modelos



matemáticos ligados à modelagem matemática. O modelo de Thomas é um dos mais empregados no sistema de adsorção de coluna de leito fixo.

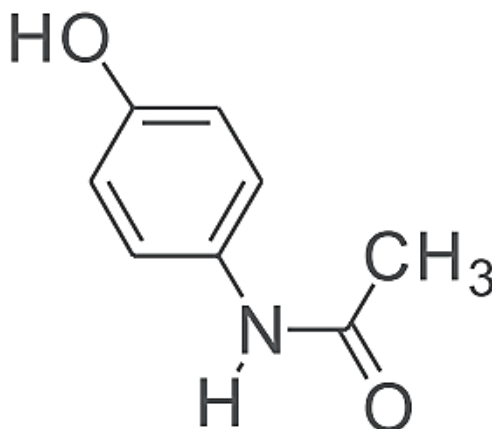
O modelo de Thomas propõe que o comportamento de adsorção, em coluna de leito fixo, seja contínuo e use a isoterma de Langmuir para cinética e equilíbrio de segunda ordem (THOMAS, 1944). Historicamente esse modelo é empregado para mensurar a capacidade de adsorção de um adsorvente em sistemas contínuos (NASCIMENTO et al., 2020).

De acordo com Ribas et al. (2021), na última década, a comunidade científica brasileira tem investido em estudos de técnicas de remoção de micropoluentes emergentes. Essas pesquisas estão sendo desencadeadas pela preocupação dos impactos que esses poluentes possuem ao meio ambiente e à saúde humana. Em suma, é importante destacar que é imprescindível a identificação de técnicas seguras, eficientes, menos onerosas no processo de remoção dos poluentes, em sua fonte de contaminação primária, nesse caso, as estações de tratamento de efluentes.

## 2.5 Paracetamol

O Acetaminofeno (N -acetil-4-aminofenol), conhecido como Paracetamol, pertence ao grupo do analgésico-antiprético proveniente do paminofenol que é empregado no combate a dores, inflamações, febre. É amplamente utilizado no tratamento em crianças por sua eficácia como analgésico e antitérmico, sua aquisição não necessita de prescrição médica (BEHRENDTS et al., 2019). Conforme Figura 9, podemos visualizar sua estrutura química, que é representada pela fórmula  $C_8H_9NO_2$ .

**Figura 9:** Estrutura química do Paracetamol.



**Fonte:** Borges et al. (2019).

O fácil acesso ao Paracetamol nas farmácias aliado a propagação do Corona Vírus Disease -19 (COVID-19) promoveram o consumo exagerado do fármaco no país. De acordo com estudo feito pelo Conselho Federal de Farmácia (CFF, 2020), o Brasil aumentou o seu consumo em 77,35% da droga de 2019 a 2020. No estado do Tocantins, esse percentual ficou bem próximo, 74,27%.

Essa quantidade de fármaco presente na sociedade desencadeia impactos ao meio ambiente, principalmente nos corpos hídricos, pois 58-90% da droga ingerida não é metabolizada pelo organismo humano, sendo expelida por meio de urina e fezes. Por isso, o Paracetamol é considerado micropoluinte pela sua presença nos efluentes de esgoto e hospitalares (DEMBOGUSKI et al., 2019; YEOW et al., 2021). Há vários relatos na literatura a respeito da identificação de Paracetamol, em corpos hídricos no Brasil, tais como: Veras et al. (2017), Oliveira et al. (2017), Escher et al. (2019), Carvalho (2020), Pereira (2021).

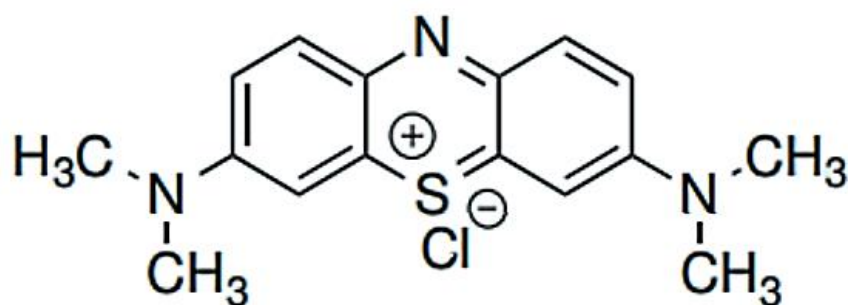
O alto consumo e a identificação do fármaco em efluentes fazem com que essa droga seja uma das substâncias mais pesquisadas em estudos de adsorção (BERNAL et al., 2017). Nos últimos anos, os pesquisadores têm buscado investigar o uso de biochar, proveniente de biomassa como adsorvente, no processo de remoção de Paracetamol. Entre eles podemos destacar: Villaescusa et al. (2011); Ferchichi & Dhaouadi, (2016); Yanyan et al. (2018); Fuentes et al. (2020); Haro et al. (2021.)

## **2.6 Azul de Metileno**

O constante crescimento da indústria têxtil pelo impulsionamento social contribuiu para o lançamento de poluentes, principalmente de efluentes líquidos. No setor, a grande problemática diz respeito à remoção de corantes sintéticos de seus efluentes, que são lançados no meio ambiente por meio de efluentes provenientes do processo de tingimento (HONORADO et al., 2015; SOUZA et al., 2019; TAVARES et al., 2021).

O Azul de Metileno (Figura 10) é um corante com forma molecular  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  que possui ligações iônicas com cargas opostas. Esse corante é utilizado como indicador químico e corante bacteriológico, sendo muito usado nos setores de biologia e química. Na indústria é usado para a coloração de lãs, algodão, papéis, tintura de cabelo (ALFREDO, 2015; GOMES, 2019).

**Figura 10:** Estrutura química do azul de metileno.



Fonte: SOUZA et al., (2019).

O corante é altamente solúvel em água, assim interagindo e penetrando negativamente com células superficiais carregadas. Logo essa contaminação na água desencadeia uma série de impactos ao meio aquático, como: redução da transparência da água que conseqüentemente interfere na penetração da luz solar, o que reduz a fotossíntese (RAFATULLAH et al., 2010; SUGANYA et al., 2017).

Ao longo dos últimos anos, todas essas contaminações do Azul de Metileno vêm preocupando a comunidade científica, sendo que são bastantes os esforços dos estudiosos, realizando pesquisas de adsorção, utilizando biochar: Franco et al., 2016; Lima et al., 2017; Lima et al., 2018; Silva et al., 2018; Santosa et al., 2018 e Santos et al., 2019.

## 2.7 Referências

- ALMANASSRA, I.W. et al. Carbide Derived Carbon (CDC) as a new adsorbent for removing ibuprofen from synthetic water and treated sewage effluent. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, 18, p. 1 – 16, 2020 DOI: 10.1007/s40201-020-00554-0
- ÁLVARES-CHÁVEZ, B.; GODBOUT, S.; RAGHAVAN, V. Optimization of microwave-assisted hydrothermal pretreatment and its effect on pyrolytic oil quality obtained by an auger reactor. **Biofuel Research Journal**, 8(1), p. 1316-1329, 2021. DOI: 10.18331 / BRJ2021.8.1.3.
- ALVAREZ, J. et al. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, 128, p. 162–169, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.02.074.
- ANAWAR, H. M. et al. Biochar: an emerging panacea for remediation of soil contaminants from mining, industry and sewage wastes. **Pedosphere**, 25, p. 654- 665, 2015. DOI: 10.1016/S1002-0160(15)30046-1.
- ANDRADE, M. A. D. M. D. Avaliação do potencial de aplicação de biochar para remoção de metais e bisfenol A em sistemas aquosos. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". 2018.

ANDRADE, R.G.S.A. et al. Obtenção de curvas de ruptura na adsorção do Azul de Metileno em carvão ativado do endocarpo do coco. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, 1, p. 1-6, 2017. DOI: 10.1016/chemeng-cobeqic2017-290.

BAETA, D. S. Avaliação de características físico-químicas e bioquímicas do pequi (Caryocar brasiliense Camb.) em suas diversas formas de armazenamento. Dissertação (Mestrado) –Universidade Estadual Paulista.2013.

BAROSO, N. G. et al. Pequi (Caryocar brasiliense Camb.) –Uma revisão. *Avanços em Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2, p. 1-9, 2020. DOI: 10.37885/201102210.

BEHRENDTS, S. L. Utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na remoção de paracetamol. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2019

BHVANESHWARIM H. et al. Crop residue burning in India: policy challenges and potential solutions **Int. J. Environ. Res. Public Health**, 16, p. 832-842, 2019. DOI: 10.3390 / ijerph16050832.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). O Bioma do Cerrado. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br>. Acesso: abril de 2021.

BATISTA, F. O.; SOUSA, S. S. Bioactive compounds in fruits pequi (caryocar brasiliense camb.) E baru (dipteryx alata vogel) and their potential uses: a review. **Brazilian Journal of Development**, 5, p. 9259-9270, 2019. DOI:10.34117/bjdv5n7-120.

BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, 38, p. 68-94, 2012.DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048

CARVALHO, A. P. C.; FERREIRA, R. L. A utilização de biocombustíveis como alternativa sustentável na matriz energética brasileira. *Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade*, 5, p. 1-19, 2014.

CARVALHO, J. O. et al. A utilização de casca do pequi como adsorvente do corante vermelho de fenol em meio aquoso. 6ª JICE-JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E EXTENSÃO, 6, p. 1-8, 2015.

CFF – Conselho Federal de Farmácia. Levantamento mostra como o medo da Covid-19 impactou venda de medicamentos. Disponível em: <https://www.cff.org.br/noticia.php?id=5747#:~:text=Dependendo%20da%20dose%2C%20o%20paracetamol,abdominal%20e%20dor%20de%20cabe%C3%A7a..> Acesso em: março, 2021.

CHENG, F.; LI, X. Preparation and application of biochar-based catalysts for biofuel production. *Catalysts*, 8 , p. 1-35, 346, 2018. DOI: 10.3390/catal8090346

COSTA, L. F. et al. Utilização de Biocarvão e Processos Oxidativos Avançados para Remoção do Propranolol de Efluentes Aquosos Simulados. **Revista Virtual de Química**, 10, p.295-305, 2018.

Dada, T. K. et al. A review on catalytic pyrolysis for high-quality bio-oil production from biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 1, p. 1-20, 2021. DOI: 10.1007/s13399-021-01391-3

DAI, L. et al. A review on the selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Science of The Total Environment**, 749, p.142-386, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142386.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2009). Pequiizeiro (Caryocar brasiliense.) – Comunicado Técnico 230. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/578664/pequiizeiro---caryocar-brasiliense>. Acesso em: maio de 2020.

FANSLAU, P. H. et al. Pirólise como rota tecnológica para aproveitamento energético de biomassas: preparo, produção e caracterização de bioóleo de babaçu (*Orbignya phalerata* Martius). **DESAFIOS - Revista Interdisciplinar Da Universidade Federal Do Tocantins**, 7, p. 61-74. 2020. DOI:10.20873/uftsupl2020-8774

FERCHICHI, M.; DHAOUADI, H. Sorption of paracetamol onto biomaterials. **Water Sci Technol**, 76, p. 287-294, 2016. DOI: 10.2166/wst.2016.218.

FRANCO, M.A.E. et al., Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production**, 181, p. 145-154, 2018. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.01.138.

FOONG, S. Y. et al. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: progress, challenges, and future directions. **Chemical Engineering Journal**, 389, p. 124-401, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124401.

FUENTES, A.B. et al. Paracetamol removal by Kon-Tiki kiln-derived biochar and activated carbons. **Industrial Crops and Products**, 155, p. 112740-1 – 112740, 2020. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112740

GARCIA, A. Projeto estuda obtenção de bio-óleo a partir do lixo. Disponível em: <https://www.frotacia.com.br/projeto-estuda-obtencao-de-bio-oleo-a-partir-do-lixo/>. Acesso em: abril de 2021.

GRISALES-CIFUENTES, C. M. et al. Kinetics, isotherms, effect of structure, and computational analysis during the removal of three representative pharmaceuticals from water by adsorption using a biochar obtained from oil palm fiber. **Bioresource Technology**, 326, p. 124-753, 2021. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.124753Get.

HAN, B. et al. Adsorbent materials for ammonia and ammonia removal: a review. **Journal of Cleaner Production**, 283, p.124-611, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124611.

HARO, N. K. et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of paracetamol in activated carbon in batch model and fixed-bed column. **Applied Water Science**, 38, p. 1-20, 2021. DOI: 10.1007/s13201-020-01346-5

HONORATO, A. C. et al. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 19, p. 705-710, 2015. DOI:10.1590/1807-1929/agriambi.v19n7p705-710

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2019). Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura. Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA. Disponível: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/289>. Acesso: abril de 2021.

INPUT - Iniciativa para o Uso da Terra (2018). Caminhos para a Ocupação Territorial Sustentável, Uso e Produção do Solo. Disponível em: <http://actakariri.crato.ifce.edu.br/~actakariri/index.php/actakariri/article/view/19/20>. Acesso em: janeiro de 2021.

JANG, H.M.; KAN, E. Biocarvão engenheirado de resíduos agrícolas para remoção de tetraciclina na água. **Bioresour Technol**, 284, p. 437 – 447, 2019. DOI: 10.1016 / j.biortech.2019.03.131.

JEYASUBRAMANIAN, K. et al. A complete review of biochar: production, ownership, multifaceted applications, interaction mechanism and computational approach. **Combustível**, 292, p. 120-243, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120243.

JORGE, I. R.; TARAVRES, F. P.; SANTOS, K. G. Reutilização de bagaço de cana como bioadsorvente na remoção do azul de metileno em leito fixo. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, 5, p. 57-70, 2021. DOI: 10.18554/cbcti.v5i1.3346

KACZOR, Z. et al. Modelling approaches to waste biomass pyrolysis: a review. **Renewable Energy**, 159, p. 427-443, 2020 DOI: 10.1016/j.renene.2020.05.110.

KEERTHANAN, S. et al. Caffeine removal by *Gliricidia sepium* biochar: Influence of pyrolysis temperature and physicochemical properties. **Environmental Research**, 189, p. 109-865, 2020. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109865.

KUMAR, B.; VERMA, P. Biomass-based biorefineries: An important archetype towards a circular economy. **Fuel**, 288, p. 119-622, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119622.

LEAL, F. G. et al. Aspectos Econômicos da Cadeia Produtiva do Pequi nos Municípios da Microrregião de Montes Claros. *Revista Desenvolvimento Social*, 21(1), p. 127-141. 2020.

LENG, L. et al. A review on pyrolysis of protein-rich biomass: Nitrogen transformation. **Bioresource Technology**, 315, p.123-801, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123801.

LI, J. et al. Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves. **J Environ Sci**, 73, p. 20-30, 2018. DOI: 10.1016/j.jes.2017.12.024

LIMA, J.P. et al. Obtaining charcoal from timbaúva bark (*Enterolobium contortisilquum*) and its application in the methylene blue adsorption process. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, 2, p. 55-75, 2018. DOI: 0.5151/chemeng-cobeqic2017-052.

LIMA, R.; RAIMUNDO, C. C. M. Cafeína e paracetamol na água distribuída à população. *Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica da UNICAMP*, (26), p.1-5, 2018. DOI: 10.20396/revpibic2620181172.

LINO, A. G. Composição química e estrutural da lignina e lipídios do bagaço e palha da cana-de-açúcar. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa. 2015.

LIYANAGE, A.S. et al. Rapid remediation of pharmaceuticals from wastewater using magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Douglas fir biochar adsorbents. *Chemosphere*, 258, p. 127-336, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127336.

MACEDO, J. C. A. Aumento da adsorção de crômio, cádmio, chumbo e níquel por biochars modificados com adição de grupos isotiocianato. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". 2020

MARCELINO, I.; P. Aspectos Gerais do Uso do Biochar para sustentabilidade com ênfase aos atributos edáficos: A Revisão. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, 9, p. 301-319, 2020. DOI: 10.19177/rgsa.v9e0I2020301319.

MARAFON, A. C.; SANTIAGO, A. D.; AMARAL, A. F. C.; BIERHALS, A. N.; GUIMARÃES, H. L. P. V. S. Uso de biomassa para a geração de energia. Documentos / Embrapa Tabuleiros Costeiros, p. 8, 2016.

MELIKOGLU, M.; C.; WEBB, S.; K.; Lin, C. Analysing global food waste problem: pinpointing the facts and estimating the energy content. *Cent. Eur. J. Eng.*, 3, p. 157-164, 2013. DOI: 10.2478/s13531-012-0058-5.

MELO, V. A. Pequi ”“ Uma série documental da resistência popular no Cerrado brasileiro e sua importância na conservação do segundo maior bioma da América do Sul. *Museologia & Amp; Interdisciplinaridade*, 8, p.182–192, 2019. DOI:10.26512/museologia.v8i15.24676.

MIRANDA, M. R. D. S. Investigação da pirólise de biomassas do cerrado para aplicação à sistemas de gaseificação estagiada. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, 2017.

MOHAN, S. V. Reorientando a remediação de resíduos para o aproveitamento da bioenergia: uma mudança de paradigma. *Tratamento, Reciclagem e Reutilização de Efluentes Industriais*, 1, p. 235-281, 2014.

MONTEIRO, S. S. Caracterização química da casca de pequi (Caryocar brasiliense Camb.), avaliação de seus extratos e aplicação em linguiça de frango para aumento do shelf life Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria. 2013.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: Aspectos Gerais e Aplicações ambientais. Fortaleza – CE, Imprensa Universitária. 2014. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: julho, 2020.

NASCIMENTO, R. F. D. et al. Adsorption: theoretical aspects and environmental applications. Fortaleza, Brasil. 2020. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Accessi em: agosto, 2020.

- NEMET, Y.K.D.S. Caracterização de bioprodutos da pirólise de biomassa de baru (*Dipteryx alata* Vog) e seu potencial como coadjuvantes tecnológicos. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Tocantins. 2020.
- NUNES, N. S. S. Obtenção de compostos fenólicos em pó por liofilização a partir da torta residual de pequi. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. 2020.
- NEVES, D. et al. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, 37, p. 611-630, 2011. DOI: 10.1016/j.peccs.2011.01.001.
- OLIVEIRA, W. L. Ecologia populacional e extrativismo de frutos de *Caryocar brasiliense* Camb. no Cerrado no Norte de Minas Gerais. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília. 2009.
- REIS, A. F.; SCHIMIELE, M. (2019). Characteristics and potentialities of Cerrado fruits in the food industry. **Brazilian Journal of Food Technology**, 22, p. 1-12, 2019. DOI: 10.1590/1981-6723.15017.
- RIBAS, P. P. et al. Estudos sobre remoção de micropoluentes emergentes em efluentes no Brasil: uma revisão sistemática. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, 9(1), p. 165-175, 2021.
- RODRIGUES, S. L. Remoção em fase líquida do fármaco Diclofenac por adsorção em biocarvão. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências e Tecnologias. 2015.
- SANTOS, J. et al. The Upgrading of Bio-Oil from the Intermediate Pyrolysis of Waste Biomass Using Steel Slag as a Catalyst. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 8, p. 18420-18432, 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c05536.
- SANTOS, L. R. O. et al. Biochar de palha de Cana-de-Açúcar: Caracterização e Estudo do Processo. **Revista Virtual de Química**, 10(4), p. 1-9, 2018.
- SANTOS, F. S. et al. A cultura do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). *Acta Iguazu*, 2, p. 46-57, 2013. DOI: <https://doi.org/10.48075/actaiguaz.v2i3.8620>.
- SARKAR, B. et al. Efeito do transporte variável e emissão de carbono em um modelo de cadeia de abastecimento de três escalões. **Transp Res E Logist Transp Ver.**, 91, p. 112 – 128, 2016. DOI: 10.1016 / j.tre.2016.03.018.
- SILVA, S. P. et al. A importância da biomassa na matriz energética brasileira. **Pensar Acadêmico**, 19, p. 557-583, 2021. DOI: 10.21576/pa.2021v19i2.2306.
- SILVA N. K. M. et al. O óleo de pequi na cicatrização de feridas: uma visão interdisciplinar entre ambiente e saúde-revisão integrativa. **Revista Interdisciplinar de Estudos em Saúde**, 1, p. 174-182, 2019. DOI: 10.33362/ries.v8i1.1497.
- SILVA, E. et al. Production of activated carbon from ryegrass straw for adsorption of textile dye. **Journal of Postgraduate Studies and Research-Congrega Urcamp**, 15, p. 1-15, 2018.



SURIAPPARAO, D. V.; Vinu, R. Biomass waste conversion into value-added products via microwave-assisted Co-Pyrolysis platform. **Renewable Energy**, 170, p. 400-409, 2021. DOI: 10.1016/j.renene.2021.02.010

STEFANIDIS, S. D. et al. A Study of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis via the Pyrolysis of Cellulose, Hemicellulose and Lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 105, p. 143-150, 2014. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.10.013.

QUIAN, K. et al. Recent advances in utilization of biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 42, p. 1055 – 1064, 2015. DOI:10.1016/j.rser.2014.10.074.

PEREIRA, M. E. et al. Caracterização da biomassa de cama de frango para fabricação de biochar. **Revista Virtual de Química**, 11(4) p. 1-12, 2019.

PAZ, J. G.; PACHECO, P.; SILVA, C. O.; PASCOAL, G. B. Análise da composição nutricional e de parâmetros físico-químicos do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) in natura. **Revista Científica Linkania**, 1, p. 73-86, 2014.

PROTÁSIO, T. P. Biomassa residual do coco babaçu: potencial de uso bioenergético nas regiões norte e nordeste do Brasil. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras. 2014.

ORTIZ F.J.G. et al. Modeling of fixed-bed columns for gas physical adsorption. **Chemical Engineering Journal**, 378, p. 121-985, 2019. DOI:10.1016/j.cej.2019.121985.

TSEGAYE, B. BALOMAJUMDER, C.; ROY, P. Optimization of microwave and NaOH pretreatments of wheat straw for enhancing biofuel yield. **Energy Conversion and Management**, 186 p. 82–92, 2019. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.02.049.

TAGHIZADEH-HESARY, E. et al. Energy and food security: linkages through price volatility. **Energy Policy**, 128, p. 796-806, 2019. DOI: 10.1016/j.enpol.2018.12.043.

THOMAS, H.C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**. 1944.

TRIPATHI, M. J.N. et al. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 55, p. 467-481, 2016. DOI:10.1016/j.rser.2015.10.122.

UBANDO, A. et al. Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. **Bioresource technology**, 299, p. 122-585, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122585

VIDAL, C. B. Desreguladores endócrinos presentes em matrizes ambientais: análise por SPE-HPLC e remoção com argila pilarizada. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará. 2015.

VILLAESCUSA, I. et al. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, 270, p. 135-142, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2010.11.037.

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. **Journal of Cleaner Production**, 227, p. 1002-1022, 2019. DOI: 10.1016 / j.jclepro.2019.04.282

YEOW, P. K. et al. Removal of azo and anthraquinone dye by plant biomass as adsorbent—a review. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, 11, p. 8218-8232, 2021. DOI: 10.33263/BRIAC111.82188232

YANYAN, L. et al. Acetaminophen removal from synthetic wastewater in a fixed bed column adsorption using low-cost coconut shell residues pre-treated with NaOH, HNO<sub>3</sub>, ozone and / or chitosan. **Journal of Environmental Management**, 226, p. 365-376, 2018. DOI: 10.1016 / j.jenvman.2018.08.032.

ZHOU, S. et al. An understanding for improved biomass pyrolysis: towards a systematic comparison of different acid pretreatments. **Chemical Engineering Journal**, 411, p. 128-513, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128513.

### 3. Utilization of pequi Residual Biomass from the Brazilian Cerrado for obtaining raw and activated biochars and bio-oil

Mateus R. Brito<sup>a\*</sup>; Cláudio C.S. Júnior<sup>a</sup>; Magale K.D. Rambo<sup>a</sup>; Elisandra Scapin<sup>a</sup>; Marcelo M. Pedroza<sup>b</sup>; Michele C.D. Rambo<sup>b</sup>, Lorena N. Barbosa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente, Universidade Federal do Tocantins (UFT), Campus de Palmas, 77001-090 Palmas-TO, Brazil

<sup>b</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins, Campus de Palmas, 77020-450 Palmas-TO, Brazil

#### Abstract

The pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) is a fruit native to the Cerrado, with a production of 765 tons per year. However, their peels (76% of the fruit) are generally discarded. In this study, the physical-chemical characterization of the biomass of the pequi was carried out and physical activation processes were developed through slow pyrolysis and physical chemical activation with zinc chloride (ZnCl<sub>2</sub>) to produce bio-based products, including bio-oil (30.5%) and biochar (34%). Analytical techniques, such as mid-infrared spectroscopy, gas chromatography coupled with mass spectrometry, surface area, pore size, approximate and elementary analysis, helped to elucidate, identify and quantify such compounds. The biochars produced showed a low surface area of 30,30 m<sup>2</sup>/g (BET) and 39.11 m<sup>2</sup>/g (Langmuir), however the superior calorific power of activated carbon (29.59 kJ/g) and raw coal (26,92 kJ/g) highlight the potential of biochar for use as a solid fuel. Bio-oil, on the other hand, presented valuable chemicals in its fraction, such as vaccenic acid (21.23%), palmitic acid (19.73%) and furfural acid (7.04%).

**Keywords:** Peel of pequi; pyrolysis; residue; bioproducts

#### 3.1. Introduction

The Cerrado is the second largest biome in Brazil, concentrated mainly in the central-west region and occupies two million square kilometers, corresponding to 24% of the country's territorial extension. It stands out as a global hotspot, with a wide ecological diversity, about 11,627 species, and its hydrological function highlights the importance that the biome plays in the environment and society.<sup>1-2</sup>

The pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) is a fruit native to the Cerrado. Fruit production in Brazil in 2018 was 765 tons (core), of which 441 tons were in the northern region alone.<sup>3</sup> Despite all production, in general, only pyrenes (21.6%) are used, making the rest of the fruit (76% of peel) waste from the process.<sup>4</sup> That said, it is important to understand the use of these residues and their alternative use for the production of biochar and bio-oil.<sup>5</sup>

Pyrolysis is a physical-chemical process, which can be performed slowly or quickly, to produce such compounds. Slow pyrolysis enhances the yield of biochar, while rapid pyrolysis benefits the yield of bio-oil.<sup>6</sup> The composition of bio-oil consists of a complex mixture of different substances such as: ketones, phenols, aldehydes and hydrocarbons, which provide the production of chemicals and applications in biofuels.<sup>7</sup> Among the applications of bio-oil we can highlight: heating furnaces, boilers, diesel engines and turbines. It can be incorporated into other chemicals to produce adhesives and resins. Due to the diversity of chemical compounds, they can be characterized and used in the pharmaceutical and chemical industries.<sup>8-9</sup>

The biochar, considered an organic residue, basically composed of carbon and ash, has chemical and physical characteristics that contribute to: removal of pollutants in the soil, improvement of photosynthesis, increase of carbon sequestration, decrease of Greenhouse Gases - GHG, and containment of soil erosion.<sup>10-13</sup> The biochar can be activated chemically or physically and serve as a powerful adsorbent for the removal of pollutants, drugs, and purification processes.<sup>14</sup>

In this context, the objective of this research was to perform the slow pyrolysis of the residues of the raw pequi (peel), in order to verify the potentials of bio-oils, biochars and activated biochars, as alternative sources of bioproducts.

## **3.2. Experimental**

### **3.2.1. Sample preparation**

The pequi mesocarp (*Caryocar brasiliense* Camb) was collected in the indigenous village of the Xerente tribe, in the city of Tocantínia, in the state of Tocantins, which is part of the Legal Amazon of Brazil. The collected material was processed at the Chemistry Laboratory of the Federal University of Tocantins, where the fractions were separated manually, the shells were dried in an oven at 60° C for 24 hours, ground in a Willye knife mill (model Star FT 50, Fortenox) and deposited in hermetically sealed glass bottles. All analyzes were performed in duplicates.

### **3.2.2. Pyrolysis Process**

The raw samples were inserted into the Pyrex tubular fixed bed reactor to be subjected to the pyrolysis process. Thus, 30 g of biomass at 500 °C was used for 30 min.<sup>15</sup> For the transfer of vapors and aerosols from pyrolysis, chloroform was used in the helium flow (20 mL/min) and two chloroform traps (50 mL) kept in ice/salt baths. After the

pyrolysis process, the liquid residue (bio-oil) and the solid residue (biochar) were stored for further analysis. The solids separator was used to recover all the solid material resulting from pyrolysis. The biochar yield (%) was calculated according to equation 1, and the bio-oil yield was calculated according to equation 2.

$$\text{Biochar yield (\%)} = m_{fc}/m_{ic} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Where:

$m_{fc}$ : Final mass of Charcoal;

$m_{ic}$ : Initial mass of Charcoal.

$$\text{Bio - oil yield (\%)} = m_{fb}/m_{ib} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Where:

$m_{fb}$ : Final mass of Bio-oil;

$m_{ib}$ : Initial mass of Bio-oil.

### 3.2.3. Activation of coal

The activation of the coal was carried out with a solution of zinc chloride -  $\text{ZnCl}_2$  (Merck) with a concentration of 10% m/v in the proportion of 1: 5 (coal: solution, mass: volume) was added to the biomass sample. Then, the sample container was covered with film paper for 24 hours. Subsequently, the sample was washed with distilled water and kiln-dried at  $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>16</sup>

The washed biomass was placed in a cordierite crucible, closed with rock wool and cordierite plate, and once again it was pyrolyzed in a vertical oven (Jung 815), at  $600 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , for 2 hours. A 2 mol solution of hydrochloric acid - HCl (Merck).  $\text{L}^{-1}$  was used to wash the activated carbon, removing and unclogging the pores. The process was concluded with drying the charcoal in an oven at  $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h, resulting in the pequi peel activated carbon.

### 3.2.4. Biochar analysis

#### 3.2.4.1. Approximate chemical analysis

The approximate chemical analysis was carried out following the procedures of the American Society for Tests and Materials (ASTM). The biomass was taken to the greenhouse, remaining for 12 h at  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  to determine the humidity.<sup>17</sup> Then, this material

was kept for 3 hours at a temperature of 600 °C to determine the ash content.<sup>18</sup> The volatile matter was measured with the aid of the muffle at 800 ± 10 °C for 7 min, based on a dry sample of 1.0 g.<sup>19</sup> Through the difference between the ash content and volatile matter, the percentage of FC was determined.

#### **3.2.4.2. Elementary analysis**

The elementary analyzer (vario macro Cube - Hanau, Germany) was used to determine the elementary compositions (C, H, N and O). The Oxygen (O) content was obtained according to ASTM-D3176-15.<sup>20</sup>

#### **3.2.4.3. Superior Heat Power (HHV)**

To estimate the HHV content, the content of carbon (C), nitrogen (N), hydrogen (H), sulfur (E), oxygen (O) and ash (A) was previously measured. The determination of HHV values followed the standard of ASTM-D3176-15<sup>20</sup>.

#### **3.2.4.4. Surface Area Analysis Brunauer, Emmett and Teller - BET**

The biochar samples (0.5 g) were taken to the Surface Area System and Porosimetry equipment (ASAP 2010 micro-merit model) to establish the N<sub>2</sub>-BET surface area and the pore size arrangement. The diameter range used as standard was 0.35 to 300 nm for the pores and 0.01 to 3,000 m<sup>2</sup>/g in the surface area range, the treatment temperature was 30 to 350 °C.

#### **3.2.4.5. Infrared Spectroscopy (FTIR)**

Changes in functional groups were identified through FTIR analysis. Using a single beam Agilent Technologies spectrometer (Cary 630 FTIR), the samples were analyzed using a range from 500 to 4000 cm<sup>-1</sup> with 0.5 nm increments. The samples were made in triplicates and the medium spectrum was used.

#### **3.2.4.6. Determination of pH**

The pH of raw biomass and biochars was determined with a pH meter (TECNAL, model 3MP, according to the NREL/TP-433-7965 method)<sup>21</sup> 1:20 (w/w) distilled water was added to the samples in order to form a homogeneous suspension and after 1.5 h the pH was determined.

### 3.2.5. Bio-oil analysis

#### 3.2.5.1. Determination of Bio-Oil Density

The bio-oil density was analyzed using a 10 mL glass pycnometer in a thermostatic bath at 20 °C.

#### 3.2.5.2. Determination of Bio-oil pH

For pH determination, 10 mL of bio-oil was inserted into the digital pH meter (TECNAL, Model 3MP).

#### 3.2.5.3. Analysis by Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)

With the aid of GC-MS QP2010 Plus equipment equipped with a capillary column Rtx-5MS WCOT (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), the organic and aqueous bio-oil fraction were separated. For the chromatographic separation, the planning for the use of temperatures was followed: for 1 min (isothermal), raised to 7 °C min<sup>-1</sup> at 100 °C and then at 4 °C min<sup>-1</sup> at 320 °C followed by 10 min at 320 °C. The carrier gas used was helium at 1.90 mL/min. To obtain the mass spectra, the IEI mode (with ionization energy of 70 eV) was used.

## 3.3. Results and Discussion

### 3.3.1. Physico-chemical characterization of pequi Biomass

A previous study by the authors shows the results of the chemical analysis (Table 1) of the pequi (*Caryocar brasiliensis*)<sup>22</sup> residues and were used as the basis for this work.

**Table 1.** Chemical analysis of the raw dry biomass

Component	Concentration (%)/SD
AIL	20.44 ± 0.30
ASL	5.48 ± 0.40
TL	25.71 ± 0.75
Humidity	7.00 ± 0.20
Ashes	2.82 ± 0.20
CF	25.27 ± 0.80
Cellulose	36.3 ± 0.08
Hemicellulose	5.35 ± 0.06
Extractives	34.47 ± 0.08

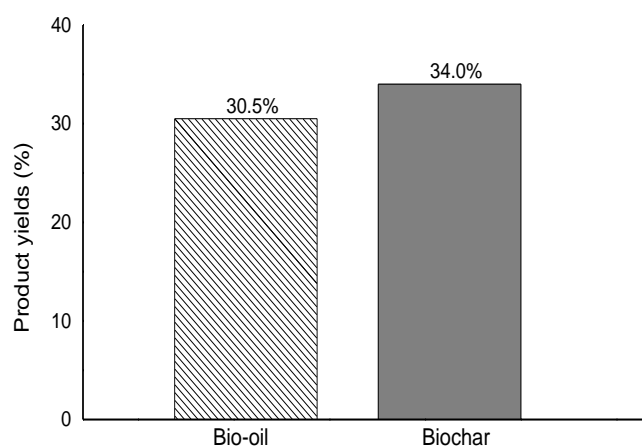
SD: standard deviation; AIL: acid insoluble lignin; ASL: acid soluble lignin; TL: total lignin; CF: fixed carbon. Source: Scapin et al.<sup>22</sup>

When charcoal is to be produced, the ratio of lignin, extracts and hemicellulose is inversely proportional. Lignin and Extractives are important in the conversion of biomass to coal, as high levels of these substances affect thermal stability and a higher value of energy released in the combustion process, thus contributing to better quality of coal.<sup>23</sup> The results of the total value of lignin (25.71%) and extractives (34.475%) in this study are satisfactory. High rates of hemicellulose are undesirable to produce charcoal, as it causes greater thermal instability.<sup>24</sup> In this study, a low hemicellulose value of 5.35% was obtained.

### 3.3.2. Pyrolysis

The yield of the pyrolysis process ranges from 30 to 70% for bio-oil and 15 to 50% for solid coal and depends on the type of reactor, the raw material and the operating conditions. Under the conditions of this study (30 minutes at 500 °C) the bio-oil yield is 20 to 40% and the biochar from 25 to 50%.<sup>25</sup>

In this study, the pyrolysis process presented a yield of 30.5% bio-oil, of 34% biochar (Figure 1). The yield of bio-oil and biochar resulting from pyrolysis are related to fraction size, temperature and time.<sup>26</sup> When characterizing the seed pyrolysis products of pequi Miranda et al.<sup>27</sup>, they obtained 40% charcoal and 43% bio-oil. The authors point out that the good results of bioproducts come from the degradation of lignin and extracts and emphasize that biomass is promising for the generation of heat and energy in the industry.



**Figure 1.** Yields of pyrolysis products



In the work developed by Bridgwater et al.,<sup>28</sup> highlighted that the average biochar yield of slow pyrolysis residues varies from 30 to 35% in relation to the initial biomass, values close to those found in this study. The bio-oil yields presented in our research are compatible with the study by Lazzari et al.,<sup>7</sup> for coconut fiber (33%) and rice husk (30%). Silva<sup>23</sup> using pequi peel obtained a yield of 32.61% for biochar, Borba et al.,<sup>29</sup> when studying the use of pequi peel biochar for glyphosate removal, identified a yield of 33.1%.

Maximizing the yields of biomass pyrolysis coal can be achieved with appropriate technology and operating conditions. Charcoal, with carbon content in the range of 80 to 90% and yields as high as 35%, can be obtained in a retort reactor. Even higher yields can be achieved by increasing the pressure of the carbonization process.<sup>30</sup>

In their kinetic study Foong et al.,<sup>25</sup> highlighted in their study that, based on the calculation of the compound annual growth rate (CAGR) of 13.3% (2016-2024), the authors projected that the global demand for activated biochar by 2024, will be 5.1 million ton.

### 3.3.3. Biochar

The characteristics of the biochars (crude and activated) from the peel of the pequi are shown in Table 2. In this study, the potential use of biochars for use in agriculture and their properties were analyzed based on the revisions of the standards of the International Biochar Initiative - *IBI* (version 2.1) and European Biochar Certificate (EBC).

**Table 2.** Approximate analysis, elemental, pH, and caloric value of the biochar

Analyze (%)	Activated Biochar	Raw Biochar
Humidity	6.24 ± 0.001	5.4 ± 0.001
Ashes	9.01 ± 0.001	1.27 ± 0.001
MV	46.66 ± 1.34	59.07 ± 0.43
FC	38.09 ± 0.001	34.26 ± 0.001
Ph	4.7 ± 0.001	9.5 ± 0.001
C	78.74 ± 0.226	71.57 ± 0.053
H	2.63 ± 0.1284	3.6 ± 0.0092
N	1.66 ± 0.0298	1.49 ± 0.0025
O	7.72 ± 0.0194	22.03 ± 0.0541
S	0.25 ± 0.668	0.18 ± 0.0108
HHV (kJ. g <sup>-1</sup> )	29.59 ± 0.045	26.92 ± 0.033

VM: Volatile materials; FC: Fixed carbon; pH: Hydrogenionic potential; C: Carbon; H: Hydrogen; N: Nitrogen; O: Oxygen; S: Sulfur; HHV: Calorific Power.

According to *IBI* standards, the gross biochar produced is class 1, with organic carbon contents ( $C_{org}$ ) > 60% falling into category “A”. The carbon content may gradually increase due to the release of organic substances rich in hydrogen and oxygen during the pyrolysis and activation stages, but Costa et al.,<sup>16</sup> found the opposite, after the process of activating the nut shell biochar with  $ZnCl_2$ , the carbon content decreases from 79.6% (biochar) to 78.4% in activated carbon. The activation of the pequi peel coal increased the carbon content, from 71.57% (raw coal) to 78.74% (activated carbon).

High carbon content contributes to better efficiency in energy conversion and gasification, due to the greater release of heat per unit mass of biomass.<sup>27</sup> Agbor et al.<sup>30</sup>, in their review of biomass burning, highlight that biomass fuels have less carbon and nitrogen and more hydrogen and oxygen compared to fossil fuels. This relationship shows that biomass is less dense than fossil derivatives, however the results of the present study highlight the opposite, as the values of C (78.74%) and N (1.66%) are higher than H (2, 66%) and O (7.72%), demonstrating the potential of using the pequi peel biochar as an energy source.

After the activation process, it was observed that the ash and moisture contents also increased, in comparison to the raw biochar (Table 2). Regarding raw biomass (Table 1) reported by Scapin et al.,<sup>22</sup> these levels are close, except for the ash content of activated carbon, which reached 9%.

The moisture content of the biochar must be low (3 to 10%) in order not to affect the potential for adsorption of activated carbon and to enable its commercial use, in addition high humidity values compromise the costs of transportation, drying, storage and handling of biomass.<sup>31-32</sup> Both moisture content in raw coal (5.4%) and activated carbon (6.24%) are within this range.

As well as humidity, the ash content cannot be high either, since high ash contents interfere with the yield of pyrolysis products, decreasing the liquid organic fractions and increasing the gas fractions. In his report on the raw biochar of the pequi Silva<sup>23</sup>, found 5.19% for ash content, while Khuenkaeo & Tippayawong<sup>34</sup> found different values of ash for the raw coals, 1.66% for the coconut husk biochar and 7.22% for bamboo residue.

The pH values changed after the activation process. The raw biochar has a basic nature (9.5) and the activated biochar has a slightly acidic nature (4.7). Abreu et al.,<sup>35</sup> obtained similar pH values for activated charcoal from sugarcane bagasse (4.62). Coals of an acidic nature have the potential to adsorb protons. This characteristic is relevant for

use in the soil, as it increases the capacity of retaining nutrients and water in the soil due to the high capacity of cation exchange and surface area

In short, Silva<sup>23</sup> highlights in his research that the pequi peel biochar has characteristics that promote beneficial changes in soil acidity, raising the pH, and reducing exchangeable aluminum, making it possible to use it as a soil corrector.

The calorific value of the biochar increased after activation, ( $>29 \text{ kJ.g}^{-1}$ ) demonstrating the potential of using pequi activated carbon as solid fuels. The calorific power of biochars (raw and activated) is greater than that of biomass in natura (Table 1), this is due to the presence of recalcitrant aromatic compounds that store more energy, due to the pyrolysis process.<sup>23-37</sup> In their research with the pequi core Miranda et al.,<sup>27</sup> obtained calorific value close to  $25 \text{ kJ.g}^{-1}$ . The low moisture content of the pequi peel contributes to the calorific value of the coals, favoring their energy use.<sup>38</sup>

According to data from IBGE<sup>3</sup>, 21,495 t of pequi fruit were produced, 70% of the fruit corresponds to the skin, thus generating 15 t of waste. With the biochar calorific value ( $29.59 \text{ kJ.g}^{-1}$ ), we obtain a potential of  $443.85 \text{ t/kJ.g}^{-1}$  annually. Thus, the biochar of the pequi peel has great potential for energy production, in addition to the correct destination of the waste, it prevents the spread of diseases, odor and soil contamination due to improper destination.<sup>23</sup>

**Table 3.** BET, Surface area Langmuir and micropores the size of activated carbon from the peel of the pequi.

	BET área Surface ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Surface area Langmuir ( $\text{m}^2 / \text{g}$ )	Micropores of size ( $\text{cm}^3 / \text{g}$ )	Authors
Activated Biochar	$30.3002 \pm 0.3038$	$39.1146 \pm 0.3639$	0.023127	Authors, 2020.
Biochar Comercial	597.33	-	0.22	Linhares et al., 2016.

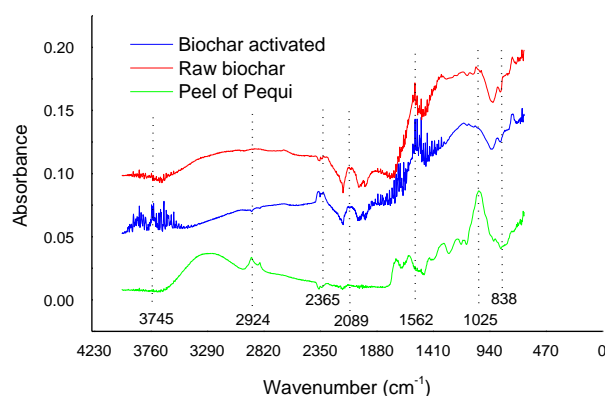
The biochar of the pequi sample did not show satisfactory values of surface area (BET and Langmuir) and micropore size when compared with activated carbon from other biomasses. According to the guidelines for the certification of the biochar (European Biochar Certificate version 4.8), the minimum specific surface area required is  $>150 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>39</sup> In the present study, the minimum value required by the standard was not reached. Therefore, the activating agent  $\text{ZnCl}_2$ , was not efficient to increase the values of surface area and microporous size.

After chemical activation of the pequi core biochar with potassium carbonate, Dias<sup>41</sup> found values of 54.03 (m<sup>2</sup>/g) for BET surface area and 0.045 cm<sup>3</sup>/g for pore volume and, just as the results found in this research, these values were also low.

#### 3.4.4. FT-IR spectroscopy

FT-IR analysis (Figure 2) shows the spectrum of pequi biomass and biochars; indicating possible chemical transformations of the structure after pyrolysis and activation of the biochar.

Intense bands for the biochars produced were identified in regions between 3800 - 2700 cm<sup>-1</sup> are related to the OH stretching vibration, possibly pointing to the existence of alcohols, phenols and organic acids.<sup>55</sup>



**Figure 2.** FTIR analysis of pequi biomass and biochars.

Aldehyde and aliphatic compounds are identified in the raw biomass due to the elongation of CH, CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> in the bands between 3000 and 2800 cm<sup>-1</sup>.<sup>41</sup>

The presence of C=O (esters, organic acids and aldehydes) were attributed to the peaks of 1710 and 1720 cm<sup>-1</sup> and the heteroaromatic compounds (CO) are in the bands between 1100 to 1200 cm<sup>-1</sup>.<sup>41</sup>

The bands close to 940 cm<sup>-1</sup>, are attributed to the COC stretching in cellulose, these bands are sensitive to the amount of crystalline and amorphous cellulose.<sup>42</sup> The presence of phenolic peaks (RCH=CH<sub>2</sub> and aromatic rings) was mainly attributed to lignin and undegraded cellulose during pyrolysis, clearly demonstrating the phenolic nature of charcoal for all spectra, showing that their structures resisted and remain after the processes.<sup>55</sup>

### 3.4.5 Bio-oil

Bio-oil consists of numerous compounds, among which acids, furans, phenols, alcohols, hydrocarbons, ketones, aldehydes and esters are highlighted. The recovery and use of bio-oil demonstrate the efficiency of the energy conversion of pequi peels.<sup>15</sup>

In their survey on the chemical and physical characteristics of pequi, Oliveira et al.,<sup>43</sup> reported that factors such as soil, water availability, fruit size and distance between trees interfere with the quality and quantity extracted from bio-oil, as well as its structural and operational variables.

The main compounds identified in the bio-oil (>1%) are described in Table 4. Among the main components of the bio-oils found in the pequi biomass are acids, aldehydes, phenols and hydrocarbons as shown in Figure 3. These compounds were also the main products observed in other studies.<sup>41-45</sup>

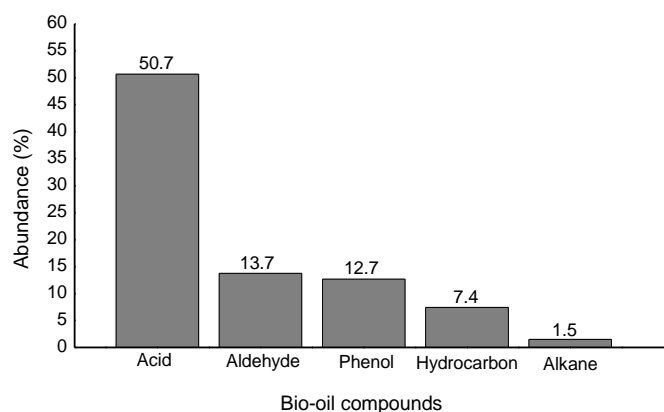
The vaccenic acid (21.23%), found in a percentage higher than the others recovered bio-oil, a fatty acid is used in fast food industries.<sup>44</sup> Another compound found in large quantities was palmitic acid or hexadecanoic acid (19.73%), very common as a dietary supplement and fortifying agent in dairy products.<sup>45</sup>

Phenolic and aldehyde compounds from bio-oil can be used as meat browning and flavoring agents.<sup>47</sup> Within the bio-oil components of the pequi peel, we obtained 13.4% aldehydes and 12.7% phenols.

Tsai et al.,<sup>48</sup> studied the coconut oil fiber bio-oil, the compounds found mostly were: 1,2-benzenediol (8.6%), phenol (7.8%), acetic acid (3.6 %), 2,6-dimethoxyphenol (2.8%) and 3-methyl-1,2 benzenediol (2.7%).

When researching the production of bio-oil from rice husk and straw, bamboo, cane bagasse and neem husks, Gautam and Chaurasia<sup>49</sup>, highlighted that the presence of CH, C=C, alcohols and phenolic compounds in the bio-oil obtained from all biomass species leads to the possibility of being used as fuel.

The composition of bio-oil is influenced by the raw material and temperature. According to Lyu et al.,<sup>51</sup> high temperatures lead to the formation of aldehydes and acids, decreasing phenols. As shown in Figure 3, we can observe this behavior, higher values were obtained for acid (50.7%) and aldehyde (13.74%) and less for phenol (12.7%), hydrocarbon (7.44%) and alkane (1.51%).



**Figure 3.** Chemical composition of bio-oils from pequi peel.

Bio-oils were also evaluated for their acid/alkaline nature. The recorded pH value is considered acid. The pH of the bio-oil obtained from the lignocellulosic biomass generally varies between 2 and 3 (acid), usually due to the presence of carboxylic acids.<sup>41</sup> The density of the bio-oil obtained was 1.09 g/cm<sup>3</sup>, and is related to the water content present in the liquid. Mohan et al.,<sup>51</sup> when reviewing biomass pyrolysis, highlight the density value of woody biomass bio-oil (1.2 g/cm<sup>3</sup>), whereas Santos et al.,<sup>56</sup> obtained 1.05 g/cm<sup>3</sup> of density for sugar cane straw. The density of fossil oil is 0.75-1.0 g/cm<sup>3</sup>, so the average density value of bio-oil becomes potential to replace fossil oils, employing some processes to bring the density even closer so that can be used on a commercial scale.<sup>52</sup>

### 3.5. Conclusions

The yields of biochar (34%) and bio-oil (30.5%) are satisfactory and were obtained through pyrolysis, making it a good method for treating the pequi's raw waste. Biochars (Raw and Activated) can potentially be used as solid fuel in industries due to their high calorific value and carbohydrate content, associated with low moisture and ash content. Activated biochar, on the other hand, showed potential to be used in agriculture as a fertilizer, due to low pH values associated with significant amounts of nitrogen.

The chemical compounds of high added value present in bio-oil can be used in several areas of the industry, including vaccenic acid, palmitic acid and furfural acid, highlighting the value of the biomass that would be discarded.

### 3.6. References

1. Melo, S. M. C. de.; Aguiar, E. P. S.; Erig, G. A. Percepções do Consumo do pequi em Palmas (TO): entre o contentamento e a indiferença. *Caderno Virtual de Turismo*, **2017**, *17 (1)*, 73-87. DOI: 10.18472/cvt.17n1.2017.1077
2. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. O Bioma Cerrado. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/biomas/Cerrado>. Acessado em dezembro de 2019.
3. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura. **2018**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/289#resultado>. Acessado em dezembro de 2019.
4. Soares, J.S.M.; Reis, R. C dos.; Bassinello, P. Z.; Lacerda, D. B. C.; Koakuzu, S. N.; Caliari, M. Qualidade de biscoitos formulados com diferentes teores de farinha de casca de pequi. *Pesquisa Agropecuária Tropical, Goiânia/GO*. **2009**, *39 (2)*, 98-104.
5. Santos, F.S.; Santos, R.F.; Dias, P.P.; Zanão, J. L.A.; Tomassoni, F. A cultura do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). *Acta Iguazu, Cascavel*. **2013**, *2 (3)*, 46- 57.
6. Qian, K.; Kumar, A.; Zhang, H.; Bellmer, D.; Huhnke, R. Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2015**, *42*, 1055-1064. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.074>
7. Lazzari, E.; Schena, T.; Marcelo, M. C. A.; Primaz, C. T.; Silva, A. N., Ferrão, M. F.; Caramão, E. B. Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis. *Industrial crops and products*. **2018**, *111*, 856-864. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.005>
8. Pires, A.; Han, Y.; Kramlich, J.; Garcia-Perez, M. Chemical composition and fuel properties of alternative jet fuels. *BioResearch*. **2018**, *13*, 2632- 2657.
9. Kumar, R.; Strezov, V.; Kan, T.; Weldekidan, H.; He, J. Investigating the effect of Cu / zeolite on desoxygenation of bio-oil from pyrolysis of pine wood. *Energia Procedia*. 2018, *160*, 186–193. DOI: 10.1016 / j.egypro.2019.02.135
10. Oni, A.B.; Oziegbe, O.; Olawole, O.O. Significance of biochar application to the environment and economy. *Annals of Agricultural Sciences*. **2020**, *64 (1)*, 1-15. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aos.2019.12.006>
11. Awad, Y. M.; Lee, S.S.; Kim, K-G.; Ok, Y.S.; KUZUYAKOV, Y. Carbon and nitrogen mineralization and enzyme activities in soil aggregate-size classes: Effects of biochar, oyster shells, and polymers. *Chemosphere*. **2018**, *198*, 40-48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.034>
12. Li, H.; Li, Y.; Xu, Y.; Lu, X. Biochar phosphorus fertilizer effects on soil phosphorus availability. *Chemosphere*. **2020**, *244*, 125-471, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125471>
13. Sun, X.; Atiyeh H. K.; Li, M.; Chen, Y. Biochar facilitated bioprocessing and biorefinery for productions of biofuel and chemicals: A review. *Bioresource Technology*. **2020**, *295*, 122-252, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122252>
14. Yu, H.; Zou, W.; Chen, J.; Chen, H.; Yu, Z.; Huang, J.; Tang, H.; Wei, X.; Gao, B. Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review. *Journal of Environmental Management*. **2019**, *232*, 8-21. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.10.117
15. Rambo, M.K.D. Caracterização dos produtos de pirolíse de resíduos após a hidrólise ácida de *Miscanthus*. *Tecnologia de biorecursos*. **2012**, *108*, 258-263.

16. Costa, P. D. de.; Furmanski, L. M.; Dominguni, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. *Rev. Virtual Quim.* **2015**, *7* (4), 1272-1285.
17. *American Society for Testing and Materials – ASTM International*. ASTM D 3173-87. Standard method for determination of moisture content in biomass; **2003**.
18. *American Society for Testing and Materials – ASTM International*. ASTM D 3174-04. Standard method for ash in the analysis sample of coal and coke; **2004**.
19. *American Society for Testing and Materials – ASTM International*. ASTM D 3175-07. Standard method for volatile matter in the analysis sample of coal; **2007**.
20. *American Society for Testing and Materials – ASTM International*. ASTM-D3176-15.
21. NREL/TP-433-7965: *Um atlas de dados térmicos para biomassa e outros combustíveis*. Laboratório Nacional de Energias Renováveis, **1995**.
22. Scapin, E.; Rambo, M. K. D.; Viana, G. C. C.; Borges, M. S.; Rambo, M. C. D.; Santana Junior, C. C.; Production of Furanic Compounds and Organic Acids from Brazilian pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) Residues Using Green Chemistry. *J. Braz. Chem. Soc.* **2020**, *00*, (00), p. 1-9. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200023>
23. Silva, M. S. A. Biochar de casca de pequi como condicionador de solo no desempenho agrônômico de feijoeiro. Dissertação (Mestrado) - Área de Concentração em Produção Vegetal, Universidade Federal de Minas Gerais, **2017**.
24. Vital, B. R.; Jesus, R. M.; Valente, O. F. Efeito da constituição química e da densidade da madeira de *Eucalyptus grandis* na produção de carvão vegetal. *Revista Árvore.* **1986**, *10*, 2, 151-160.
25. Foong, Shin Ying et al. Valorização de resíduos de biomassa em biochar ativado por engenharia por pirólise por microondas: progresso, desafios e direções futuras. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, *389*, 124401. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124401>
26. Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T.J. Pirólise de biomassa lignocelulósica: Uma revisão das propriedades do produto e efeitos dos parâmetros de pirólise. *Revisões sobre energia renovável e sustentável.* **2016**, *57*, 1126-1140. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
27. Miranda, M. R. S da.; Veras C.A.G.; Ghesti, G.F. Charcoal production from waste pequi seeds for heat and power generation. *Waste Management*, **2020**, *103*, 177-186.
28. Bridgwater, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy.* **2012**, *38*, 68-94. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
29. Borba, L.L.L.; Cuba, R.M.F.C.; Terán, F.J.C.; Castro, M. N.; Mendes, T.A. Uso de biochar adsorvente de cascas de pequi (*Caryocar Brasiliense* para remoção de formulações comerciais de glifosato de meios aquosos. *Arquivos Brasileiros de Biologia e Tecnologia.* **2019**, *62*. DOI: <https://doi.org/10.1590/1678-4324-2019180450>
30. Garcia-Nunez, JA, Pelaez-Samaniego, MR, Garcia-Perez, ME, Fonts, I., Abrego, J., Westerhof, RJM, e Garcia-Perez, M. Desenvolvimentos históricos de reatores de pirólise: uma revisão. *Energia e combustíveis.* **2017**, *31* (6), 5751-5775.
31. Agbor, E.; Zhan, X.; Kumar, A. Uma revisão da queima de biomassa na América do Norte. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 40, p. 930-943; **2014** DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.195>.



32. RC Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli. Carbono ativo. Marcel Dekker Inc., Nova York e Basileia. **1988**.
33. Boateng, A. A. et al. Sustainable production of bioenergy and biochar from the straw of high-biomass soybean lines via fast pyrolysis. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, New York. **2010**, 29 (2), 175-183. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.10446>
34. Khuenkaeo, N.; Tippayawong, N. *Chemical Engineering Communications*. Production and characterization of bio-oil and biochar from ablative pyrolysis of lignocellulosic biomass residues. **2020**, 207: 2, 153-160. DOI: 10.1080 / 00986445.2019.1574769
35. Abreu, M., De Andrade, J., Turbiani, F., Gimenes, M., Machado, N. Seixas, F. Aplicação de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de Cd (II) e Cu (II). **2015**, 1318-1327. DOI: 10.5151/ENEMP2015-PS-749
36. Yunus, Z. M., Yashni, G., Al Gheethi, A., Othman, N., & Hamdan, R. Advanced methods for activated carbon from agriculture wastes; a comprehensive review. *International journal of environmental analytical chemistry*. **2020**, 100, 2-20. DOI: <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1717477>.
37. El-Naggar, Ali & El-Naggar, Ahmed & Sarkar, Binoy & Chang, Scott & Tsang, Dan & Rinklebe, Jörg & Ok, Yong Sik. Biochar composition-dependent impacts on soil nutrient release, carbon mineralization, and potential environmental risk: A review. *Journal of Environmental Management*. **2019**, 241. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.02.044.
38. Soares, M., Reis, R. C., Bassinello, P. Z., Lacerda, D. B. C., Koakuzu, S. N.; Caliari, M. Qualidade de biscoitos formulados com diferentes teores de farinha de casca de pequi. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, Goiânia/GO. 2009, 39 (2), 98-104.
39. Müzel, S.D.; De Oliveira, K. A.; Hansted, F.A.S.; Prates, G.A.; Goveia, D. Poder calorífico da madeira de *Eucalyptus grandis* e da *Hevea brasiliensis*. *Brazilian Journal of Biosystems Engineering*. 2014, 8 (2), 166 – 172.
40. European Biochar Certificate (EBC). Comparison of European Biochar Certificate Version 4. 8 and IBI Biochar Standards Version 2.0. EBC foundation, **2012**.
41. Dias, P. D. S. Caracterização dos carvões ativados obtidos a partir da casca do cupuaçu e do caroço do pequi e avaliação do processo de adsorção de azul de metileno em meio aquoso. **Dissertação–Mestrado**, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia–UESB; **2013**.
42. Dai, L., Wang, Y., Yuhuan, L., Roger, R. Comparative study on characteristics of the bio-oil from microwave-assisted pyrolysis of lignocellulose and triacylglycerol. *Science of the total Environmet*. **2019**, 25, 235-253. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.241>.
43. Khan, A. S., Man, Z., Bustam, M. A., Nasrullah, A., Ullah, Z., Sarwono, A., Muhammad, N. Efficient conversion of lignocellulosic biomass to levulinic acid using acidic ionic liquids. *Carbohydrate Polymers*. **2018**, 181, 208–214. DOI: [doi:10.1016/j.carbpol.2017.10.064](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.064)
44. MEB Oliveira, NB Guerra, AHN Maia RE Alves, NM Santos, FGM Sampaio, MMT Lopes. Características químicas e físicas de pequis da Chapada do Araripe – CE. *Rev. Bras. Fruticult*. **2010**, 32, 114 -125.

45. Xiu S, Shahbazi A. Bio-oil production and upgrading research: a review. *Renewable Sustainable Energy Reviews*. **2012**, *16*, 4406–4414. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>
46. Elias, S. L.; Innis, S. M. Bakery foods are the major dietary source of transfatty acids among pregnant women with diets providing 30 percent energy from fat. *Journal of the American Dietetic Association*. **2002**, *102*, 46-56. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0002-8223\(02\)90015-5](https://doi.org/10.1016/S0002-8223(02)90015-5)
47. Batista, E. S. Costa, A. G. Pinheiro, H. M. S. Adição da vitamina E aos alimentos: implicações para os alimentos e para a saúde humana. *Revista de Nutrição*. **2007**, *20*, 525-535. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1415-52732007000500008>
48. S. Czernik A. Bridgwater Resumo das aplicações do óleo de pirólise rápida de biomassa. *Energia Combustíveis*. **2004**, *18*, 590-598.
49. Tsai, W. T.; Lee, M. K.; Chang, Y. M., *J Anal. Appl. Pyrol*. **2006**, *76*, 230-237.
50. GAUTAM, Neha; CHAURASIA, Ashish. Study on kinetics and bio-oil production from rice husk, rice straw, bamboo, sugarcane bagasse and neem bark in a fixed-bed pyrolysis process. *Energy*. **2020**, *190*, 116-434.
51. Lyu G, Wu S, Zhang H. Estimativa e comparação de componentes de bio-óleo de diferentes condições de pirólise *Frente Energia Res*. **2015**, *3* (28).
52. D. Mohan, Charles U. Pittman, PH Steele Pirólise de madeira / biomassa para bio-óleo. Uma revisão crítica. *Energia Combustíveis*. **2006**, *20* (3), 848 – 889.
53. AK Mostafazadeh, et al. Uma revisão de pesquisas e desenvolvimentos recentes em pirólise rápida e aprimoramento de bio-óleo. *Biomassa de conversão de biomassa*. **2018**, *8*(3), 739-773.
54. Heidari, A., Khaki, E., Younesi, H., & Lu, HR. Avaliação de métodos de pirólise rápida e lenta para produção de bio-óleo e carvão ativado a partir de resíduos de eucalipto, utilizando uma abordagem de avaliação do ciclo de vida. *Journal of Cleaner Production*. **2019**, *241*, 118-394.
55. Li, S.; Chen, G. Caracterização espectral termogravimétrica, termoquímica e infravermelha de matérias-primas e biochar derivadas em diferentes temperaturas de pirólise. *Gestão de Resíduos*. **2018**, *78*, 198-207. DOI: [10.1016 / j.wasman.2018.05.048](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.048)
56. Santos, N. A. V.; Vieira, S. S.; Mendonça, F. G.; Napolitano, M. N.; Nunes, D. M., Ferreira, R. A. R.; Soares, R. R.; Magriotis, Z. M.; Araujo, M. H.; Lago, R. M. Rejeitos de Biomassas Oriundas da Cadeia de Biocombustíveis no Brasil: Produção de bio-óleo e Sub-produtos. *Rev. Virtual Quim*. **2017**, *9* (1), 52-72. DOI: [10.21577/1984-6835.20170007](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170007)

#### 4. Use of low cost adsorbent derived from the Brazilian Cerrado to remove pollutants in effluent

Mateus Rodrigues Brito<sup>1\*</sup>; Matheus Gomes Arruda<sup>2</sup>; Marcelo Mendes Pedroza<sup>2</sup>; Helida Monique Cordasso Fagnani<sup>3</sup>; Angélica Jaconi<sup>1</sup>; Magale Karine Diel Rambo<sup>1</sup>

##### ABSTRACT

Pequi peel biochar represents a sustainable alternative in the process of treating effluents by means of adsorption systems. Among the components present in the effluent, we can highlight drugs such as Paracetamol (N-acetyl-4-aminophenol) and dyes such as Methylene Blue (3, 7-bis (dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride). This study sought to investigate the adsorption capacity in a fixed bed column of the activated biochar of pequi peel - ABPP to remove the analgesic and the dye. The biochar was obtained by means of pyrolysis, which was activated with Zinc Chloride - ZnCl<sub>2</sub>. Through the Thomas model, it was found that the concentration of Paracetamol of 5 mg/L obtained 3.21 mg/g of drug adsorption, which was higher than the adsorption obtained with the concentrations of 10 mg/L (3.02 mg/g) and 20 mg/L (1.22 mg/g). Methylene Blue was tested with a concentration of 3 mg/L, adsorbing 8.07 mg/g. The data fit the Thomas model with an R<sup>2</sup> greater than 0.90. The capacity of BPP to adsorb Methylene Blue and Paracetamol was satisfactory, adsorbing significant amounts in water bodies. Furthermore, the use of this biomass avoids waste from disposal in the environment, triggering environmental impacts.

**Key words:** biomass, pequi, biochar, removal, pollutants.

##### 4.1. Introduction

Over the years, the contamination of water resources due to the inadequate disposal of pollutants has aroused global concerns, mainly due to the environmental and public health impacts [1-2]. Sustainable environmental management contemplates objectives of the United Nations Agenda 2030 that highlight the reuse of waste that contributes to technological innovation and, in parallel, to the solution of environmental problems [3].

Among these pollutants, we can highlight drugs that are compounds used on a large scale, worldwide, portraying the growth of the pharmaceutical industry due to the wide accessibility to medicines allied to the offer of medical treatments [4-5].

Paracetamol (N-acetyl-4-aminophenol), an analgesic and antipyretic of recurrent use, is one of the drugs identified in aquatic environments. Depending on the origin, 58-90% of the ingested Paracetamol and its metabolites are not metabolized and are expelled by the human body [6]. From the point of view of sustainability, the recovery of

Paracetamol in wastewater contributes to the recycling of essential non-renewable resources and to the protection of natural water against pollution by drugs [7].

Even in trace levels (ng/L to µg/L), drugs have great resistance to biological and physical-chemical degradation methods [8], pointing to failure in the wastewater treatment system [9].

Another pollutant that is identified in effluents is Methylene Blue (3,7-bis-dimethylaminophenothiazin-5-a chloride), a cationic dye that is used mainly in the textile industry for dyeing cotton, paper, hair dyes and others. The wastewater from the textile industry's production process has about 8-20% of the total dye load, with 3-5% being auxiliary chemical substances dumped in large quantities in water bodies. Investigating the removal of dye in effluents is essential in view of its strong adsorption on solid supports and its toxicity, because when untreated, the dye interferes with the photosynthetic activity of the aquatic environment and the transparency of the water, triggering changes in its biota [10,11,12]

The use of activated carbon in the adsorption process is efficient (99.8%) for removing these pollutants, because in the adsorption procedure the biochar captures and traps the contaminants [13].

Biochars are carbon-abundant materials, produced under high and low temperature in the absence of oxygen by the pyrolysis process [14]. Renewable biomasses have been widely researched as a raw material for obtaining biochar [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21] and subsequent removal of pollutants.

In the search for sustainable alternatives, the peel of pequi (*Caryocar brasilienses*) emerges as an alternative widely available for obtaining activated carbon, but it is most of the times discarded, generating tons of residues [22, 23]. Thus, pequi may represent a relevant source of income in the Brazilian cerrado [24, 25].

That being said, this study sought to investigate the adsorption capacity in a fixed bed column of the activated biochar of pequi peel - ABPP to remove methylene blue dye and analgesic Paracetamol in aqueous synthetic solution.

## **4.2. Materials and methods**

### **4.2.1 Biomass Preparation**

The biomass used in this research was fresh peel of pequi resulting from the processing of pequi (*Caryocar brasiliense*). All residues used in the tests were collected in public spaces in Palmas, in the state of Tocantins in the period of September/2020.

Pequi fruits were pulped and the peels were dried at 60 °C in an oven for 24 hours in the Innovation and Waste Utilization and Energy Sustainability laboratory (LARSEN) at the Federal Institute of Tocantins - IFTO/Campus Palmas.

### **4.2.2. Crushing**

In order to obtain homogeneity of the biomass and facilitate the analytical tests, samples were crushed in a knife mill. The fraction of the samples were reduced in a mill, to avoid the effects resulting from the heterogeneity in the particle size, then the samples were sieved to particle size (180 850 µm) and stored in airtight glass flasks.

### **4.2.3. Briquette Production**

Briquettes were made using fresh biomass, kiln dried and milled. 70 ml of distilled water was added in 300 g of biomass, and biomass hydration occurred during 30 minutes. Then, the hydrated biomass was pressed into a 20 cm long and 32 mm diameter pipe. The finished briquettes were dried in an oven at 50 °C for 24 h. The yield of the briquettes was 4 units for each batch.

### **4.2.4. Pyrolysis Process**

Pyrolysis occurred using a tubular fixed-bed quartz reactor, 10 cm in external diameter and 100 cm in length. The briquette (20 cm long and 20 mm in diameter) of the pequi peel was inserted into the reactor in batch mode. Water vapor was used as the carrier gas. At the end of the reactor, a condensing system composed of a Friedrich-type condenser, a vacuum flask, two hoses and a 20 L water reservoir for cooling the condenser was coupled. With the passage of the vapors it was possible to separate the biogas from the liquid products (bio-oil and acid extract), which are retained in the vacuum flask.

The heating of the reactor was through a split reclining oven. To monitor the temperature, a thermocouple was connected to the reactor. The temperature used was 500

°C, with a heating rate of 20 °C and the reaction time was 30 minutes. At the end of the process, the biochar was collected, crushed and sieved (180-850 µm).

#### **4.2.5. Biochar characterization**

##### **4.2.5.1. Approximate chemical analysis, elemental analysis, and calorific value**

Analyses were performed according to the American Society for Tests and Materials (ASTM) procedures, according to ASTM D3173-87 [26] for moisture, ASTM D3174-04 [27] for ash, ASTM D 3175-07 [28] for volatile matter, ASTM D 5373/2008 [29] for elementary analysis (C, H, N) and ASTM-D3176-15 [30] for oxygen content (O). From these results, the Higher Heating Value (HHV) was calculated, according to the ASTM-D3176-15 [30] standard.

##### **4.2.5.2. Surface Area Analysis by Brunauer, Emmett and Teller – BET method**

The Surface Area system and Porosimetry (ASAP 2010 micro-merit model) established the N<sub>2</sub>-BET surface area and the pore size arrangement. The diameter range used as standard was 0.35 to 300 nm for the pores and 0.01 to 3,000 m<sup>2</sup>/g in the surface area range, the treatment temperature was 30 to 350 °C.

##### **4.2.5.3. Biochar Activation**

The activation process followed the methodology proposed by De Costa et al. [31]. The solution was prepared by adding zinc chloride - ZnCl<sub>2</sub> (Merck) with a concentration of 10% m/v, in the proportion 1:5 (m/v). The container with the solution was covered with film paper for 24 hours. Then the samples were washed with distilled water and dried in an oven at 110 ± 5 °C for 12 hours.

The dry biochar was inserted in a cordierite crucible, closed with rock wool and cordierite plate, and again taken to the muffle to be pyrolyzed at 600 ± 5 °C, for 2 hours. Subsequently, the hydrochloric acid solution - HCl (Merck), at 2 mol.L<sup>-1</sup> was used to remove and unclog the pores. To finish the process, the biochar was dried in an oven at 110 ± 5 °C for 24 hours, thus obtaining the ABPP.

#### **4.2.6. Adsorption Tests**

In this study, two adsorption systems were carried out: Methylene Blue dye adsorption test and Paracetamol, using two grams of activated biochar.

##### **4.2.6.1 Fixed Bed Column Adsorption**

The fixed bed column adsorption system consists of the circulation of the effluent to be treated, and the control of the concentration of the effluent is performed to determine the breakthrough curve [32].

The fixed bed adsorption study in this work was carried out in a system consisting of a tank containing the solution with the pollutants (Methylene Blue and Paracetamol), a peristaltic pump for the flow control, a column with effluent with the pollutants and a filter coupled to this column containing the ABPP. The effluent contained in the tank was taken to the fixed bed column by means of the pump. In the column, the effluent was treated in a downward flow by the filter with biochar, and the flow control of the effluent that passed through the filter was done manually by means of a tap.

##### **4.2.6.2 Methylene Blue Adsorption**

The adsorption of the effluent was carried out in a downward filter, using ABPP as a filter medium. The continuous flow test was carried out, and the dye solution contained a concentration of 3 mg/L and pH 6.6.

The filtration system consisted of: lower reservoir of 50 L, upper reservoir of 10 L with drain system and filter systems in series of sand and biochar. The dye was transported to the upper reservoir using a submerged pump attached to the lower reservoir. To maintain the volume of the liquid and minimize variations in the flow of the liquid during filtration, a drain system was used.

The transport of liquids in the upper reservoir was carried out by three pipes: feeding from the lower reservoir, drain to the lower reservoir and filter feeding, it was done by gravity. The dimensions of the filters were: total height of the pipe 40 cm, height of the biochar and sand in the pipe, 11 cm, diameter of the pipe 2.0 cm. In each batch of tests, about 3g of ABPP was inserted into the filter.

Using a double-beam spectrophotometer (PERKIN ELMER, LAMBADA 750), the adsorption of the dye was measured at a wavelength of 665 nm, with the aid of a calibration curve [33].

### 4.2.6.3. Adsorption of Paracetamol

The Paracetamol test was performed on a fixed bed column, with continuous flow, using the pollutant solution in concentrations of 5, 10 and 20 mg/L with the following values of pH 7.2, 7.4 and 7.1 respectively. The filtration system consists of a reservoir of 10 L in volume and 1 m in height, containing a biochar filter and sand, using 3 grams of ABPP. The filter was fed by gravity.

The pollutant adsorption was measured with the aid of a spectrophotometer (DR6000 UV/VIS), using a wavelength of 250 nm, with the aid of a calibration curve.

### 4.2.7. Adsorption Isotherms

#### 4.2.7.1. Modelo de Thomas

The Thomas model [34] is applied to express the performance of the adsorption process in a fixed bed column, being indicated for favorable and/or unfavorable conditions of adsorption. It is common to apply this model to determine the maximum adsorption capacity of the adsorbent in continuous systems. With the Thomas model (Equation 1) it is possible to determine the adsorption [8]. The Thomas model takes into account the physical properties of the adsorbent and adsorbate, in addition, the temperature and pressure of the systems must be constant and the external resistance to mass transfer and axial and radial dispersion are considered negligible in the column [35].

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th}(Q_{th} \cdot m_s - C_0 \cdot V_e)}{F_m}\right)} \dots \dots \dots \text{Equation 1}$$

Where:

C: concentration of the pollutant in a given volume (mg/L);

C<sub>0</sub>: initial concentration of the solution (mg/L);

K<sub>th</sub>: Thomas constant;

Q<sub>th</sub>: maximum adsorption capacity (mg/g);

m<sub>s</sub>: mass of adsorbent in grams (g);

F<sub>m</sub>: volumetric flow in (L/min);

V<sub>e</sub>: volume effluent to the column (mL).



For the work tests, Thomas's formula was linearized. The data were expressed in:  $\ln$  of  $C_0/C$  versus volume (V). Thus, equation 1 is transformed into Equation 2.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{th} * q_{th} * m_s}{F_m} - \frac{K_{th} * C_0 * V * x^2}{F_m} \dots\dots\dots\text{Equation 2}$$

### 4.3. Results and discussion

#### 4.3.1. Characterization of pequi biochar

In previous studies by the author Brito et al. [36], the activated biochar of the pequi peel was characterized and the results are shown in Table 1.

**Tab. 1** Caracterização do biochar ativado da casca do pequi.

Analysis (%)	Biochar activated
Humidity	6,24 ± 0,001
Ashes	9,01 ± 0,001
MV	46,66 ± 1,340
FC	38,09 ± 0,001
pH	4,71 ± 0,001
C	78,74 ± 0,226
H	2,63 ± 0,128
N	1,66 ± 0,029
O	7,72 ± 0,019
S	0,25 ± 0,668
HHV (kJ. g <sup>-1</sup> )	29,59 ± 0,045
BET área Surface (m <sup>2</sup> /g)	30,30 ± 0,304
Surface area Langmuir (m <sup>2</sup> / g)	39,11 ± 0,364
Micropores of size (cm <sup>3</sup> / g)	0,023± 0,001

MV Volatile materials; FC: Fixed carbon; pH: Hydrogenionic potential; C: Carbon; H: Hydrogen; N: Nitrogen; O: Oxygen; S: Sulfur; HHV: Calorific Power. Source: Brito et al., 2020.

The low moisture content found is a satisfactory result for the adsorption process, since high moisture content influences the quality of the biochar and consequently its application as an adsorbent, reducing the efficiency of pyrolysis, decomposing oxygenated compounds. Furthermore, the moisture ratio is inversely proportional to HHV, the lower the moisture the better the HHV and the greater the adsorption capacity of the biochar [37].

In the adsorption system, the pH interferes with the distribution of chemical species and loads. The pH effect determines how surface charges of the adsorbent interact

with the treated effluent solution. It is important to note that the pH value depends on the composition and surface characteristics of the biomass, as there is a pH range that the surface charges of the adsorbent are zero, the so-called zero charge point [38]. In the present study, the acidic pH value is promising in the adsorption process, since pH of an acidic nature tends to adsorb protons, potentiating the use of biochar as an environmental technology in the removal of pollutants [39]. The acidic pH of ABPP 4.71 when interacting with the heated solutions of the pollutants Methylene Blue (3 mg/L - 6.6) and Paracetamol (5 mg/L - 7.2; 10 mg/L - 7.4; and 20 mg/L - 7.1) which are neutral in character, enhance the adsorption process, as the attraction of negative charges present in ABPP and positive charges in aqueous solutions contribute to the attraction process between adsorbent and adsorbate.

The fraction of biomass that does not have volatile material, called fixed carbon, is the most resistant fraction that remains in the biochar after the pyrolytic process [40]. The low H/C and O/C ratios demonstrate the presence of aromatic structures and carbon stability, contributing to better adsorbent efficiency [41].

The surface area and pore volume are relevant characteristics in the adsorption process, as they are involved in the transport of molecules and nutrients, so the larger the surface area, the greater the material's ability to adsorb pollutants. Micropores, on the other hand, enhance the hydrodynamics and aeration of the adsorbent/pollutant ratio [42].

#### **4.3.2. Breaking curve of Methylene Blue and Paracetamol**

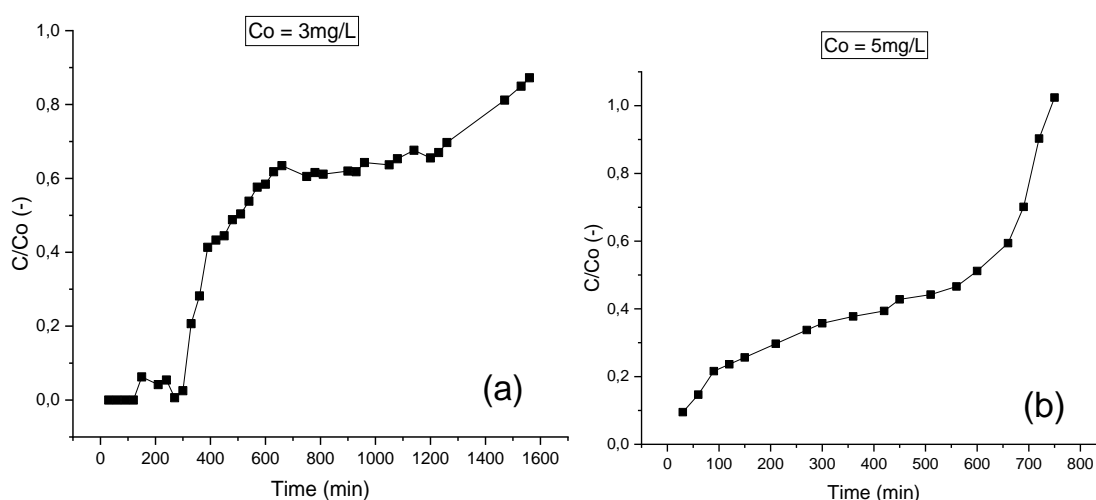
To demonstrate the behavior of the pollutant, breakthrough curve tests were performed (Fig. 1).

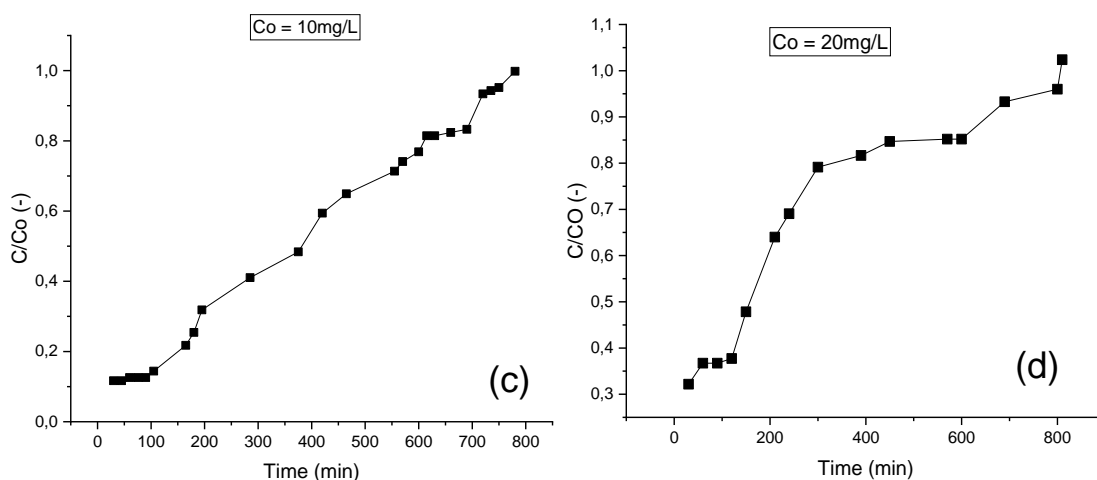
Regarding the breakthrough curve, it is important to highlight that it demonstrates how the mass transfer movement occurs in the bed, so the breakthrough time is the time for the concentration of the effluent to reach 10% of the initial concentration [43]. According to Figure 1a, with the increase in the  $C/C_0$  concentration of Methylene Blue, the time decreases, showing that the breakthrough time is faster as the concentration is high. This phenomenon occurs because it has more adsorbate available in the solution when the concentration is higher, saturating the pores of the adsorbents in a shorter time. This same behavior was portrayed by Andrade et al. [44] who investigated the behavior of the breakthrough curves of the adsorption system with biochar of the coconut endocarp in the removal of Methylene Blue.

The breakthrough curves obtained show a sigmoidal type profile that is S-shaped, justified by the low concentration of the treated effluent of Paracetamol, afterwards the elevation of the output concentration of Paracetamol increases suddenly, what we call the break point. When the input value of the effluent is close to the output value of the effluent, then the biochar has reached the saturation point. This same performance was observed by Rodrigues et al. [45] when researching the removal of caffeine in a fixed bed column. The present study took into account the equilibrium/saturation point when the output concentration reached 95% of the initial concentration.

In relation to the increase in concentration from 5 mg/L (Fig. 1b) to 20 mg/L (Fig. 1d) of Paracetamol, the solution saturation time increased, demonstrating that high concentrations of pollutant lead to increased transfer resistance of mass, so the adsorbent saturates more slowly, causing an increase in the saturation time. In their research on the removal of Paracetamol by adsorption in activated biochar, Haro et al. [46] identified the same behavior regarding the saturation time, the higher the concentration of the pollutant, the greater the saturation time.

Regarding the equilibrium time, results of this research 750 min (5 mg/L), 720 (10 mg/L), 810 (20 mg/L), were superior to some studies [47, 48], demonstrating that it can be a good aspect, since the longer it takes the biochar to reach the equilibrium point, the longer it will be adsorbing, thus enhancing the removal of the pollutant.



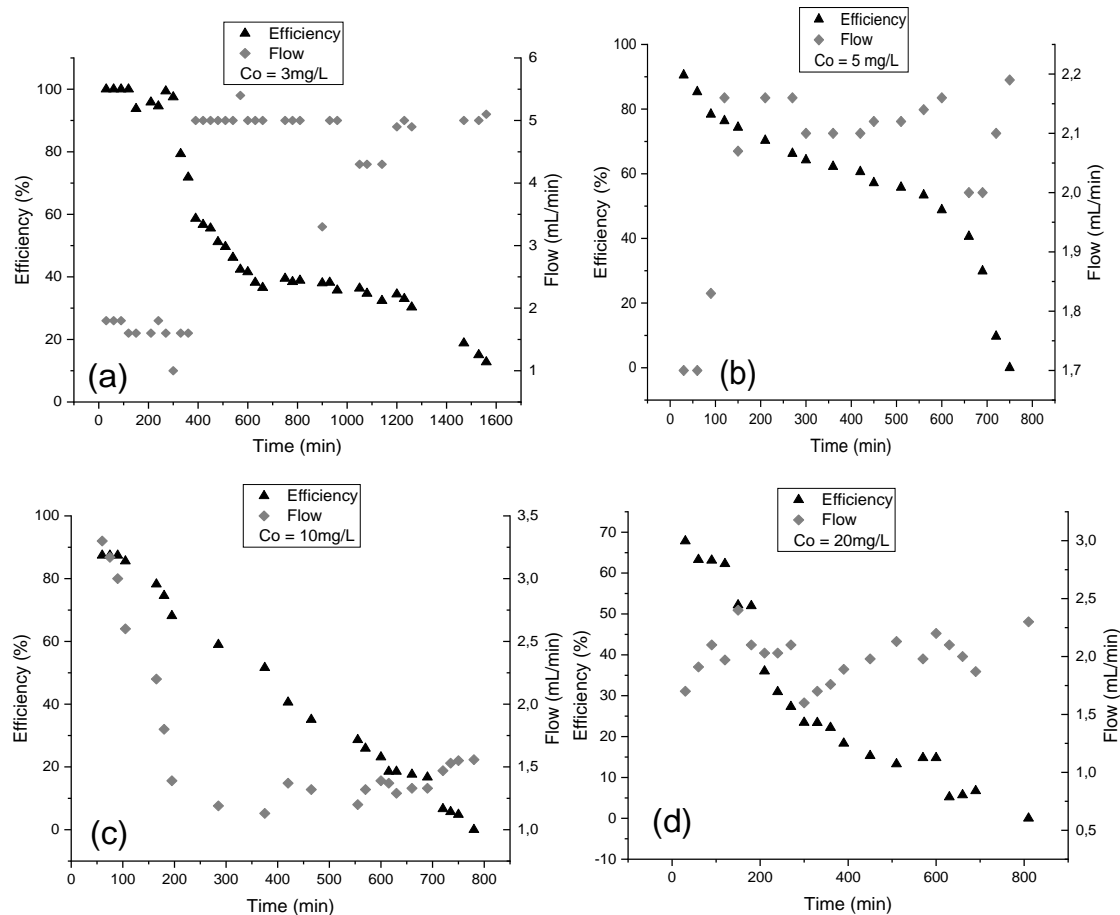


**Fig. 1** Pollutant rupture curve: (a) Methylene Blue with a concentration of 3 mg / L, (b) Paracetamol with a concentration of 5 mg / L, (c) Paracetamol with a concentration of 10 mg / L and (d) Paracetamol with a concentration 20 mg / L.

#### 4.3.3. Biochar's efficiency in removing pollutants

Figure 2 demonstrates the efficiency of removing Methylene Blue and Paracetamol according to their initial concentration as a function of the flow and the operating time of the system. The operation of the adsorption system lasted 26 h for Methylene Blue (Fig. 2 a). In the first 3.3 hours of operation, operating at an average flow rate of 1.7 mL/min, the filter achieved 100% removal. Then the flow rate was increased and maintained at 5 mL/min, in this phase there was a decay of efficiency due to the saturation of the biochar. The lowest rate of removal from the system was 12.5% with 26 hours of operation.

The Paracetamol adsorption system operated at different times depending on the concentration of the solution. The operation of the 5 mg/L system (Fig. 2 b) operated for 12.5 hours, the system with 10 mg/L (Fig. 2 c) operated for 13 hours and the system with 20 mg/L (Fig. 2 d) operated for 7.5 h. The average flow and the concentration of the filtered effluent were measured every 30 minutes.



**Fig. 2** Biochar removal efficiency: (a) Methylene Blue with a concentration of 3 mg / L, (b) Paracetamol with a concentration of 5 mg / L, (c) Paracetamol with a concentration of 10 mg / L and (d) Paracetamol with a concentration 20 mg / L.

Regarding the system with effluent of 5mg/L, the filter showed 90% removal in the first 30 min of operation. The removal remained above 70% with an average flow rate of 2 mL/min. After 8.5 h of operation, the decay of efficiency (55%) occurs constantly due to the proximity of the saturation of the biochar. In this batch, the lowest efficiency was 9% at 12 h with an average flow rate of 2 mL/min.

In the 10 mg/L system, the best removal was 88%, which was maintained in the first 100 min of operation with an average flow rate of 1.4 mL/min. Then the removal decreases constantly, up to 4.8% less than that of 12.5 h of operation with an average flow rate of 1.4 mL/min.

During the operation of the system with a concentration of 20 mg/L, the maximum removal (67.8%) was less than the filters tested previously. A removal rate greater than 60% was constant during the first 120 min of operation of the system, then the removal decreased, reaching 2.17% at 7 h, with an average flow rate of 2.2 mL/min. Rodrigues et al. [45] when researching the efficiency of the green coconut endocarp biochar in

removing caffeine in a system with 30 mg/L, obtained only 17% efficiency, that is, removal lower than those identified in this research.

In their study of adsorption of Paracetamol with commercial activated biochar, Haro et al. [46], obtained 95% removal for 120 min with a concentration of 5g/L, a result close to that obtained in the present study. In their investigation on the potential of adsorption of the biochar of grape stalk on Paracetamol (20 mg/L), Villaescusa et al. [49] obtained a removal of 30%, a percentage much lower than that identified in this work when comparing the concentration of the pollutant.

The best removal occurred in the system with the lower concentration of 5 mg/L with 90% removal efficiency, a similar result to that found by Gupta and Nain [50]. This occurs because of the solute-adsorbent interactions, which at lower concentrations are stronger than the higher concentrations, so this behavior is observed in discontinuous systems due to the balance between the adsorbate retained in the adsorbent and the solute in solution [8].

#### 4.3.4. Biochar Adsorption rate

The correlation with data in the literature (Tab. 2) is sometimes complicated due to the variables chosen both for the synthesis of materials and for the removal tests, which differ from one study to another. The concentrations used in this research are low, but more realistic, than those used in other works.

**Tab. 2** Comparison of the adsorption capacity of the biochar of this research with the literature. ABPP: Activated biochar of pequi peel; CM: Commercial biochar; PE: Eucalyptus pruning; PP: Pineapple peel; TB: timbaúva bark; CS: Coco shell .

Biochar	Concentração (mg/L)	Poluente	Adsorção (mg/g)	Referência
ABPP	3	(2)	4,77	This Study
ABPP	5	(1)	3,08	This Study
ABPP	10	(1)	3,03	This Study
ABPP	20	(1)	2,81	This Study
CM	5	(1)	3,6	[46]
PE	20	(1)	90	[51]
PE	10	(1)	70	[51]
PP	10	(2)	1,28	[52]
PP	10	(2)	1,17	[52]
TB	3	(2)	1,2	[54]
TB	5	(2)	1,3	[54]
CS	40	(1)	2,84	[55]

(1): Paracetamol; (2): Methylene blue.

Table 2 presents some data from the literature on adsorption of methylene blue and paracetamol in different biomasses and concentrations. It is possible to see that the ABPP obtained high adsorption compared to the other authors. Lima et al. [54] investigated the application of Timbaúva's bark biochar to adsorb Methylene Blue using a concentration of 3 mg/L and obtained an adsorption lower than this research. According to table 2, the biochars of Pineapple and Timbaúva Bark obtained lower adsorption values at higher concentrations of Methylene Blue than the used in this research, thus showing the efficiency of ABPP in removing Methylene Blue in effluents.

According to the data presented in Table 2, the adsorption capacity of PP in the case of Paracetamol is close to the literature. The best condition obtained in this research was with a concentration of 5mg/L, adsorbing 3.08 mg/g. Some works, García-Mateos et al. [56], Ferreira et al. [57], Lima et al. [58], demonstrated higher adsorption rates when compared to the present study. It is important to highlight that Paracetamol has high hydrophilicity, which hinders its retention with the adsorbent [59], confirming the theory that the drug is not easily removed by the tested biochars. The molecular structure of Paracetamol has an aromatic ring and double bonds; if the drug is not well diluted and well homogenized, there is the possibility of electrostatic attraction between the double bond O and OH, which may form Paracetamol agglomerate, which will increase the size of the molecule, making it difficult for the biochar to adsorb the drug.

In their wide survey on the theoretical aspects and applications of adsorption, Nascimento et al. [8] said that high concentrations of solute affect the efficiency of removal of the pollutant by biochar.

Another characteristic that we can highlight in this study is the low content of adsorption (2.81 mg/g) in the concentration of 20 mg/L. This low removal of Paracetamol when compared to the other concentrations can be justified by the preferential routes taken by the pollutant in the filter during the adsorption process. This means that the effluent was probably treated by only one region of the filter, limiting its potential for adsorption of ABPP [8].

The direction of the fixed bed column in which the adsorption tests were carried out in this study was downward, this contributed to the triggering of preferential paths. The operation of the column in a fixed bed when carried out in a downward flow can cause the bed to compact, leading to loss of system load and the formation of preferential paths, reducing the efficiency of the biochar in the treatment of the effluent from the adsorption process [60].

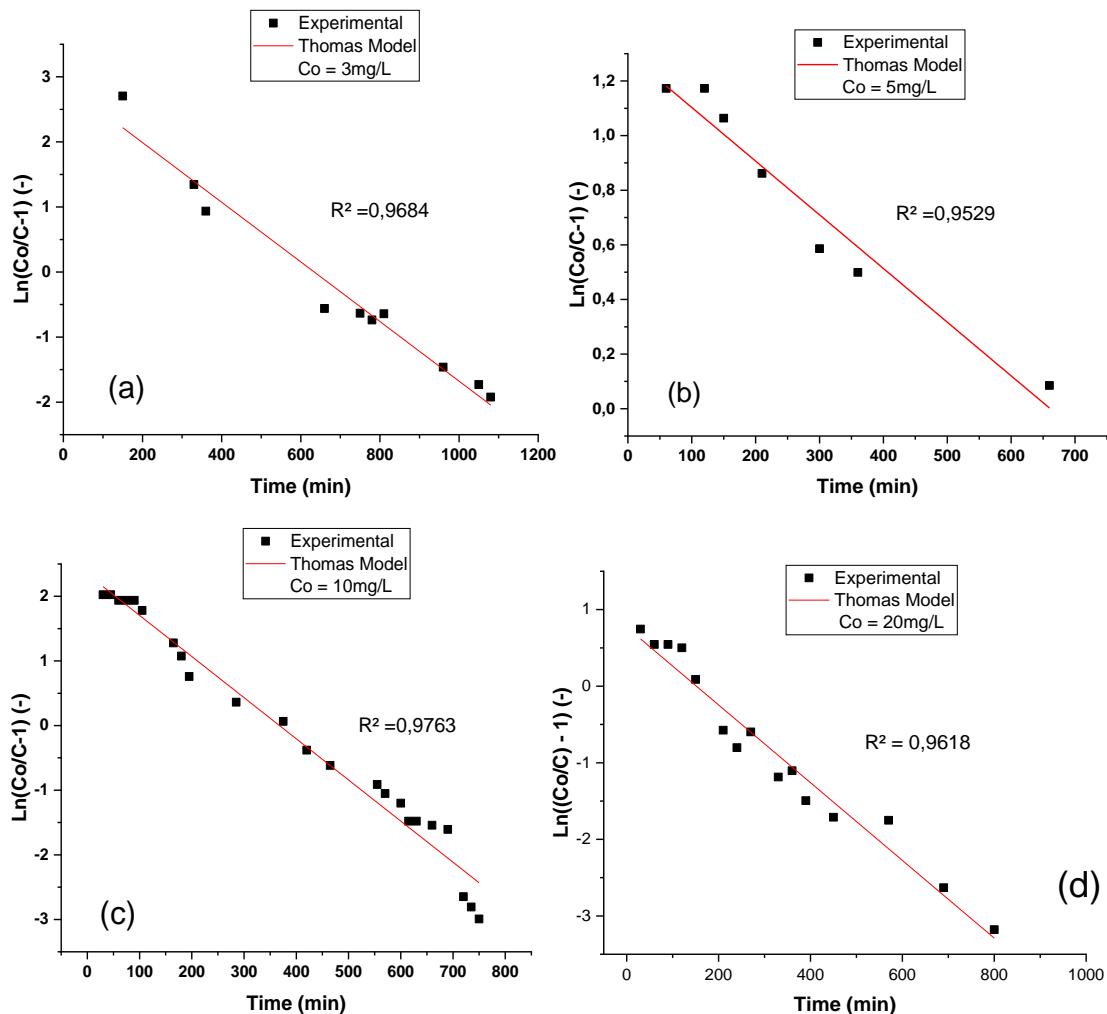
#### 4.3.5. Modelo de Thomas

The Thomas model assumes that in the fixed bed adsorption system the flow is continuous, and the adsorption follows the Langmuir isotherm, disregarding the radial and/or axial dispersion and admits second order reversible kinetics [34].

The determination coefficient ( $R^2$ ) was used as a parameter to verify which of the concentrations best adapted to the Thomas model (Figure 3). According to Nascimento et al., [8] the  $R^2$  is the most used parameter to identify the efficiency of the adjustment of the theoretical model referring to the data system, in this case the adsorption system. Concentrations of 10 and 20 mg/L of Paracetamol obtained  $R^2$  closer to 1, that is to say that the data of these systems adapted to the Thomas Model more efficiently than the others. The  $R^2$  values of this work were higher than those of Rocha [61] and Rocha [62].

Figure 3 presents the graphs of the Thomas model, figures 3c and 3d show that it was the adsorption systems that best adapted the modeling of the Thomas model, as they have higher  $R^2$  values than the other concentrations, and all points are very close to the straight. Results presented in table 3 are close to the studies of Franco et al., (2017); Franco et al. [63]; Benjedim et al. [64]. The efficient use of the Thomas model on data from adsorption systems states that adsorption is a second order isotherm of the Langmuir type [65].





**Fig. 3** Modeling the data according to the Thomas model: (a) Methylene Blue with a concentration of 3 mg / L, (b) Paracetamol with a concentration of 5 mg / L, (c) Paracetamol with a concentration of 10 mg / L and (d) Paracetamol with a concentration of 20 mg / L

#### 4.4. Conclusion

Activated biochar of pequi peel was applied in a fixed bed adsorption system, in two pollutants that trigger large-scale impacts on the environment, mainly in water bodies. Regarding Paracetamol, the effluent tested at a concentration of 5mg/L obtained 90% removal of the drug and 3.08 mg/g of adsorption, presenting itself as the best option. Regarding Methylene Blue, 100% dye removal and 4.47 mg/g of adsorption were obtained. The  $R^2$  values in all systems were greater than 0.95, showing the efficiency of the data modeling with the Thomas model, the 10 and 20 mg/L solutions of Paracetamol were the ones that presented the best fit for the model.

The pequi peel is a waste that at first has no purpose after the fruit has been removed, so the use of this biomass prevents the waste from being discarded in the environment in a way that will trigger environmental impacts. The utilization through the

biochar managed to adsorb significant amounts of both the drug and the dye that are present in the water bodies where the population has access.

#### 4.5. Referências

- [1] Cvitanovic C, Hobday A (2018) Building optimism at the environmental science-policy-practice interface through the study of bright spots. *Nature communications*. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05977-w>.
- [2] Moino BP, Costa CS, Silva MG, Vieira MG Removal of nickel ions on residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula* seaweed in packed bed. *Canadian journal of chemical engineering*. <https://doi.org/10.1002/cjce.22859>.
- [3] Lee BX, Kjaerulf F, Turner S, Cohen L, Donnelly PD, Muggah R, Davis R, Realini A, Kieselbach B, MacGregor LS, Waller I, Gordon R, Moloney-Kitts M, Lee G, Gilligan J (2016) Transforming Our World: Implementing the 2030 Agenda Through Sustainable Development Goal Indicators. *J Public Health Policy*. <https://doi.org/10.1057/s41271-016-0002-7>.
- [4] Bisognin RP, Wolff DB, Carissimi E (2018) Review of pharmaceuticals in the environment. *Revista DAE*. <https://doi.org/10.4322/dae.2018.009>.
- [5] Ribas PP, Santos EO, Costa CC, Gonzáles, PLS (2021) Estudos sobre remoção de micropoluentes emergentes em efluentes no Brasil: uma revisão sistemática. *Revista Brasileira de Meio Ambiente* 9:1-11
- [6] Sellaoui ECL, Lima GL, Dotto ABL (2017) Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: equilibrium and positional entropy studies. *J. Mol. Liq.* <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.111>.
- [7] Cao H, Wu X, Syed-Hassan SSA, Zhang S, Mood SH, Milan YJ, Garcia-Perez M. (2020) Characteristics and mechanisms of phosphorous adsorption by rape straw-derived biochar functionalized with calcium from eggshell. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124063>.
- [8] Nascimento R F D, Lima ACAD et al (2020) Adsorption: theoretical aspects and environmental applications. Fortaleza, Brasil.
- [9] Gurke R, Rößler M, Marx C, Diamond S, Schubert S, Oertel S, Fauler J (2015) Occurrence and removal of frequently prescribed pharmaceuticals and corresponding metabolites in wastewater of a sewage treatment plant. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.067>.
- [10] Santos KG, SILVA AL, TOIGO S, LIMA LJ, OLIVEIRA J, MINARÉ MM, MARTINS PRG, DANTAS, SC, SILVÉRIO BC (2021) Online blended approach (PBL) applied to learning separation process in chemical engineering. *Research, Society and Development*. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i1.11408>.
- [11] Jorge IR, Tavares FP, Santos, KG (2021) Reuse of sugarcane bagasse as a bioadsorber in the removal of methylene blue in a fixed bed. *Brazilian Journal of Science, Technology and Innovation*. <https://doi.org/10.18554/rbcti.v5i1.3346>.
- [12] Pin CF, Carvalho PEB, Mesquita VR, Lima DR, Morais MM, Almeida ARF, Rodrigues LM (2021) Use of Butiá Bagasse in the Treatment of Effluents for the Removal of Dye. *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*. <https://doi.org/10.34188/bjaerv4n1-066>
- [13] Marcelino GR, Carvalho KQ, Lima MX, Passig FH, Belini AD, Bernardelli JKB, Nagalli A. (2020) Construction waste as substrate in vertical subsuperficial constructed wetlands treating

organic matter, ibuprofen, acetaminophen and ethinylestradiol from low-strength synthetic wastewater. *Science of The Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138771>.

[14] Bhuvaneshwari H, Hettiarachchi JN, Meegoda (2019) Crop residue burning in India: policy challenges and potential solutions. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. <https://doi.org/10.3390/ijerph16050832>.

[15] Borba LL, Cuba RMF, Terán F JC, Castro MN, Mendes, TA (2019) Use of Adsorbent Biochar from Pequi (*Caryocar Brasiliense*) Husks for the Removal of Commercial Formulation of Glyphosate from Aqueous Media. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. <https://doi.org/10.1590/1678-4324-2019180450>.

[16] Dong TN, Hai NT, Ruy-Shin J et al (2020) Adsorption process and mechanism of acetaminophen onto commercial activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104408>.

[17] Gwenzi W, Chaukura N, Wenga T, Mtisi M (2020) Biochars como meio para sistemas de controle de poluição do ar: Remoção de contaminantes, aplicações e direções de pesquisas futuras. *Ciência do Ambiente Total*, 142249.

[18] Lawal AA, Hassan MA, Farid MAA, Yasim-Anuar TAT, Samsudin MH, Yusoff MZM, Shirai, Y (2021) Adsorption mechanism and effectiveness of phenol and tannic acid removal by biochar produced from oil palm frond using steam pyrolysis. *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116197>

[19] Pozo PC, Rego F, Yang Y, Puy N, Bartrolí J, Fàbregas E, Bridgwater, AV (2021) Converting coffee silverskin to value-added products by a slow pyrolysis-based biorefinery process. *Fuel Processing Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106708>.

[20] Patra BR, Mukherjee A, Nanda, S *et al* (2021) Biochar production, activation and adsorptive applications: a review. *Environmental Chemistry Letters*. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01165-9>

[21] Olu-Owolabi BI, Diagboya PN, Mtunzi FM, Düring RA (2021) Utilizing eco-friendly kaolinite-biochar composite adsorbent for removal of ivermectin in aqueous media. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111619>

[22] Basílio JJJN, Rodrigues LA, Silva MSA, Colen F, Oliveira L S (2020) ) Pequi bark biochar as a substrate component for the production of *Eucalyptus urophylla* S. T. seedlings. *Agricultural Sciences Notebook*. <https://doi.org/10.35699/2447-6218.2020.24836>

[23] Miranda SMR, Veras CAG, Ghesti GF (2020). Charcoal production from waste pequi seeds for heat and power generation. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.025>.

[24] Moura NF, Chaves LJ, Naves RV (2013) Characterization of pequi fruits (*Caryocar brasiliense* Camb.) from Brazilian cerrado. *Rev. Árvore*. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622013000500013> .

[25] Borges MS, Barbosa RS, Rambo MK, Rambo MC, Scapin E (2020) Evaluation of residual biomass produced in Cerrado Tocantinense as potential raw biomass for biorefinery. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00892>.

[26] American Society for Testing and Materials – ASTM International. ASTM D 3173-87. Standard method for determination of moisture content in biomass; 2003.

[27] American Society for Testing and Materials – ASTM International. ASTM D 3174-04. Standard method for ash in the analysis sample of coal and coke; 2004.

- [28] American Society for Testing and Materials – ASTM International. ASTM D 3175-07. Standard method for volatile matter in the analysis sample of coal; 2007.
- [29] American Society for Testing and Materials – ASTM International. ASTM D 1762 – 84. Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood.
- [30] American Society for Testing and Materials – ASTM International. ASTM D3176 – 15. Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke.
- [31] Costa PD, Furmanski LM, Dominguni L (2015) Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. *Revista virtual de química*. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150070>.
- [32] Ortiz FJG, Rodríguez MB, Yang RT (2019) Modeling of fixed-bed columns for gas physical adsorption. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121985>.
- [33] Silva JG, Junior EJA, Roeder JS, Oliveira KB, Ferreira MP (2017) Validação de Método Analítico para a Quantificação de Paracetamol em Solução Oral por Espectrofotometria no UV. *Revista Virtual de Química*. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170101>.
- [34] THOMAS HC (1944) Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *Journal of the American Chemical Society*.
- [35] Moino BP, Costa CSD, Silva MGC, Vieira MGA, (2017) Removal of nickel ions on residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula* seaweed in packed bed. *Journal of Water Process Engineering*. <https://doi.org/10.1002/cjce.22859>.
- [36] Brito MR, Junior CCS, Rambo MKD, Scapin E, Pedroza MM, Rambo MCD, Barbosa LN (2020) Utilization of pequi Residual Biomass from the Brazilian cerrado for obtaining raw and activated biochars and bio-oil. *International Journal of Advanced Engineering Research and Science* <https://doi.org/10.22161/ijaers.79.29>.
- [37] Pedroza MM, Sousa JF, Vieira GEG, Bezerra, MBD (2014) Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.009>.
- [38] Oliveira FF, Moura KO, Costa LS, Vidal CB, Loiola AR, Nascimento RF (2020) Reactive Adsorption of Parabens on Synthesized Micro- and Mesoporous Silica from Coal Fly Ash: pH Effect on the Modification Process. *ACS Omega*. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03537>.
- [39] Abreu MA, Turbiani FJ, Gimenes M, Machado NSF (2015) Aplicação de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de Cd (II) e Cu (II). <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b0353710.5151/ENEMP2015-PS-749>.
- [40] Veiga TDLA, et al (2017) DIFERENTES CARACTERIZAÇÕES DA BIOMASSA DE PLANTAS PARA PRODUÇÃO DE BIOCARRS. *CERNE*. <https://doi.org/10.1590/01047760201723042373>.
- [41] Gascó G, Paz-Ferreiro J, ML Álvarez, A, Méndez AS (2018) **Biochars e hydrochars preparados por pirólise e carbonização hidrotérmica de esterco de porco**. *Waste Manag*. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.08.015>.
- [42] Ferraro G, Pecori G, Rosi L *et al.* (2021) Biochar da pirólise em escala de laboratório: influência da matéria-prima e da temperatura operacional. *Biomass Conv. Bioref*. <https://doi.org/ez6.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s13399-021-01303-5>.
- [43] Gabelman A (2017) Adsorption basics: part 1. Nova York.

- [44] Andrade RGSA, Andrade KRB, Melo FDS, Barbosa JI, Soletti SHV, Carvalho (2017) Obtenção de curvas de ruptura na adsorção do Azul de Metileno em carvão ativado do endocarpo do coco. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*. <http://dx.doi.org/10.1016/chemeng-cobeqic2017-290>.
- [45] Rodrigues CC, Lima EL, Nóbrega SW, Santos WL (2019) Removal of caffeine present in aqueous solutions through adsorption on a fixed bed column. In: *Engineering Science and technology*, 5<sup>a</sup> Ed. Brasil, pp 388-416
- [46] Haro N K, Dávila IVJ, Nunes KGP, Franco MAE, Marcilio NRFéris, LA (2021) Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of paracetamol in activated carbon in batch model and fixed-bed column. *Applied Water Science*. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01346-5>
- [47] Nourmoradi H, Moghadam KF, Jafari A, Kamarehie, B (2018) Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from *Quercus Brantii* (Oak) acorn as a low-cost biosorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.047>.
- [48] Lawal AA, Hassan MA, Farid MAA, Yasim-Anuar TAT, Samsudin MH, Yusoff MZM, Shirai, Y (2021) Adsorption mechanism and efficacy of the removal of phenol and tannic acid by biochar produced from palm fronds using steam pyrolysis. *Environment pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116197>.
- [49] VILLAESCUSA, I. et al. (2011) Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of  $\Pi$ - $\Pi$  interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination*. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.037>.
- [50] Fuentes AB, Canevesi RLS, Gadonneix P, MathieuS, Celzard, A, Fierro V (2020) Paracetamol removal by Kon-Tiki kiln-derived biochar and activated carbons. *Industrial Crops and Products*. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112740>
- [51] Resplandes S.P.R et al (2019) Removal of blue dye from metinel in aqueous solution using pineapple peel and crown. <https://propi.ifto.edu.br/ocs/index.php/jice/10jice/paper/viewFile/9792/4396>. Accessed April 26, 2021.
- [52] Silva E, Araujo EB, Andrade TD, Almeida ARF, Zottis R (2018) Production of activated carbon from ryegrass straw for adsorption of textile dye. *Journal of Postgraduate Studies and Research-Congrega Urcamp*.
- [53] Lima JP, Alvarenga G, Rosa G, Lopes T (2018) Obtaining charcoal from timbaúva bark (*Enterolobium contortisilquum*) and its application in the methylene blue adsorption process. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*. <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2017-052>.
- [54] Franco, MAE, Carvalho, CB, Bonetto MM, Pelegrini SR, Féris L A (2018). Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.138>
- [55] García-Mateos FJ, Ruiz-Rosas R, Marqués MD, Cotoruelo LM, Rodríguez-Mirasol J, CORDERO T (2015) Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.144>.

- [56] Ferreira RC et al. (2018) Use of fresh palm oil activated charcoal and acid-functionalized in the adsorption of paracetamol. *Matter* <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0304>.
- [57] Lima DR, Hosseini-Bandegharaei A, Thue PS, Lima EC, Albuquerque YR, Reis GS, Tran HN, (2019). Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123966. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123966>
- [58] Ferchichi M, Dhaouadi H (2016) Sorption of paracetamol onto biomaterials. *Water Sci Technol*. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.218>.
- [59] Schmal M, (2014) Chemical reaction engineering: essentials, exercises and examples. New York
- [60] Rocha, ACDC (2019) Adsorption of copper ions using geopolymer produced from coal ash or natural zeolite. Dissertation, Federal University of Santa Catarina
- [61] Rocha, ACMAD (2011) Study of dye removal in fixed bed columns using chitosan and fish scale as adsorbents. . Dissertation, Federal University of Alagoas
- [62] Franco MAE, Carvalho CB, Bonetto MM, Pelegrini SR, Féris L A (2018) Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.138>.
- [63] Benjedim S, Romero-Cano,LA, Pérez-Cadenas AF, Bautista-Toledo MI, Carrasco-Marín F. (2020) Removal of emerging pollutants present in water using an E-coli biofilm supported on activated carbon prepared from argan waste: Batch and fixed bed adsorption studies. *Science of The Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137491>
- [64] Zang T, Cheng Z, Lu L, Jin Y, Xu X, Ding W, Qu J (2017) Removal of Cr(VI) by modified and immobilized *Auricularia auriculaspent* substrate in a fixed-bed column. *Ecological Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.070>.
- [65] Gupta J, Nain AK (2019) Physicochemical study of solute-solute and solute-solvent interactions of homologous series of  $\alpha$ -amino acids in aqueous-isoniazid solutions at temperatures from 293.15 to 318.15 K. *J Mol Liq* 278:262–278. *Journal of Molecular Liquids*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.036>.

## 5. Importância social e econômica do Pequi

A biodiversidade do Cerrado brasileiro é conhecida mundialmente, sobretudo em especial por sua fauna e flora. Sobre os recursos vegetais, o bioma possui número expressivo de comunidades que fazem uso desse bioma, seja na zona rural ou urbana. Em meio a esse conjunto de possibilidades, o pequi surge como recurso natural que possui grande destaque junto às populações presentes no bioma. O seu emprego gastronômico firma sua expressividade na cultura, sociedade e meio ambiente da região (REIS et al., 2019; SANTOS & FARIAS, 2020).

Nas últimas quatro décadas, pouco mais da metade da vegetação do Cerrado foi desmatada, principalmente por causa da agropecuária. O desenvolvimento dessas atividades compromete o solo, nascentes e cursos d'água e as atividades econômicas das comunidades extrativistas que sobrevivem da biodiversidade do bioma. A atividade econômica gerada pela agropecuária fica retida aos grandes produtores, enquanto a grande maioria que necessita do Cerrado, como os extrativistas, são excluídos do rendimento econômico do agronegócio e sofrem com os impactos socioambientais (OLIVEIRA & SCARIOT 2010).

O extrativismo sustentável é um meio de atividade de suma importância, pois beneficia economicamente as comunidades extrativistas por intermédio da venda dos frutos e preservação da riqueza cultural dos povos, sem contar a conservação da biodiversidade, animais, nascentes, flora e demais. É imprescindível destacar que o extrativismo é essencial para a conservação da biodiversidade e da cultura tradicional das comunidades que estão inseridas nesse bioma tão ameaçado (CAMPOS, 2018).

As comunidades extrativistas do pequi são conhecidas como catadores, pois entram nas propriedades, para realizar as coletas, essas que são áreas nativas e/ou de pastagem. Os frutos são coletados, quando estão no chão, já no estágio para consumo, pois já caíram das árvores, esse é o momento ideal de coleta por sua alta quantidade de proteínas e vitaminas. A coleta feita do fruto ainda na árvore prejudica tanto a sua qualidade como da árvore (OLIVEIRA et al., 2017). Todo esse processo de coleta do pequi no chão, após cair da árvore, é essencial para a conservação da espécie da fauna e da flora do ambiente.

A safra do pequi dura, em média, quatro meses, de setembro a dezembro, movimentando a economia da região de coleta, gerando empregos, rendendo lucros às

pessoas que trabalham nessa cadeia produtiva (MACEDO, 2005), minimizando problemas sociais como desemprego e miséria. Cerca de 57% da renda dos produtores rurais do Cerrado é proveniente dos frutos da região. Um grupo familiar de extrativista constituído por um casal e um filho, em um dia de trabalho, pode chegar a coletar até 60 Kg de caroços de pequi, sendo que o seu processamento pode render até 6 L de óleo de polpa, podendo vender o óleo em pontos de comercialização popular como feiras a R\$ 7,00 (PEREIRA et al., 2014).

As organizações dos extrativistas em cooperativas e pequenas agroindústrias familiares vêm desenvolvendo-se aos poucos, sendo que a extração do óleo ainda consta como a principal atividade da coleta do pequi. Atualmente os Estados do Goiás, Mato Grosso, Minas Gerais, Bahia e Ceará possuem comercialização do pequi, em Central de Abastecimento de Alimentos – CEASA, contribuindo para a cadeia produtiva do fruto. No Estado do Tocantins, é possível visualizar a comercialização do fruto em feiras livres, supermercados, beira de rodovias e demais.

A base do extrativismo no Estado do Tocantins é composta por: açáí, mangaba, pequi, buriti, babaçu e demais. Segundo IBGE (2019), o extrativismo tem participação de 0.29% no Produto Interno Bruto – PIB do Estado, gerando R\$ 61 milhões de reais, toda essa geração econômica contribui para a valorização das comunidades tradicionais, agricultores familiares e o modelo de extrativismo sustentável. O pequi é um dos principais representantes do Tocantins, entretanto a ausência de dados a respeito da cadeia produtiva do fruto dificulta afirmar qualquer tendência socioeconômica (BERALDO et al., 2019; VIEIRA et al., 2017)

Em seu estudo sobre a produção agroextrativista dos agricultores familiares e povos tradicionais no Estado do Tocantins Beraldo et al. (2019) destacaram que quando o extrativismo sustentável é realizado pela agricultura familiar colabora para a preservação da biodiversidade e mudanças climáticas. É importante ressaltar que a produção extrativista é uma possibilidade para o desenvolvimento socioeconômico dos povos tradicionais, por meio da geração de emprego, renda e consequente melhorias na qualidade de vida

Diante desse cenário brasileiro, a exploração de frutos do Cerrado possui grande potencial, principalmente a casca do pequi, pois o seu processamento e aplicação vislumbram valor comercial à essa biomassa, muito maior que apenas a extração do óleo.



Processos químicos como a pirólise são capazes de gerar bio-óleo e biochar, de apreciável valor econômico.

### 5.1. Balanço Econômico Aproximado

Por meio de um balanço econômico aproximado, foram estimados os rendimentos brutos e investimentos necessários para a produção de biochar bruto, ativado e bio-óleo da casca do pequi. A mensuração é feita, de acordo com fluxo de caixa com entrada e saída (output-input), considerando o valor de mercado atual dos bioprodutos e reagentes utilizados no processo, assumindo custo zero para os resíduos usados (BEVILAQUA, 2010; GAUDERETO, 2017). É importante frisar que não foram consideradas as despesas com energia elétrica e consumo de água.

Assim, o rendimento médio, para a produção do biochar bruto da casca do pequi, foi de 34%, que corresponde a 340 Kg (Tabela 1) para cada tonelada de biomassa. O preço de mercado do carvão vegetal de uso industrial utilizado para este balanço foi de R\$ 1,20/Kg (MF Rural, 2021). Para a ativação do biochar, utilizamos 10 g de cloreto de zinco –  $ZnCl_2$ , com 10% de concentração, alcançando rendimento máximo de 53,34 % para o BACP. O custo do cloreto de zinco saiu a R\$ 604,00 conforme cotação na Sigma - Aldrich (2021). Para esse balanço econômico, consideramos o preço do biochar ativado de 10,50 Kg, segundo Tobasa Bioindustrial (2021), que produz e vende carvão ativado do coco babaçu.

Quanto ao bio-óleo, desconsideramos os custos com insumos e refinamento do produto. Com rendimento de 30,4% por tonelada de biomassa, o valor comercial utilizado foi de 1,79 L (Almeida, 2019).

Os reagentes utilizados nos processos, bem como as quantidades utilizadas, foram calculados e aparecem na Tabela 1.

**Tabela 1:** Balanço econômico aproximado da produção dos biochars e bio-óleo da casca do pequi.

Produtos	SAÍDA			ENTRADA					
	Conc. (1)	Quant. proc. (2)	Valores (R\$)	Biochar bruto	Valores (R\$)	BACP (3)	Valores (R\$)	Bio-óleo	Valores (R\$)
Casca do pequi	-	1 t	-	340 Kg	408,00	181,35 Kg	1.904,17	299 L	974,40
$ZnCl_2$ (4)	10%	1.000 L	604,00	-	-	-	-	-	-
Total			604,00		408,00		1.904,17		974,40
Saldo total ( <b>Output</b> – <b>Input</b> ) para biochar bruto = R\$ 408,00									

---

Saldo total (**Output – Input**) para BACP = R\$ 1.300,17

---

Saldo total para o (**Output – Input**) para bio-óleo = R\$ 974,40

---

Legenda: (1) concentração. (2) Quantidade processada. (3) Biochar ativado da casca do pequi. (4) Cloreto de zinco.

Portanto a receita total gerada para o biochar bruto e o biochar ativado é de R\$ 438,00 e R\$ 1.300,17, respectivamente. Para o bio-óleo, obtivemos saldo total de R\$ 974,40. A comercialização desses bioprodutos, além de gerar emprego e renda, valoriza a biomassa junto à cadeia produtiva do pequi.

Os principais compostos presentes no bio-óleo estão apresentados na Tabela 2, a cotação do valor comercial seguiu descrição de acordo com o site da Sigma - Aldrich (2021).

**Tabela 2:** Compostos de bio-óleo comercializáveis obtidos da pirólise da casca do pequi

<b>Compostos</b>	<b>Amostra</b>	<b>Valor (R\$/g)</b>
Ácido cis-vacênico	Bio-óleo da casca do Pequi	5.915,00
Ácido n-hexadecanóico	Bio-óleo da casca do Pequi	423,00
Fenol	Bio-óleo da casca do Pequi	364,00
Furfural	Bio-óleo da casca do Pequi	193,00
ciclo-hexilideno	Bio-óleo da casca do Pequi	657,00

**Fonte:** SIGMA, (2021).

O valor comercial e o percentual dos compostos (mesmo que em quantidades pequenas) do bio-óleo expressam seu potencial para a aplicação econômica na indústria.

Contudo o balanço econômico demonstrado possui saldo positivo, mesmo que os cálculos e projeções sejam aproximadas.

Todos os resultados da análise econômica do pequi serão divulgados para os agricultores familiares que vivem em Palmas -TO e no seu entorno, após a amenização da pandemia do Corona Vírus Disease - COVID-19. A divulgação dos resultados desta pesquisa será feita, por meio de apresentação em público para os produtores, com o intuito de promover e demonstrar que a casca do pequi pode ser utilizada para fins lucrativos.

## 5.2. Referências

ALMEIDA, W. M. S. Estudo do balanço energético do processo de pirólise de lodo de esgoto em escala laboratorial. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Tocantins. 2019.

BEVILAQUA, D.B.; RAMBO, M.K.D.; CARDOSO, A.L.; RIZZETTI, T.M.; MARTINS, A.F. Cleaner production: levulinic acid from rice husks. **Journal of Cleaner Production**, 47, p. 96-101, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.01.035>.

CAMPOS, L. Redução do Pequi preocupa comunidades extrativistas do Cerrado. 2018. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/?65582/Reduo-do-Pequi-preocupa-comunidades-extrativistas-do-Cerrado>. Acesso em: maio, 2021.

GAUDERETO, H.S.; CABRAL, L.G.; RODRIGUES, F.A. Produção de ácido levulínico a partir do bagaço de cana: estudo cinético, simulação e viabilidade econômica. **Engevista**, v. 19, n.1, p. 236-255, 2017.

MACEDO, J. F. Pequi: do plantio à mesa. Belo Horizonte: EPAMIG - Boletim Técnico, 76. Disponível: [https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/pequi2\\_000g6vgzrwj02wx5ok0wtedt3jlubacj.pdf](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/pequi2_000g6vgzrwj02wx5ok0wtedt3jlubacj.pdf). Acesso em: abril, 2021.

OLIVEIRA, W. L. D.; SCARIOT, A. Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do pequi. 2010. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/890521/boas-praticas-de-manejo-para-o-extrativismo-sustentavel-do-pequi>. Acesso em: maio, 2021.

OLIVEIRA, C. S. et al. Aspectos socioambientais da comercialização de pequi em Goiás. **Floresta e Ambiente**, 24, p. 1-6, 2017. DOI: 10.1590/2179-8087.058213

REIS, A. F.; SCHIMIELE, M. (2019). Characteristics and potentialities of Cerrado fruits in the food industry. **Brazilian Journal of Food Technology**, 22, p. 1-12, 2019. DOI: 10.1590/1981-6723.15017.

Sigma Aldric. Catálogo de produtos. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich>. Acesso em: maio de 2021.

PEREIRA, F. A. et al. Análise da atividade extrativista do pequi (*Caryocar coriaceum* Wittm) em comunidades da Chapada do Araripe na região do Cariri cearense. **Conexões Ciência e Tecnologia**, 8, p. 59 - 66, 2014. DOI: 10.21439/conexoes.v8i3.693

Tobasa Bioindustria. Carvão ativado. Disponível em: <https://www.tobasa.com.br/>. Acesso em: abril de 2021.

## 6. Considerações Finais

O pequi é um dos frutos de maior consumo no Cerrado, a sua casca é considerada uma biomassa que, após a retirada do caroço, é descartada, logo a utilização desse resíduo minimiza os impactos ao meio ambiente.

A investigação sobre o potencial uso da casca do pequi em biorrefinaria mostrou-se promissora. O bio-óleo da biomassa possui potencial, para subsidiar a produção de compostos de valor agregado na indústria. A utilização do biochar da biomassa, como adsorvente na remoção de Azul de Metileno e Paracetamol, mostrou-se eficiente; as estações de tratamento de esgoto – ETE – não possuem tecnologia apropriada para a

remoção desses poluentes, assim, é necessário que haja novas pesquisas, em escala industrial, para a aplicabilidade do biochar.

Neste contexto, é inevitável destacar que a valorização desse resíduo, além de reduzir impactos ambientais, proporcionará rentabilidade às comunidades extrativistas que coletam e vendem o fruto. A possibilidade de aplicação da casca do pequi, em segmentos do tratamento de efluente e em biorrefinaria, possui grande potencial de retorno econômico aos extrativistas.