



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE E
BIOTECNOLOGIA - REDE BIONORTE



AVALIAÇÃO DE BIOMASSAS RESIDUAIS DE FRUTOS
AMAZÔNICOS PARA OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

EDINA RUTH MENDES LEAL MAFRA

Belém-PA

NOV/2022

EDINA RUTH MENDES LEAL MAFRA

**AVALIAÇÃO DE BIOMASSAS RESIDUAIS DE FRUTOS
AMAZÔNICOS PARA OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Pará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biodiversidade e Biotecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. Lina Bufalino

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza

Belém – PA

NOV/2022

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a)
autor(a)**

M538a Mendes Leal Mafra, Edina Ruth.
 AVALIAÇÃO DE BIOMASSAS RESIDUAIS DE FRUTOS
 AMAZÔNICOS PARA OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO /
 Edina Ruth Mendes Leal Mafra. — 2022.
 ix, 77 f. : il. color.

 Orientador(a): Prof^ª. Dra. Lina Bufalino
 Coorientação: Prof^ª. Dra. Marcelo Mendes Pedroza
 Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
 Ciências Biológicas, Programa de Pós-Graduação em
 Biodiversidade e Biotecnologia, Belém, 2022.

 1. pirólise. 2. ativação física. 3. adsorvente carbonoso. 4.
 adsorção. 5. azul de metileno. I. Título.

CDD 660.609811

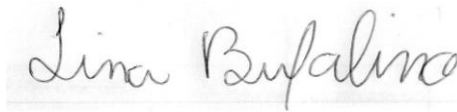
EDINA RUTH MENDES LEAL MAFRA

**AVALIAÇÃO DE BIOMASSAS RESIDUAIS DE FRUTOS
AMAZÔNICOS PARA OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Pará, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Biodiversidade e Biotecnologia.

Aprovada em: 28/11/2022

Banca examinadora



Profa. Dra. Lina Bufalino (Orientadora)

UFRA



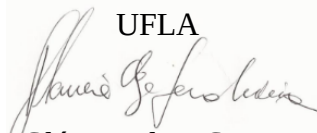
Prof. Dr. Thiago de Paula Protásio

UFRA



Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho

UFLA



Prof. Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira

UFT



Prof. Dr. João Rodrigo Coimbra Nobre

UEPA

DEDICATÓRIA

**Ao meu pai, José de Ribamar (*in memorian*), que me ensinou as
maiores lições sobre bondade e fidelidade.**

**A minha mãe Edimer, que me ensinou que não há
nada tão difícil que não possa ser alcançado.**

**Ao meu filho Samuel, a expressão do carinho de
Deus por mim e meu maior orgulho.**

**Ao meu esposo, Hudson Mafra, o amor da minha
vida.**

**Aos meus sogros, Fátima e Ozeas Mafra,
presentes de Deus na minha vida.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade e pela força durante toda essa jornada.

A minha família, pelo apoio, paciência, presença e carinho. Sem vocês não teria chegado ao final desse sonho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE pelos ensinamentos recebidos por meio dos docentes.

A Universidade do Estado do Amapá pelo apoio financeiro a essa pesquisa.

Ao Instituto Federal do Amapá pela disponibilidade do LARSEN para a produção dos carvões ativados e análises.

A Universidade Federal de Lavras pelo apoio a realização das análises térmicas.

Ao LABTAM pelo apoio a realização das análises.

A profa Dra Lina Bufalino pela orientação a este trabalho, pelo profissionalismo e excelência. Me sinto privilegiada por Deus pela oportunidade.

Ao prof Marcelo Mendes Pedroza, pelos ensinamentos, pelo apoio a esta pesquisa e pelos risos. A sua coorientação nesta Tese foi fundamental.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta Tese.

**“Seja forte e corajoso! Não se apavore
nem desanime, pois, o Senhor, o seu
Deus, estará com você por onde você
andar”**

(Josué 1:9 Bíblia Sagrada)

MAFRA, Edina Ruth Mendes Leal. **Avaliação de biomassas residuais de frutos amazônicos para obtenção de carvão ativado**. 2022. 93 p. Tese (Doutorado em Biodiversidade e Biotecnologia) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2022.

RESUMO

A Amazônia possui diversas biomassas lignocelulósicas, cujos resíduos apresentam potencial para produção de carvão ativado e somando-se a isso, existe uma crescente demanda por adsorventes para descontaminação da água. Neste contexto, o *Astrocaryum murumuru* (murumuru) e o *Oenocarpus bataua* Mart. (patauá) são opções atrativas na produção de carvão ativado devido seu baixo custo e abundância. Este trabalho buscou avaliar o potencial das sementes de murumuru e patauá para conversão neste insumo e também avaliar a qualidade do carvão ativado produzido. As sementes precursoras foram caracterizadas por meio de análise imediata, elementar, composicional, DRX, FTIR e TG/DTG. Os carvões ativados fisicamente foram produzidos através de processo de pirólise a 500 °C por 30 min, seguido de ativação com vapor d'água a 700 e 800 °C por 30 min, em reator de tubo de quartzo. Os carvões ativados produzidos foram caracterizados por meio de análise imediata, elementar, composicional, termogravimétrica (TG/DTG), FTIR, BET e pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Foi determinada a capacidade de remoção (mg g⁻¹) e eficiência de remoção (%) do corante azul de metileno pelos carvões ativados, variando os fatores: concentração do corante, pH da solução, massa de carvão, diâmetros das partículas do carvão ativado e tempo de adsorção. As biomassas apresentaram relação H/C ($\approx 0,13$) e teores de lignina ($\approx 24\%$) semelhantes. Com relação à possibilidade de fornecer adsorventes altamente porosos, a semente do patauá apresentou mais celulose e hemiceluloses favoravelmente. Por outro lado, a semente do murumuru apresentou um nível extraordinariamente alto de extrativos totais (31%) em comparação com a semente do patauá. A análise imediata demonstrou que a relação material volátil (%)/carbono fixo (%) da semente do patauá era 2,4, muito inferior a semente do murumuru de 3,8. A análise de FTIR revelou alguns grupos químicos oxigenados capazes de aumentar a acidez dos carvões ativados derivados, prometendo adsorver cátions. Na análise de TG/DTG, o murumuru (23,7%) apresentou rendimento de pirólise inferior ao patauá (30,7%) a 600 °C. No processo de produção dos carvões ativados fisicamente a 700 e 800 °C com vapor d'água, o rendimento foi > 20% para os quatro carvões produzidos. Os carvões ativados da semente do murumuru apresentaram área superficial específica (345,037 e 480,118 m² g⁻¹ a 700 e 800 °C) superior aos produzidos a partir da semente do patauá (293,473 e 454,022 m² g⁻¹ a 700 e 800 °C) para as duas temperaturas de ativação. Todos os carvões ativados produzidos são microporosos ($D_p \approx 22 \text{ \AA}$), com pH_{PCZ} > 6 e podem ser utilizados como adsorventes eficientes de espécies químicas de carga positiva, caso a solução tenha pH > pH_{PCZ}. Todos os carvões ativados apresentaram grupos funcionais hidrofílicos (C-O) e hidrofóbicos (C=C e C-H) e apresentaram o máximo de remoção de azul de metileno de aproximadamente 13 mg g⁻¹ e eficiência superior a 86%. Portanto, as sementes do murumuru e do patauá são biomassas precursoras potenciais para a produção de carvão ativado com vapor d'água a 700 e 800 °C, eficientes na remoção do corante azul de metileno em fase aquosa.

Palavras-chave: pirólise, ativação física, adsorvente carbonoso, adsorção, azul de metileno

MAFRA, Edina Ruth Mendes Leal. **Evaluation of residual biomasses of Amazonian fruits to obtain activated carbon.** 2022. 93 p. Thesis (PhD in Biodiversity and Biotechnology) - Federal University of Pará, Belém, 2022.

ABSTRACT

The Amazon has several lignocellulosic biomasses, whose residues have potential for the production of activated carbon and adding to this, there is a growing demand for adsorbents for water decontamination. In this context, *Astrocaryum murumuru* (murumuru) and *Oenocarpus bataua* Mart. (patauá) are attractive options in the production of activated carbon due to their low cost and abundance. This work sought to evaluate the potential of murumuru and patauá seeds for conversion into this input and also to evaluate the quality of the activated carbon produced. The precursor seeds were characterized by means of immediate, elemental, compositional, XRD, FTIR and TG/DTG analysis. The physically activated carbons were produced through a pyrolysis process at 500 °C for 30 min, followed by activation with water vapor at 700 and 800 °C for 30 min, in a quartz tube reactor. The activated carbons produced were characterized by means of immediate, elemental, compositional, thermogravimetric (TG/DTG), FTIR, BET and zero charge point pH (pHPCZ) analysis. The removal capacity (mg g⁻¹) and removal efficiency (%) of the methylene blue dye by activated carbons were determined, varying the factors: dye concentration, solution pH, charcoal mass, activated charcoal particle diameters and adsorption time. The biomasses showed similar H/C ratio ($\approx 0,13$) and lignin contents ($\approx 24\%$). Regarding the possibility of supplying highly porous adsorbents, the patauá seed presented more cellulose and hemicelluloses favorably. On the other hand, the murumuru seed showed an extraordinarily high level of total extractives (31%) compared to the patauá seed. The immediate analysis showed that the volatile material (%) / fixed carbon (%) ratio of the patauá seed was 2,4, much lower than the murumuru seed of 3,8. The FTIR analysis revealed some oxygenated chemical groups capable of increasing the acidity of the derived activated carbons, promising to adsorb cations. In the TG/DTG analysis, murumuru (23,7%) showed a lower pyrolysis yield than patauá (30,7%) at 600 °C. In the production process of physically activated carbons at 700 and 800 °C with water steam, the yield was > 20% for the four carbons produced. The activated carbons from the murumuru seed showed a specific surface area (345,037 and 480,118 m² g⁻¹ at 700 and 800 °C) higher than those produced from the patauá seed (293,473 and 454,022 m² g⁻¹ at 700 and 800 °C) for the two activation temperatures. All activated carbons produced are microporous (Dp ≈ 22 Å), with pHpcz > 6 and can be used as efficient adsorbents of chemical species with a positive charge, if the solution has pH > pHPCZ. All activated carbons had hydrophilic (C-O) and hydrophobic (C=C and C-H) functional groups and had a maximum methylene blue removal of approximately 13 mg g⁻¹ and efficiency greater than 86%. Therefore, murumuru and patauá seeds are potential precursor biomass for the production of activated carbon with water vapor at 700 and 800 °C, efficient in removing methylene blue dye in the aqueous phase.

Keywords: pyrolysis, physical activation, carbonaceous adsorbent, adsorption, methylene blue

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA: CONCEITO E ESTRUTURA	12
2.1.1 Espécies oleaginosas amazônicas	12
2.2 CARVÃO ATIVADO	14
2.2.1 Conceito de carvão ativado (CA)	14
2.2.2 Constituição do carvão ativado	14
2.2.3 Estrutura porosa dos carvões ativados.....	15
2.2.4 Estrutura química do carvão ativado	15
2.3 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA OBTENÇÃO DE CARVÃO	16
2.4 MÉTODOS DE ATIVAÇÃO DOS CARVÕES	18
2.5 PREPARO DO CARVÃO ATIVADO FISICAMENTE COM VAPOR D'ÁGUA	18
3 CAPÍTULOS.....	20
3.1 ARTIGO PUBLICADO: COMPARATIVE ANALYSIS OF SEED BIOMASS FROM AMAZONIAN FRUITS FOR ACTIVATED CARBON PRODUCTION	20
3.2 ARTIGO A SER SUBMETIDO: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE BIOMASSA RESIDUAL DE FRUTOS AMAZÔNICOS .	51
4 CONCLUSÃO GERAL	81
REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

Para a produção de água potável são utilizadas diversas tecnologias de tratamento visando a remoção de contaminantes e, dentre elas, merecem destaque os processos de adsorção utilizando carvão ativado (CA) (BANSAL; GOYAL, 2005; MARSH; REINOSO, 2006; AHMAD, 2012). Os CAs podem ser descritos como materiais carbonosos de elevada porosidade e área superficial (YAHYA *et al.*, 2015). Podem ser produzidos basicamente a partir de qualquer precursor sólido carbonáceo, de ocorrência natural ou sintetizado, e por processos de ativação física ou química (GIRGIS *et al.*, 2002).

Neste contexto, as biomassas lignocelulósicas, especificamente, os produtos florestais não madeireiros, como as sementes de frutos amazônicos, são uma opção interessante devido seu baixo custo e abundância, o que as torna altamente atrativas para a produção de CA (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

O *Astrocaryum murumuru* (murumuru) e o *Oenocarpus bataua* Mart. (patauá) são espécies oleaginosas amazônicas e oriundas de palmeiras nativas. Fazem parte das paisagens e da cultura amazônica e possuem grande potencial para a geração de produtos de valor econômico, medicinais, cosméticos, nutracêuticos e geração de energia (HIDALGO *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2019; IBIAPINA *et al.*, 2021; NAVARRO-VALDEZ, 2020; COTOS *et al.*, 2020; PEREIRA *et al.*, 2020; JARAMILLO-VIVANCO *et al.*, 2021). Porém, apesar dos diversos usos possíveis desses frutos retratados na literatura, ainda é incipiente o aproveitamento de suas sementes na produção de carvão ativado. Foi encontrado na literatura apenas um trabalho de produção de carvão ativado com cloreto de zinco (ZnCl_2) a partir do endocarpo da semente do murumuru (COSTA *et al.*, 2021) e nenhum com a semente do patauá.

Diante disto, são necessários mais estudos de processos que apontem a viabilidade técnica e econômica, a produção do carvão ativado a partir dessas sementes, com qualidade para concorrer com os carvões ativados comerciais tradicionais. Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar o potencial das sementes de murumuru e patauá para conversão em carvão ativado com vapor d'água. Para alcançar o objetivo geral proposto, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Conhecer as características químicas e térmicas das sementes do patauá e do murumuru na produção de carvões ativados;
- Produzir carvões ativados fisicamente com vapor d'água em diferentes temperaturas de ativação a partir das sementes do patauá e do murumuru;

- Realizar a caracterização físico-química e textural dos carvões ativados fisicamente produzidos a partir das sementes do murumuru e do patauá;
- Determinar a capacidade dos carvões ativados fisicamente em adsorver o corante azul de metileno em diferentes condições.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA: CONCEITO E ESTRUTURA

O termo biomassa refere-se a materiais biológicos de organismos vivos ou relacionados a organismos biológicos. Nesta definição, se inserem as biomassas lignocelulósicas, compostas por polímeros de carboidratos (hemiceluloses e celulose), polímeros aromáticos (lignina), extrativos e cinzas (DAI *et al.*, 2019; VESES *et al.*, 2016) e compõem a classe de biomassa não comestível mais abundante no planeta, representadas, principalmente, por resíduos florestais, resíduos agrícolas e agroindustriais (BENTSEN *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2017).

Os três componentes estruturais das biomassas lignocelulósicas (celulose, hemiceluloses e lignina) estão distribuídos desigualmente na parede celular, formando sua estrutura. A celulose conecta-se com as hemiceluloses ou moléculas de lignina, principalmente, por meio de ligações de hidrogênio, enquanto as conexões entre hemiceluloses e lignina incluem ligações de hidrogênio e covalentes (WANG *et al.*, 2016).

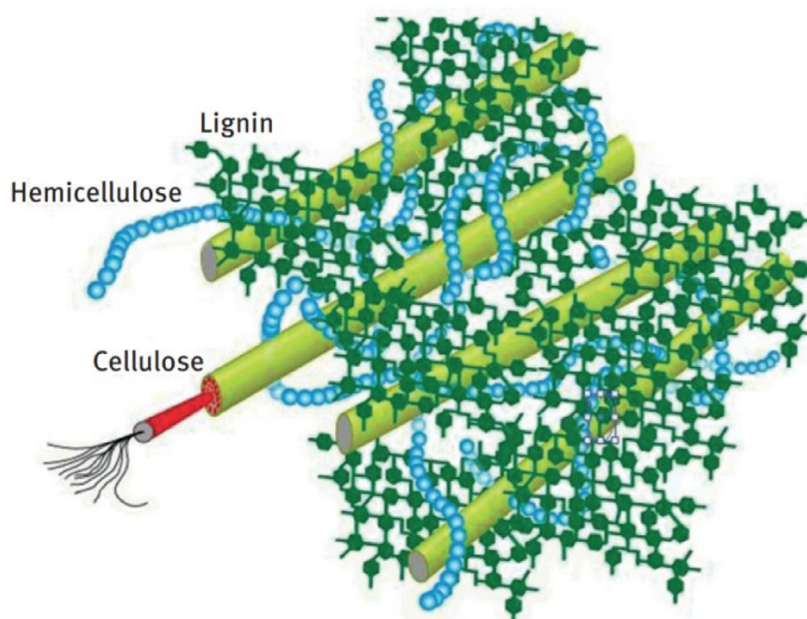


Figura 1 - Estrutura da biomassa lignocelulósica (WANG *et al.*, 2017).

2.1.1 Espécies oleaginosas amazônicas

O Bioma Amazônia possui a maior biodiversidade da terra (HOORN *et al.*, 2010), sendo que a sua porção compreendida em território brasileiro abrange aproximadamente 40% da floresta tropical do mundo, sendo assim crucial para a manutenção não só da diversidade biológica, como para o clima e os recursos hídricos ao longo de toda sua extensão (LAURANCE *et al.*, 2001).

As espécies oleaginosas amazônicas, em especial oriundas de palmeiras nativas, fazem parte das paisagens e da cultura amazônica e possuem grande potencial para a geração de produtos medicinais, cosméticos, nutracêuticos e geração de energia (HIDALGO *et al.*, 2016). Dentro deste contexto, merecem destaque as espécies *Astrocaryum murumuru* Mart. (murumuru) e o *Oenocarpus bataua* (patauá).

O murumuru é uma espécie perene não domesticada (DE QUEIROZ *et al.*, 2008), que pode ser encontrada no bioma amazônico, especificamente, na Colômbia, Venezuela, Guianas, Equador, Peru e Bolívia (FERREIRA, 2011). As palmeiras de murumuru podem ser encontradas por toda região amazônica e chegam a formar grandes populações em áreas predominantemente úmidas, alagadas ou com inundações temporárias (ARAÚJO, 2018). No Brasil, está presente no estuário do Rio Amazonas e afluentes, assim como no alto e baixo Amazonas. São frequentes em florestas de várzea e na foz do Rio Amazonas e apresentam-se entre as primeiras espécies em densidade nos inventários fitossociológicos (DE QUEIROZ, 2004; ALMEIDA, 2004).

No estuário amazônico, entre os Estados do Amapá e Pará, a família Arecaceae é abundante em florestas de várzea, sendo o murumuru representado por 160 plantas por hectare (DE QUEIROZ *et al.*, 2005; BENTES-GAMA *et al.*, 2002). O padrão de dispersão das plantas é aleatório e realizado, usualmente, pelo movimento dos rios, animais terrestres e aquáticos. Seus frutos do tipo amêndoa podem ser consumidos na alimentação e a manteiga de murumuru extraída da semente possui diferentes finalidades na indústria de cosméticos, apresentando-se como uma alternativa de diversificação da produção e renda para comunidades extrativistas da região amazônica (SOUSA *et al.*, 2004; BEZERRA, 2012).

Apesar do seu potencial econômico, a espécie é pouco explorada comercialmente provavelmente pela dificuldade em seu manuseio, visto que possui inúmeros espinhos. Atualmente, existem no mercado produtos que utilizam como matéria-prima óleos extraídos de seus frutos, como por exemplo, o sabonete Cheysoap, que reúne triglicerídeos saponificados de palmeiras do gênero *Astrocaryum*.

O patauá se estende pela Amazônia brasileira, bolívia, colombiana, equatoriana, peruana, venezuelana e da Guiana Francesa (SMITH, 2015), sendo normalmente encontrado em terra firme e áreas inundadas da floresta tropical úmida (HENDERSON; SCARIOT, 1993).

Na região amazônica brasileira, um dos usos mais comuns advindos do patauá, especialmente no Pará é a produção de sucos que contém alto valor nutricional e

energético, justamente pela grande quantidade de proteínas e calorias presentes na polpa (SMITH, 2015).

Na Amazônia equatoriana, o óleo do patauá é comercializado para o uso medicinal como tônico capilar, já na Guiana Francesa e no Peru, o mesocarpo é utilizado para a fabricação de sorvete (MONTÚFAR, 2010).

O exocarpo e o mesocarpo do patauá possuem efeito antioxidante e antiproliferativo, podendo ser utilizados na ação preventiva e/ou terapêutica contra doenças relacionadas ao estresse oxidativo (TAUCHEN *et al.*, 2016). Estudos mais recentes também apontam o uso do óleo de patauá em processos de flotação de minério de fosfato, como alternativa para a redução de impactos causados por outros óleos de flotação usados nesse procedimento e que prejudicam o meio ambiente (OLIVEIRA, 2019).

2.2 CARVÃO ATIVADO

2.2.1 Conceito de carvão ativado (CA)

Carvão ativado, em seu sentido mais amplo, é um termo que inclui uma variedade de materiais carbonosos de formas amorfas que exibem alta porosidade e uma ampla área de superfície, sendo obtidos por decomposição termoquímica de uma variedade de substâncias carbonáceas. (MARSH, 2006; YAHYA *et al.*, 2015).

2.2.2 Constituição do carvão ativado

O carbono é o principal constituinte do CA e está presente no percentual entre 85 e 95%. Entretanto, contêm outros elementos, como hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Esses heteroátomos são derivados da matéria-prima de origem ou se associam ao carbono durante a ativação e outros procedimentos de preparo. A composição elementar de um CA típico é de 88% C, 0,5% H, 0,5% N, 1% S e 6 a 7% de O, enquanto o percentual restante é composto de componentes minerais. O teor de oxigênio no CA, no entanto, pode variar entre 1 e 20%, dependendo da matéria-prima de origem e do histórico de preparação, que inclui ativação e tratamentos subsequentes (BANSAL e GOYAL, 2005; KOSHELEVA *et al.*, 2019; HEIDARINEJAD *et al.*, 2020).

A maioria dos CA amplamente utilizados possui área de superfície específica na ordem de 800 a 1500 m² g⁻¹ e volume de poros da ordem de 0,20 a 0,60 cm³ g⁻¹. Entretanto, o volume de poros encontrado pode ser maior que 1 cm³ g⁻¹ em muitos casos, sendo a sua área superficial composta predominantemente por microporos que têm diâmetros efetivos menores que 2 nm (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

2.2.3 Estrutura porosa dos carvões ativados

Os carvões ativados, em geral, têm uma superfície interna bem desenvolvida e são geralmente caracterizados por uma estrutura porosa composta por poros de diferentes tamanhos e formas. Contêm poros de menos de um nanômetro a vários milhares de nanômetros. A classificação dos poros sugerida por Dubinin e aceita pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) é baseado em sua largura, que representa a distância entre as paredes de uma fenda poro ou o raio de um poro cilíndrico (WEBB e ORR, 1997).

Desta forma, os poros dos CAs são divididos em três grupos: microporos com diâmetros menores que 2 nm, mesoporos com diâmetros entre 2 e 50 nm e macroporos com diâmetros superiores a 50 nm (BANSAL e GOYAL, 2005; SCHOLTEN, 1967).

Os microporos contribuem com cerca de 95% da área superficial total do CA e seu volume determina a capacidade de adsorção de um determinado carvão ativado, desde que as dimensões moleculares do adsorbato sejam compatíveis. Os microporos são preenchidos a baixa pressão relativa de vapor antes do início da condensação capilar. Os mesoporos contribuem com cerca de 5% da área superficial total do carbono e são preenchidos a pressão relativa de vapor mais alta, com a ocorrência de condensação capilar. Os macroporos não são de considerável importância para o processo de adsorção em carbonos ativados, pois sua contribuição para a área superficial não excede $0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, porém possuem a função de atuarem como condutores para a passagem de moléculas de adsorbato para os microporos e mesoporos (BANSAL e GOYAL, 2005).

2.2.4 Estrutura química do carvão ativado

A capacidade de adsorção de um carvão ativado é determinada por sua estrutura física ou porosa, mas fortemente influenciada pela estrutura química da superfície do carbono. A organização aleatória das folhas aromáticas nos carbonos ativados causa uma variação no arranjo de nuvens de elétrons no esqueleto do carbono e resulta na criação de elétrons não emparelhados e valências incompletamente saturadas, que indubitavelmente influenciarão as propriedades de adsorção do carvão ativado (HADI *et al.*, 2015).

Os CAs possuem grandes quantidades de oxigênio e hidrogênio, além de pequenas quantidades de nitrogênio, e esses heteroátomos estão ligados nas bordas e nos cantos das folhas aromáticas ou dos átomos de carbono nas posições defeituosas, dando origem aos compostos de superfície carbono-oxigênio, carbono-hidrogênio e carbono-nitrogênio. Como as arestas constituem a principal superfície de adsorção, a presença desses

compostos modifica as características e propriedades da superfície dos CAs (MORENO-CASTILLA, 2004).

Os grupos de superfície carbono-oxigênio são os grupos de superfície mais importantes e influenciam as características da superfície, como hidrofiliabilidade, polaridade e acidez, e as propriedades físico-químicas, como reatividade catalítica, elétrica e química desses materiais (KIM *et al.*, 2005).

As folhas aromáticas que constituem a estrutura do carvão ativado têm dimensões limitadas e, portanto, têm arestas. Além disso, essas folhas estão associadas a defeitos, deslocamentos e descontinuidades. Os átomos de carbono nesses locais têm elétrons não emparelhados e valências residuais e são mais ricos em energia potencial. Estes átomos de carbono são altamente reativos e são chamados de locais ativos ou centros ativos e determinam a reatividade da superfície, reações da superfície e reações catalíticas de carbonos. Vários reagentes inorgânicos e orgânicos podem modificar o comportamento superficial e as características de adsorção do carvão ativado, tornando-os úteis para a remoção de gases e vapores perigosos por quimiosorção e decomposição catalítica (BANSAL; GOYAL, 2005).

2.3 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA OBTENÇÃO DE CARVÃO

A biomassa lignocelulósica pode ser convertida em carvão através do processo de pirólise, que ocorre sob condições livres de oxigênio, e temperatura variando de 300 a 900 °C (CHA *et al.*, 2016). Durante este processo são formados os produtos sólidos, líquidos e gasosos. O sólido e o líquido são geralmente chamados de carvão e bio-óleo, respectivamente, e os gases são chamados de gás de síntese, e, geralmente, contém dióxido de carbono, hidrogênio e óxido nítrico (JIN *et al.*, 2016; WANG; WANG, 2019).

Parâmetros do processo de produção de pirólise como temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento e pressão possuem impacto importante em seu rendimento, propriedades (amorfo ou poroso) e qualidade (forma, tamanho e composição química) (TRIPATHI *et al.*, 2016). Além disso, as características da biomassa original também influenciam as propriedades físico-químicas do carvão (RUAN *et al.*, 2019).

Quanto ao processo de degradação da biomassa lignocelulósica durante a pirólise, é importante mencionar que ocorre em etapas, em que várias reações químicas denominadas de primárias e secundárias são desenvolvidas. As reações que ocorrem diretamente sobre o substrato celulósico são denominadas reações primárias e aquelas

que acontecem na decomposição dos produtos intermediários, tais com vapores orgânicos e levoglucosan, são denominadas reações secundárias (LUENGO *et al.*, 2008).

Em processos com baixas taxas de aquecimento e longos tempos de residência do substrato celulósico no reator, as reações secundárias são favorecidas. Já processos com altas taxas de aquecimento e tempos de residência curtos, característica da pirólise rápida e ultrarrápida, desfavorecem as reações secundárias. As reações primárias são responsáveis pela maximização da produção de líquidos, enquanto as reações secundárias pelos produtos sólidos (YAASHIKAA *et al.*, 2019).

Temperaturas mais baixas de processo e longos tempos de residência de vapor favorecem a produção de carvão vegetal. As temperaturas elevadas e longos tempos de residência aumentam a conversão de biomassa em gás, e temperaturas moderadas e curto tempo de residência do vapor são ótimas para a produção de líquidos (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

No processo pirolítico, a primeira perda de massa é devido à evaporação da umidade, que ocorre até 150 °C. No segundo momento, os voláteis leves são queimados entre 170 e 370 °C, devido à decomposição da celulose e hemiceluloses. No terceiro momento, entre 400 e 700 °C, ocorre a decomposição da lignina, e os voláteis mais pesados são queimados (IOANNIDOU *et al.*, 2009).

Resumidamente, as reações que em geral ocorrem no processo de pirólise são: desidratação, polimerização, craqueamento, hidrogenação, desidrogenação e descarboxilação, de acordo com a **Figura 2**.

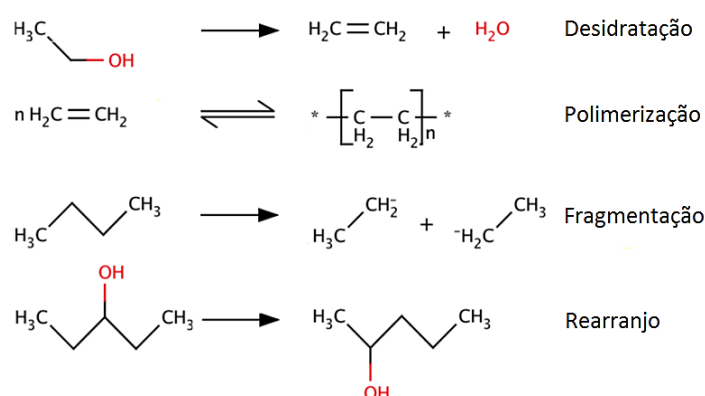


Figura 2 - Principais reações durante a Pirólise. Adaptado de Dickerson e Soria, 2013

De acordo com a taxa de aquecimento, tempo de residência, e método de aquecimento, a tecnologia de pirólise pode ser dividida em: pirólise lenta, pirólise rápida, carbonização instantânea e pirólise realizada em micro-ondas (LI *et al.*, 2020).

2.4 MÉTODOS DE ATIVAÇÃO DOS CARVÕES

O carvão produzido a partir de processo pirolítico pode ser ativado com o objetivo de aumentar sua área superficial específica e fração de poros, ou para formar grupos funcionais, e após ativação, passam a ser chamados de carvão ativado (CHA *et al.*, 2016).

Os métodos de ativação podem ser físicos ou químicos. Na ativação química, o carvão é impregnado com um agente químico e os microporos são formados por desidratação e oxidação subsequentes. Produtos químicos básicos, como KOH, NaOH, NH₃, K₂CO₃ e ZnCl₂, bem como ácidos, tais como H₃PO₄, H₂SO₄ e HCl, são frequentemente utilizados para este tipo de ativação. Embora, a ativação química tenha várias desvantagens, tais como corrosão do aparelho, difícil recuperação e alto custo de produtos químicos, sua eficiência de ativação é superior ao da ativação física. (TAY *et al.*, 2009).

Na ativação física, a biomassa precursora é carbonizada sob uma atmosfera inerte e o carbono resultante é submetido a uma gaseificação parcial e controlada a alta temperatura. A atmosfera de ativação é composta por um agente altamente oxidante, como o CO₂, vapor d'água, O₂ ou uma mistura deles em temperaturas elevadas (PANDEY *et al.*, 2020; YAASHIKAA *et al.*, 2019).

A ativação física mostra-se vantajosa por sua maior simplicidade operacional e baixo custo com a aquisição de reagentes químicos. No entanto, este método resulta em um baixo rendimento de carvão ativado devido a necessidade de temperaturas mais elevadas e, conseqüentemente, maior gasto de energia (OUYANG *et al.*, 2020).

Outro ponto desfavorável é a menor área superficial observada nos carvões ativados obtidos na ativação física, uma vez que requer carbonização prévia que leva a maior produção de alcatrão. Como resultado, os espaços vazios no carbono poroso ficam sujeitos à deposição desse produto da decomposição térmica resultando na depreciação da área superficial (AZMI *et al.*, 2022).

Quanto a escolha do tipo de agente de ativação física, é importante mencionar que, geralmente, o uso de dióxido de carbono leva a formação de maior microporosidade, enquanto a ativação com vapor favorece o alargamento dos microporos e, assim, carvões ativados com menor volume de microporos à custa de maiores volumes de meso e macroporos (MOLINA-SABIO *et al.*, 1996; PALLARÉS *et al.*, 2018).

2.5 PREPARO DO CARVÃO ATIVADO FISICAMENTE COM VAPOR D'ÁGUA

A preparação do carvão ativado fisicamente com vapor d'água ocorre em duas etapas: carbonização seguida de ativação. A ativação com vapor d'água refere-se a uma

oxidação que envolve o carvão e o vapor d'água em temperaturas acima de 700 °C (AHYA *et al.*, 2015).

Segundo Cuhadaroglu e Uygun (2008), o carvão resultante do processo de carbonização tem uma área superficial baixa, não é um produto ativo e é rico em carbono fixo. Sendo assim, o objetivo da ativação é basicamente desenvolver mais porosidade, através da abertura de poros anteriormente inacessíveis, desenvolvimento de novos poros por ativação seletiva e alargamento dos poros existentes (ZHANG *et al.*, 2014).

No processo de ativação física com vapor d'água, a reação global pode ser expressa como (SALVADOR *et al.*, 2007):



Em que dois mecanismos equivalentes têm sido propostos:

(i) modelo da troca de oxigênio:



(ii) modelo de inibição de hidrogênio



Em que C é um carbono com sítio ativo livre, C(O) é o oxigênio ligado à superfície do carbono e C(H₂) é o hidrogênio adsorvido. Ambos os mecanismos envolvem uma fase inicial de adsorção/dessorção de água nos sítios ativos da superfície do carvão, seguido pela geração de CO e H₂ (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; SALVADOR *et al.*, 2007; MARSH, 2006).

3 CAPÍTULOS

3.1 ARTIGO PUBLICADO: COMPARATIVE ANALYSIS OF SEED BIOMASS FROM AMAZONIAN FRUITS FOR ACTIVATED CARBON PRODUCTION

ARTIGO REDIGIDO CONFORME NORMA DA REVISTA BIOMASS CONVERSION AND BIOREFINERY (VERSÃO PUBLICADA EM 05 DE OUTUBRO DE 2022)

<https://doi.org/10.1007/s13399-022-03348-6>

Edina Ruth Mendes Leal Mafra¹; Thiago de Paula Protásio², Jefferson Bezerra Bezerra³; Marcelo Mendes Pedroza⁴; Daianna Batista Barbosa¹; Melissa Ferreira Viana¹; Tiago Marcolino de Souza¹; Lina Bufalino⁵

Edina Ruth Mendes Leal Mafra
edina.mafra@ueap.edu.br

¹ State University of Amapá-UEAP, Campus Macapá, Macapá, Amapá, Brazil

² Federal Rural University of Amazonia-UFRA, Campus Parauapebas, Parauapebas, Pará, Brazil

³ Faculty of Animal Science and Food Engineering at the University of São Paulo - FZEA USP, Campus Pirassununga, Pirassununga, São Paulo, Brazil

⁴ Federal Institute of Education, Science and Technology of Tocantins, Campus Palmas, Palmas, Tocantins, Brazil

⁵ Federal Rural University of Amazonia-UFRA, Campus Belém, Belém, Pará, Brazil

ORCID:

Edina Ruth Mendes Leal Mafra: <https://orcid.org/0000-0002-4234-3461>

Lina Bufalino: <https://orcid.org/0000-0002-7688-3140>

Thiago de Paula Protásio: <https://orcid.org/0000-0002-5560-8350>

Tiago Marcolino de Souza: <https://orcid.org/0000-0002-4568-7884>

Marcelo Mendes Pedroza: <https://orcid.org/0000-0001-8886-0053>

Jefferson Bezerra Bezerra: <https://orcid.org/0000-0001-9371-7569>

Melissa Ferreira Viana

Daianna Batista Barbosa

AUTHOR CONTRIBUTIONS

Edina Ruth Mendes Leal Mafra: conceptualization, data curation, formal analysis, and writing – original draft; Thiago de Paula Protásio: formal analysis, writing – review and editing; Lina Bufalino: funding acquisition, formal analysis, writing – review and editing; Tiago Marcolino de Souza: data curation, formal analysis, and writing – review and editing; Jefferson Bezerra Bezerra: data curation, formal analysis, and writing – review and editing; Marcelo Mendes Pedroza: formal analysis; Melissa Ferreira Viana: formal analysis and translation; Daianna Batista Barbosa: formal analysis.

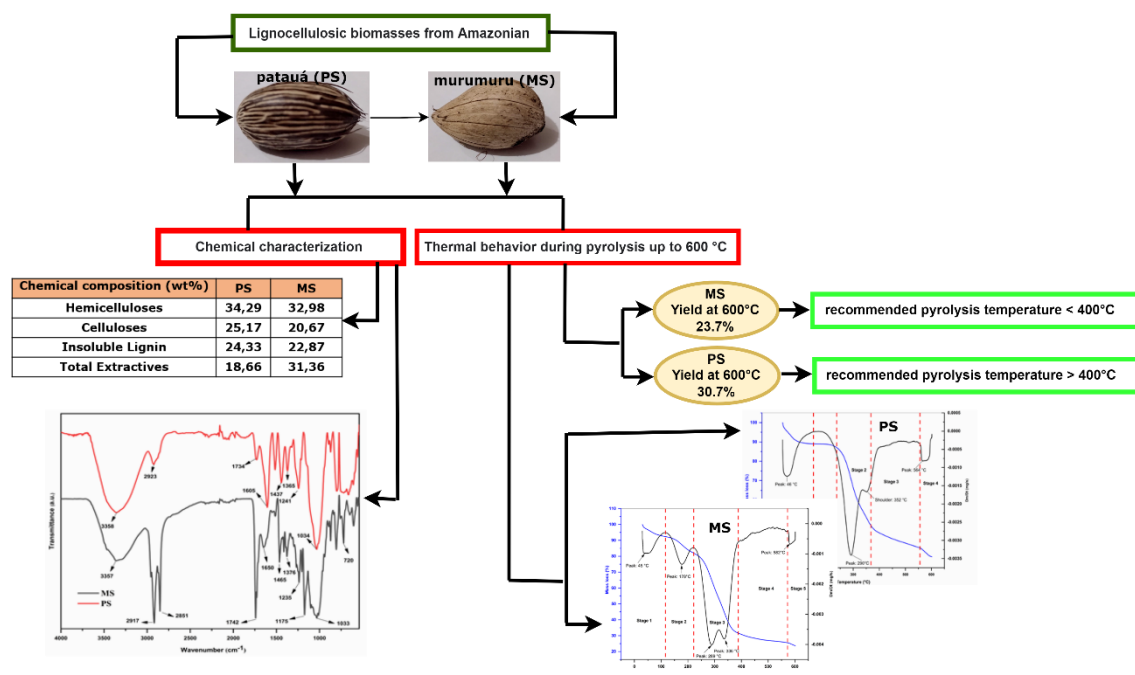
ABSTRACT

Amazon offers several lignocellulosic biomasses with unknown technological properties contrasting with a growing demand for activated charcoal for water decontamination. Thus, this work investigated the chemical features of the murumuru (MS) and patauá (PS)

palm seeds and their thermal behavior during pyrolysis up to 600 °C to verify their suitability for the future production of chemically activated carbon. The biomasses showed similar H(%) / C(%) ratios (≈ 0.13) and lignin contents ($\approx 24\%$), both features closely related to increased activated carbon yield. Regarding the possibility of providing highly porous adsorbents, PS depicted more cellulose and hemicelluloses favorably. On the other hand, MS showed an outstandingly high level of total extractives (31%) compared to PS and most lignocellulosic biomasses of literature. Ultimately, the proximate analysis revealed that PS's volatile material (%) / fixed carbon (%) was 2.4, much lower than MS's one of 3.8. As a drawback for pyrolysis yield, both palm wastes showed ash levels ($\approx 2\%$) above many other previously studied lignocellulosic biomasses. However, near-infrared spectroscopy analysis revealed some oxygenized chemical groups able to raise the acidity of derived activated carbons, promising to adsorb cations. Murumuru (23.7%) showed a lower pyrolysis yield than patauá (30.7%) at 600 °C. Temperatures below 400°C are more suitable for the pyrolysis of murumuru seeds, while patauá seeds stand higher temperatures without compromising the charcoal yield. Therefore, high extractive content surpassed other chemical traits in influencing pyrolysis yield.

Keywords: thermo-chemical characteristics, pyrolysis, thermal treatment, extractives, FTIR

GRAPHICAL ABSTRACT



STATEMENT OF NOVELTY

This thermo-chemical and thermal characterization study make it possible to trace the potential of understudied palm seeds, such as murumuru and patauá, for producing activated carbon.

1 INTRODUCTION

The Amazon basin comprises 40% of the remaining tropical forests and the most extraordinary global biodiversity. However, human actions threaten about 77.3 – 85.2% of the species that live in the Amazon [1, 2, 3]. In the last 50 years, these actions have caused the loss of 17% of the forest, mainly by agriculture [3, 4]. Adding value to managed non-timber forest products from Amazonia is a sustainable alternative that can guarantee livelihoods for communities and forest protection [5, 6, 7]. Furthermore, the Amazonian oilseeds from native palm trees stand out for their great biotechnological potential and socioeconomic benefits for the lives of traditional populations [8, 9, 10].

Oenocarpus bataua Mart., popularly known as patauá, is the fourth most abundant palm tree in the Amazon and belongs to the Arecaceae family and the *Oenocarpus* genus. It occurs in several South American regions, abundant in the Amazon and Orinoco river basins and countries such as Colombia, Trinidad, Panama, Ecuador, and Guyanas [11, 12]. It occurs throughout the northern region in of Brazil, reaching the southern part of the central region. The highest concentrations occur mainly in regions with high rainfall and temperatures between 25 and 30°C that favor seed germination [13, 14].

The patauá palm takes about 10 to 14 months to develop enough for harvesting and produces about 11 tons of fruit per hectare per year [8]. The fruits have an oval shape and are dark purple when mature; The mesocarp is succulent and oily, with a white, green, or purple-pink color, measuring from 1 to 3 mm in thickness [15]. The "Patauá wine" extracted from the fruit is a very nutritious and energetic food. Furthermore, the oil is suitable for producing medicines and cosmetics [16, 14].

The seed corresponds to about 60% of the fruit mass, and extractable bioactive compounds have antioxidant, antiallergic, antimicrobial, anti-inflammatory, and antimutagenic properties, which act against oxidative stress, preventing the generation of free radicals, reducing the risk of cardiovascular, neurodegenerative, and immunological diseases [4, 17,18, 19].

Astrocaryum murumuru Mart., popularly known as murumuru, is the sixth most abundant palm tree in the Amazon [11]. This species does not occur in primary forests in the first succession stage but in the middle/advanced succession stage with the leaf litter to protect the seeds and increase the survival rate of individuals [20, 21]. The species has not yet been domesticated, occurring throughout the Amazon River estuary, where the palm is adapted to wetlands of the Amazon Forest. It occurs in several countries such as Peru, Bolivia, French Guiana, and the Brazilian states Acre, Amazonas, Amapá, Pará, and

Roraima [22, 23, 24]. Its fruit is an important food source for the Amazonian fauna [25, 26].

Currently, there is great interest in finding adsorbents produced from residual biomass, such as activated carbon, for water decontamination [27, 28, 29]. Compared to biomass, activated carbons have more porous and can adsorb large amounts of organic/inorganic contaminants in the gas/liquid phase due to the higher surface area achieved by activation [30, 31]. Some studies reported the efficiency of chemically activated carbons produced from residual palm biomass, such as açai seeds, in the adsorption of the metal ions 86% Pb^{2+} , 69% Fe^{2+} , and 8% Mn^{2+} [32, 33, 34]. Thus, these promising results point to a successful path in using patauá and murumuru seeds, as they are also palm seeds of lignocellulosic nature.

Concerning murumuru seed, most literature focuses on the fat extracted from the almond for applications in pharmaceutical, cosmetics, and biodiesel products [35, 36, 37, 38]. There is only one study on the use of its endocarp for the production of chemically activated carbon [24] and none using the whole seed. The chemically activated carbon with ZnCl_2 at 450°C for 2 h in a muffle furnace from the endocarp of murumuru removed high proportions ($>70\%$) of ibuprofen and naproxen in water [24]. Therefore, a new approach is using the waste entirely, eliminating the step of separating the almond from the endocarp previously to produce activated carbon. Literature about patauá focused on its fruit pulp as human food and the edible oil, which also has cosmetic and medicinal potentials [8].

Thus, this preliminary study characterizes little-known and underexplored lignocellulosic wastes from oil palms of Amazonia. It will provide a better understanding of their behavior when submitted to conversions for producing chemically activated carbon and the first insights for fully and sustainably using murumuru and patauá. Thus, producing activated charcoal from these seeds will present itself as an alternative for diversifying production, adding more value to the exploitation of local raw materials, providing new bioproducts for water decontamination, and contributing to the preservation of Amazonian biodiversity. Amazon needs new income alternatives from its rich biodiversity. Proving the potential of its available biomasses would open up the possibility of managing alternative palms inside the forest or even establishing crops to increase their production for multiple purposes.

This work investigated the chemical features of the murumuru (MS) and patauá (PS) palm seeds and their thermal behavior during pyrolysis up to 600 °C to verify their suitability for the future production of chemically activated carbon.

2 MATERIALS AND METHODS

The flowchart exhibits the steps of the work (Fig 1).

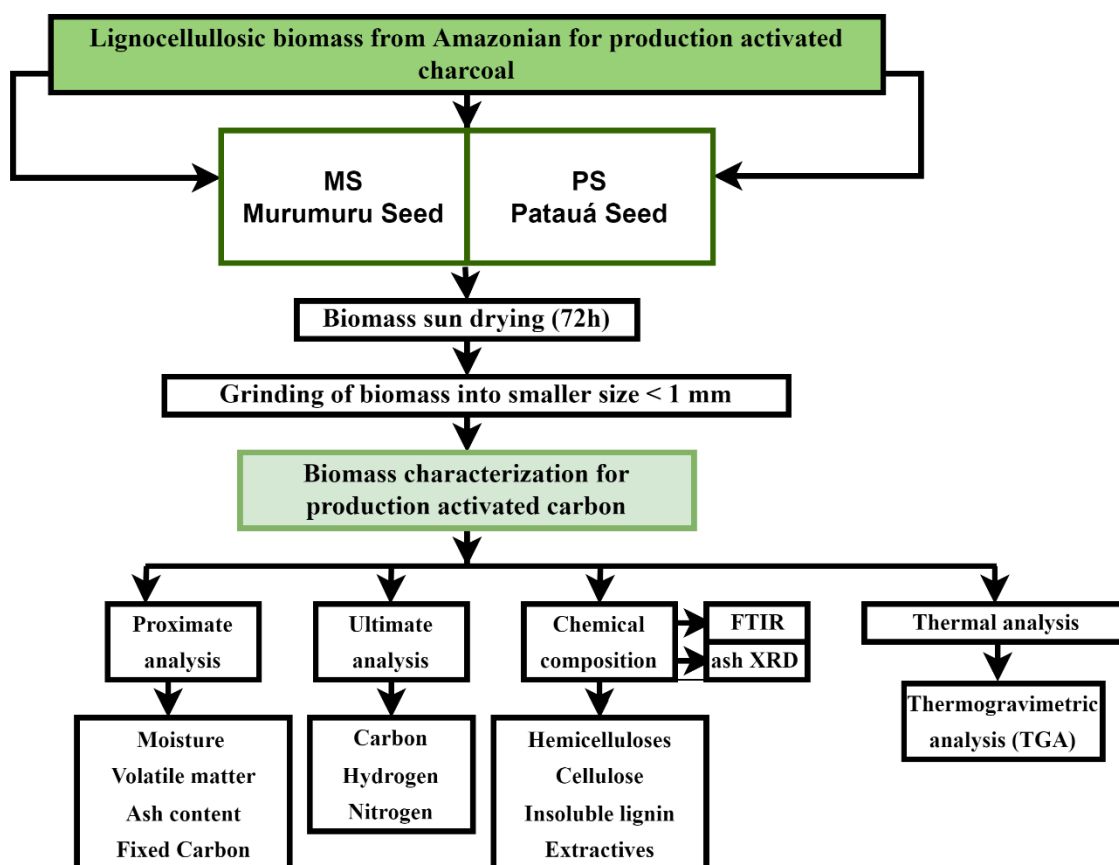


Fig. 1. Flowchart of the murumuru (MS) and patauá seeds (PS) characterization.

2.1 Obtaining and preparing the seeds

The seeds were obtained in the Anajás (patauá) and Afuá (murumuru) cities in Pará state, Brazil. The patauá (PS) seeds were derived from the depulping of the fruit carried out by riverside communities, while the murumuru (MS) seeds were collected in a lowland forest.

The samples were washed with running water for 10 minutes, washed with distilled water, and then dried in an oven at 40°C for 48 h. These previous washing and drying processes prevented the proliferation of fungi during storage for the following tests.

A knife mill working for 10 min at 1000 rpm converted the seeds into fine particles for thermal and chemical analyses. Then they were sieved to select the fractions retained between 42 and 60 mesh.

2.2 Chemical and thermal characterization

Moisture, volatile matter, ash, and fixed carbon contents were determined by proximate analysis, in triplicates, according to ASTM D 1762-84 [39], all based on the dry mass. The previously room-dried samples were dried in an oven at 105°C for 2 h to eliminate the moisture. The proximate composition in a dry mass basis includes the volatile matter, fixed carbon, and ash contents determined in the same sample, and the analysis was carried out in a muffle furnace. Volatile materials were volatilized at 950°C for 11 min, and ashes were obtained at 750°C for 6 h. The fixed carbon was calculated by subtracting the contents of volatile materials and ashes from 100%.

Carbon, hydrogen, and nitrogen contents of the biomasses were determined in triplicate by the ignition method in a Perkin-Elmer CHN 2400 series II elemental analyzer, according to ASTM D5291-96 [40].

The total extractive content was determined in triplicate, according to ABCP M3/89 standard [41] adapted (time of water removal: 8 h instead of 4 h), with sequential extractions in toluene 99.5%/alcohol (2/1) (v/v), alcohol (99, 5%), and hot water for 8 hours each. This analysis results in extractive-free samples, demanded by further analytical analyses to determine the structural components according to the standards and methodologies described next.

Insoluble lignin content was obtained by acid hydrolysis according to the NBR 7989 standard adapted [42] in extractive-free samples. Holocellulose content was determined by extracting the lignin with sodium chlorite and acetic acid [43] in extractive-free samples. Cellulose content determination (total dry mass basis) was carried out using potassium hydroxide [44] from the isolated holocellulose. The difference between holocellulose and cellulose contents provided the hemicellulose ones. Three replicates of each sample were used for all analyses. Levels of cellulose and lignin were converted from extractive-free to total mass basis.

Thermal analysis of the biomasses was carried out in a Shimadzu thermal analyzer model DTG-60H, in an inert atmosphere of N₂, with a flow of 50 ml/min, starting from room temperature (~25 °C) up to 600 °C, with a heating rate of 10 °C/min [45]. The temperature of 500°C is the maximum recommended for chemical activation with acid

activating agents, and therefore, the maximum temperature of 600°C was chosen for the thermal analysis [46, 47, 48, 49].

The seeds were first converted into ash for mineralogical analysis following the NBR 13.999 standard [50]. Then, ashes were analyzed in a D2 Phaser Bruker® diffractometer, operating at 30 kV, 10 mA, and CuK α radiation ($\gamma = 1.540 \text{ \AA}$). The ash was compacted in a polymethyl methacrylate sample holder and scanned from 5° to 50°[51]. The ashes' crystalline phases were identified by comparing the sample data with the International Center for Diffraction Data (ICDD) reference database, using the Crystal Impact Match [52].

FTIR spectra of the seed biomasses were obtained using a Varian spectrophotometer (model 640-IR), with a spectrum range from 400 to 4000 cm⁻¹ and a resolution of 4 cm⁻¹ with 32 scans, using fine seed particles sampled from 0.25 mm size, diluted in KBr (0.5 mg: 150 mg; sample: KBr proportion) [53].

2.3 Statistical analysis

Descriptive statistics were applied to the data obtained, with the presentation of the arithmetic mean and standard deviation in the analyzes in which it was possible to perform repetitions. The Student's t-test at 5% significance was applied to the lignin, cellulose, and hemicellulose contents using the Origin Pro 2018 software, version 9.5.1.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Thermo and chemical characterization of murumuru and patauá seeds

Except for the lignin level, all the chemical properties obtained from proximate, ultimate, and chemical analysis statistically differed between the PS and MS (**Table 1**). Moreover, the averages of some of their properties substantially diverged from other seed biomasses in the literature (**Table 2**).

The seeds studied have a high level of volatile materials (above 60%). The values are close to those found in seeds in the literature, which favors pyrolysis for achieving a desirable high bio-oil yield through increasing reactivity and biomass volatility [54,55,56]. However, despite not contributing to the increase of activated carbon yield at the end of pyrolysis, volatile materials can increase the surface area of activated carbon, depending on the conditions of the pyrolysis and activation process [57].

PS and MS presented ash contents slightly higher than those found in other seeds in the literature. Ashes can prevent the formation of polycyclic aromatic carbon and thereby reduce the stability of activated carbon. Moreover, they decrease porosity and raise the

pH of activated carbons [58]. PS and MS have fixed carbon contents that are near the values found in other Amazonian palm seeds, such as açai (*Euterpe oleracea*) and buriti (*Mauritia flexuosa*) [55,59].

The lignin contents found in the two seeds were close and statistically equal. The lignin content is not always a determining variable for higher or lower charcoal yield at the pyrolysis end. The importance of lignin type regarding guaiacyl and syringyl units may overcome that of lignin content. More guaiacyl units within the lignin provide more thermal stability since the more numerous ether bonds are more difficult to degrade. In addition, the guaiacyl units easily undergo condensation and coupling reactions, contributing to high charcoal production in pyrolysis [60].

PS had a higher cellulose content than MS, a positive trait for obtaining activated carbons with more developed microporosity and, consequently, a greater surface area, favoring the adsorbent properties of activated carbon [61,62].

The murumuru seed has a higher content of total extractives compared to other seeds. Its saturated fat-rich chemical composition can explain this difference [63]. The extractives of biomass influence the textural characteristics of the derived activated carbons because they clog the charcoal pores and, consequently, reduce their microporosity, specific surface area, and thermal stability. Overcoming this drawback requires higher activation temperatures, increasing production costs [64].

The seeds of PS and MS showed similar contents of carbon, hydrogen, nitrogen, and H/C ratio to other previously studied lignocellulosic biomasses. They show a high carbon content and a low H/C ratio, advantageous traits of precursor materials for activated carbons, as they favor higher solid fraction yields at the end of pyrolysis [65,66,67].

The low N content in the PS and MS biomasses indicates a minimal potential for generating NO_x gases during pyrolysis, a relevant environmental advantage [68].

The production of activated carbon consists of concentrating the carbon element in the final solid product through the devolatilization of volatile materials from the biomass, rich in oxygen and hydrogen, generated from the degradation of the main constituents of biomass, cellulose, hemicellulose, and lignin. As a result, the H/C ratio drastically reduces because of the release of volatile aliphatic groups and hydrogens in the condensation of the aromatic rings [69].

The H/C ratio allows analyzing the efficiency of the pyrolysis as a function of the substantial increase in the C content and the decrease in the H content in the activated carbon compared to the precursor biomass [67].

Table 1 Student's *t*-test applied to the data of proximate, ultimate, and chemical analyses of MS and PS

Analysis set	Property	Statistical analysis (<i>t</i> -test at 5% significance level)				
		One-tailed p-value	One-tailed p-value	One-tailed <i>t</i> _{critical}	Two-tailed <i>t</i> _{critical}	Stat <i>t</i>
Chemical composition	Lignin**	0.0914	0.1828	2.1318	2.7764	1.6092
	Cellulose*	2.73x10 ⁻⁵	5.4 x10 ⁻⁵	2.1318	2.7764	18.1153
	Hemicelluloses*	0.0032	0.0063	2.1318	2.7764	5.2455
	Total Extractives*	0.0000	0.0000	2.1318	2.7764	65535
Proximate analysis	Volatile Matter*	1.30x10 ⁻⁷	2.61x10 ⁻⁷	2.1318	2.7764	69.2250
	Ash*	3.21x10 ⁻⁵	6.42x10 ⁻⁵	2.1318	2.7764	17.3827
	Fixed Carbon*	1.48x10 ⁻⁵	2.97x10 ⁻⁵	2.1318	2.7764	-67.0170
Ultimate analysis	C*	0.0004	0.0007	2.9199	4.3026	37.17560
	H*	0.0036	0.0073	2.9199	4.3026	11.62476
	N*	0.0060	0.0121	2.9199	4.3026	9.00998

*Means are statistically different at a 5% significance level by Student's *t*-test (p-value < 0.05)

** Means are not statistically different at the 5% level of significance by Student's *t*-test (p-value > 0.05)

Table 2 Proximate, ultimate, and chemical analyses of MS and PS (mean ± standard deviation) and comparison with other seed biomasses from literature.

Lignocellulosic biomasses	PS	MS	OS ^[67]	CS ^[68]	PMS ^[69]	AS ^[55]	BS ^[59]	IS ^[59]
Proximate analysis (wt %) (Total Dry base)								
Volatile Matter	69.5±0.18	77.0±0.05	74.4	77.6	78.7	77.9±1.00	70.0	87.0
Ash	2.0±0.04	2.6±0.04	1.4	1.2	1.8	1.4±0.00	0.6	0.5
Fixed Carbon	28.4±0.18	20.3±0.09	13.8	15.7	14.1	20.7±1.00	29.0	13.0
Ultimate analysis (wt %) (Total Dry base)								
C	51.9±0.09	45.0±0.25	44.8	52.5	49.6	48.5± 0.32	-	-
H	7.5±0.10	6.0±0.15	6.0	7.6	7.5	5.8± 0.07	-	-
N	0.96±0.05	0.53±0.03	0.10	4.54	4.03	1.18± 0.03	-	-
H/C ratio	0.14	0.13	0.13	0.14	0.15	0.12	-	-
Chemical composition (wt %) (Total dry base)								
Hemicelluloses	34.3±0.8	30.0±0.5	17.1	28.6	25.5	32.4± 0.8	-	-
Cellulose	25.2±0.1	20.7±0.2	30.8	32.1	27.0	32.8± 0.8	-	-
Insoluble lignin	24.3±1.5	22.9±0.5	32.6	29.1	39.7	22.6± 0.9	-	-
Total Extractives	18.7±0.5	31.4±2.1	-	1.6 ^a	30.7 ^a	10.7±2.0 ^b	-	-

OS - Olive Stones; Cherry Seed – CS; Pomegranate Seed – PMS; Açaí Seed – AS; Buriti Seed – BS; Inajá Seed – IS.

^aToluene/alcohol (2/1) (v/v).

^bAcetone-soluble extractives and hot-water-soluble extractives.

3.2 Thermal analysis and pyrolysis parameters

The PS and MS biomasses showed different behaviors during the pyrolysis. The thermal decomposition stages differed considerably between the biomasses because of their different chemical composition, especially the extractive contents (**Figs 2 and 3**). The non-structural extractives that constitute the lignocellulosic biomasses include waxes, fats, resins, tannins, sugars, starches, and pigments. These components are divided into three groups: aliphatic compounds, terpenes and terpenoids, and phenolic

compounds, whose amounts depend on the type of biomass and plant location [70,71]. The non-structural to structural component content are directly related to organs, tissues, or plant cells that compose these biomasses [56]. Higher yields of liquid products are obtained from biomasses with high extractive content, while charcoal and gas yields decrease [72,73,74].

As shown in **Table 3**, there are three distinct regions of mass loss in the thermal decomposition of the two seeds studied herein, which refer to the following phenomena: dehydration, active pyrolysis, and passive pyrolysis or carbonization [80]. In the first region, there is a mass loss for MS and PS of 8 and 11%, respectively, due to the release of water or low molecular mass volatile organic compounds [75,76].

TG and DTG curves of PS, between 260 and 365 °C, indicated a peak with maximum mass loss at 290 °C and a shoulder at 352 °C. This region depicts the maximum mass loss, 45%, which characterizes intense volatilization, typical of active pyrolysis. A peak and a shoulder appear due to the simultaneous thermal degradation of hemicelluloses, cellulose, lignin, and extractives. Hemicelluloses have a structure with a lower polymerization degree than other primary components, making them more susceptible to degradation at lower temperatures (190–320 °C). On the other hand, cellulose is a long-chain polymer and undergoes decomposition above 300 °C since it needs more energy to break its bonds [77,78]. The extractives' thermal decomposition occurs in two main stages: the first between 130 and 250 °C and the second between 250 and 550 °C. Extractives' second decomposition step occurs at temperatures similar to those of the cell wall's polymeric constituents (cellulose, hemicelluloses, and lignin), which corroborate the formation of a shoulder in the DTG curve of PS [79].

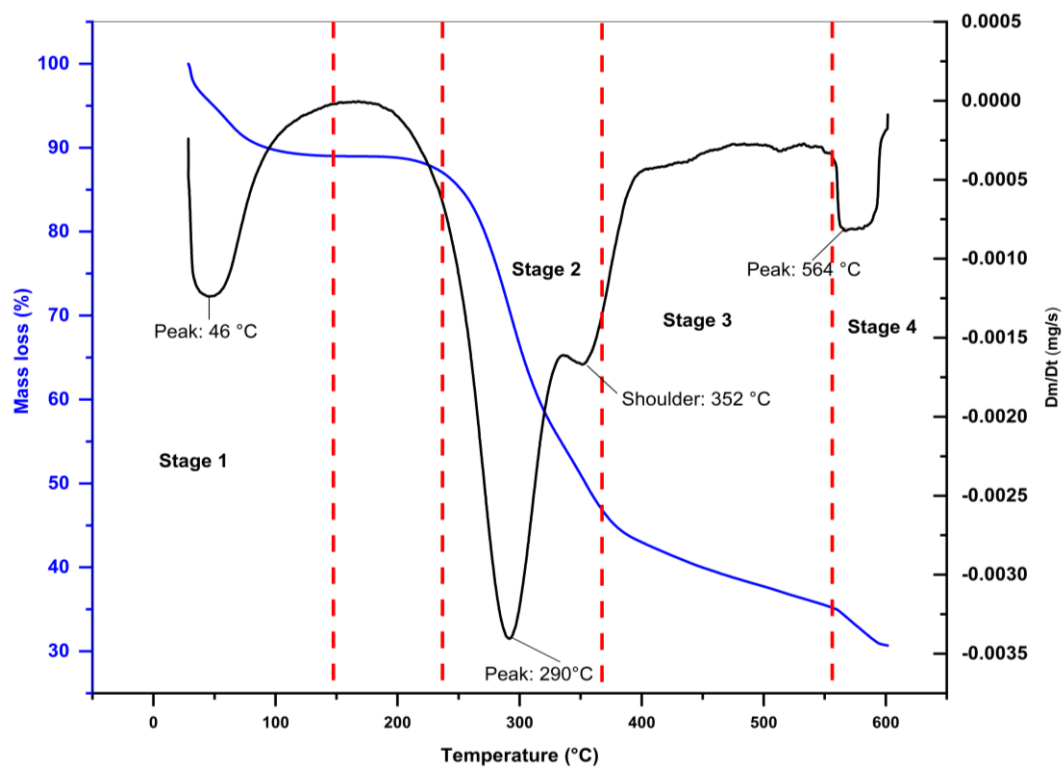


Fig. 2 TG and DTG curves of PS.

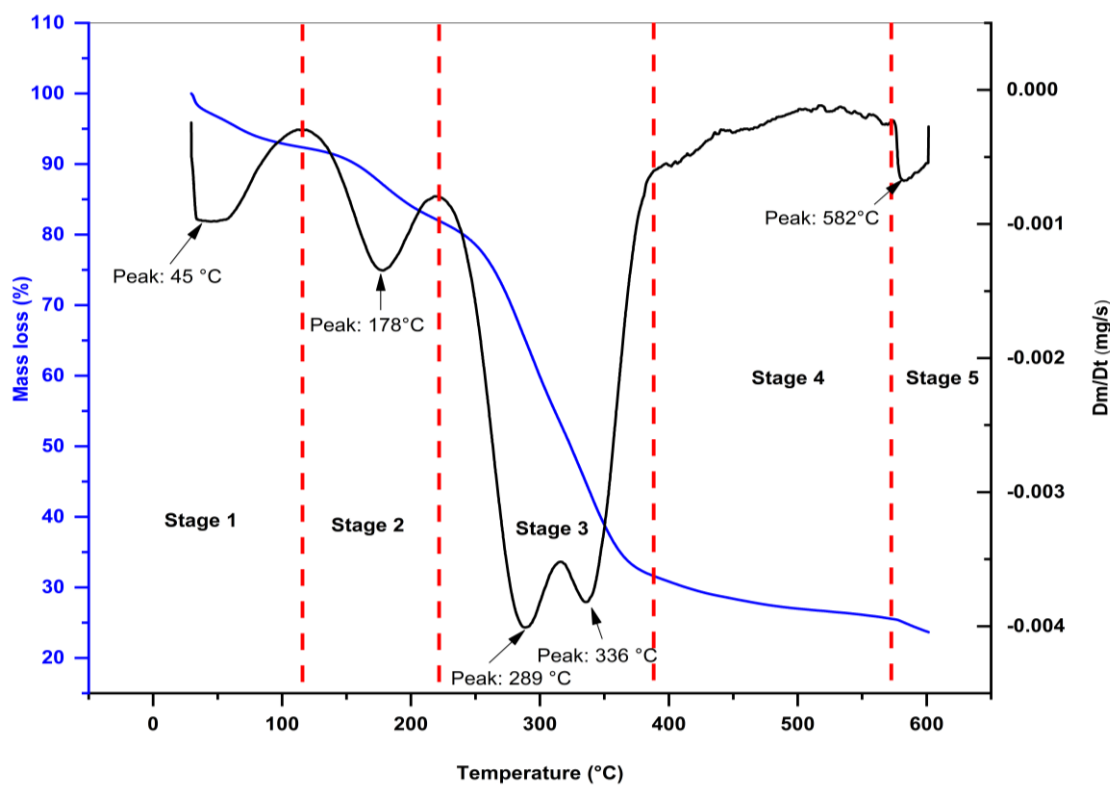


Fig. 3 TG and DTG curves of MS.

In the third thermal decomposition region of PS, between 365 and 600 °C, a mass loss of approximately 12% occurred, and it can be divided into two decomposition stages

(3 and 4). Stage 3 corresponds to the residual decomposition of lignin and charcoal formation by secondary reactions, as this biopolymer has a rigid and stable structure. At this stage, the mass loss corresponded to approximately 8%, but no intense peak appeared, as lignin decomposition occurs very slowly and over a wide temperature range (160–900 °C) [80]. Meanwhile, in stage 4, a maximum peak of volatilization is observed at 564 °C, with a mass loss of approximately 4%, caused by the decomposition of extractives with a higher molecular mass, whose presence favors increased resistance to thermal degradation [81,82].

In the TG and DTG curves of MS, two stages of decomposition occurred in the second region, stage 2, which was attributed to the decomposition of low molecular weight extractives [82], generally obtained in hot water extraction, such as tannins, gums, sugars, starches, coloring substances, and various low molecular weight polysaccharides [83,84]. In stage 3, the two overlapping peaks correspond to the simultaneous thermal degradation of hemicelluloses and cellulose, the first at 289 °C and the second at 336 °C, totaling a mass loss of 54%. Stage 3 features the highest volatilization rate of the entire pyrolysis process [85].

Pyrolysis of the leaves and stems of *Pennisetum purpureum* grass showed a peak with a maximum degradation rate at 204 °C because of the extractives decomposition, which reinforces the interpretations of this work [86].

The third region of thermal decomposition of MS revealed two stages, similar to the pattern of PS. In stage 4, between 388 and 572 °C, a mass loss of approximately 5% occurred due to residual lignin decomposition and charcoal formation, with no peak formed [85]. In stage 5, a maximum peak of volatilization appeared at 582 °C, with a mass loss of approximately 2%, similar to the one seen in stage 4 of PS thermal decomposition, probably due to the decomposition of extractives of higher molecular weight and heat resistant, such as tannins and flavonoids [87,88,89].

Extractives are heterogeneous compounds that can present a wide range of thermal degradation [55]. The chemical composition study of the extractives obtained from *Robinia pseudoacacia* wood showed the presence of high molecular weight organic compounds, such as phytosterols, with cyclic chains and polyphenols, with aromatic rings [90].

Thermal analysis (TG/DTG) of the murumuru nut fat in an inert atmosphere showed the presence of three thermal decomposition peaks. The first one appeared between 229 and 381 °C, with a mass loss of 82.9 % and a maximum decomposition rate at 329 °C.

The second peak was between 381 and 451 °C, with a mass loss of 10% and a maximum decomposition rate at 417 °C. The last peak occurred between 451 and 572 °C, with a maximum decomposition rate located at 494 °C and a mass loss of 7.1% [91]. Therefore, MS thermal decompositions at stage 3 and stage 5 should be associated with the high percentage of lipids found in this biomass.

MS has a decomposition profile that is similar to other lignocellulosic biomasses in terms of primary components (hemicelluloses, cellulose, and lignin), differing by the high extractives content that decomposes in two temperature ranges, between 116 – 223 °C, with the peak at 178 °C, and between 572 – 600 °C, with the peak at 582 °C.

Furthermore, it is essential to emphasize that the initial temperature of the active pyrolysis process (stage 2) starts at 116 °C for MS and 260 °C for PS. This difference may be associated with the higher content of extractives found in MS, which promoted an increase in the thermal degradation rate at lower temperatures, reducing the biomass thermal stability [92,93]. Therefore, due to its lower extractive content, PS requires more energy to start the active pyrolysis stage (2nd Region).

Biomasses with more total extractives tend to show lower T_{onset} , with the initial temperature of thermal degradation mainly influenced by hot water-soluble extractives that are less resistant than hemicelluloses and cellulose [94]. For the pyrolysis of wood samples, degradation temperatures are shifted to higher values after the removal of extractives [95].

Table 3 Thermal profile of PS and MS.

Sample	Region	Stage	TG/DTG		
			($T_{onset} - T_{endset}$) (T/°C)	T_{max} (°C)	Mass loss rate ($\Delta m/\%$)
MS	1 st	1	29 – 116	45	8.5
		2	116 – 223	178	6.0
	2 nd	3	223 – 388	289	54.0
		4	388 – 572	-	5.7
		5	572 – 600	582	2.3
PS	1 st	1	28 – 148	46	11.0
	2 nd	2	260 – 365	290	45.6
	3 rd	3	365 – 554	-	8.0
		4	554 – 601	564	4.5

The volatilization of extractives at lower temperatures can rapidly supply energy to pyrolysis reactors, increasing the heating rate and hindering process control. This drawback also increases the production of condensable and non-condensable gases, reducing charcoal yields, especially for pyrolysis above 350 °C [90].

This effect occurred for MS biomass, which presented higher content of total extractives (31.36%) and exhibited the lowest charcoal yield (23.36%) at the end of the pyrolysis, which ended at 600 °C. On the other hand, PS, which had the lower total extractives content (18.66%), provided 30.75% of charcoal yield.

In the second mass loss region, named in this work as the active pyrolysis region, a more significant mass loss occurred for MS (60.03%) than PS (45.64%). Consequently, MS achieved a lower charcoal yield due to the higher content of low molecular weight extractives, which degraded between 116 and 223 °C [94]. Therefore, the difference in extractive content between the two analyzed seed biomasses was the main factor in understanding the different pyrolysis results.

When analyzing the mass losses according to pyrolysis temperature ranges (**Table 4**), MS loses more mass than PS up to 400 °C. On the other hand, PS loses more mass above this temperature. Using a temperature below 400 °C for MS pyrolysis would yield approximately 30% of charcoal, but such an amount would decrease considerably by raising the temperature. For PS, temperatures between 400 and 500 °C are suitable for guaranteeing a yield above 30%. Therefore, chemical activation would be more interesting for providing higher yields of activated carbon from murumuru and patauá seeds, as it requires lower pyrolysis temperatures than physical activation [96].

In addition to seeking the best possible yield at the end of the thermal process, it is crucial to analyze the implication of the temperature choice on the properties of activated carbon, such as porosity and surface chemical properties. Increases in the pyrolysis temperature favor the increase in microporosity and, consequently, in the surface area of the activated carbons [62]. Furthermore, activated carbons obtained at high temperatures have a relatively hydrophobic surface and a basic character in electrolyte solutions [97]. Thus, pyrolysis planning requires a strategy to simultaneously achieve high yields of chemically activated carbon, besides a product with good adsorption capacity, which depends on porosity, surface chemistry, and the functional groups generated in the thermochemical process.

Table 4 Residual end mass and mass loss of PS and MS for fixed temperature ranges of pyrolysis

Sample	Mass losses (% wt) for fixed temperature ranges (X-Y °C)						Residual mass (%)
	Until 100°C	100-200	200-300	300-400	400-500	500-600	
MS	7.1	8.8	24.1	29.0	3.8	3.2	23.7
PS	10.3	0.9	22.3	23.4	5.2	7.0	30.7

3.3 Analysis of PS and MS by FTIR

FTIR analysis revealed the main functional groups of the MS and PS seeds, as described in **Table 5**. **Fig 4** shows the spectra of the two biomasses. In the 3358 to 3357 cm^{-1} spectrum region, broad peaks correspond to the O-H vibration of cellulose, hemicelluloses or lignin, or the glycosidic bonds of cellulose [98]. The bands between 2923 and 2851 cm^{-1} are attributed to CH_2 vibration with axial deformation (cellulose and lignin) and CH_3 (possible lignin) bond. The peaks between 1742 and 1734 cm^{-1} are associated with vibrations of $\text{C}=\text{O}$, related to the carboxylic groups of hemicelluloses. The peaks between 1241 and 1033 cm^{-1} are due to the CO axial deformation bond (acetyl group) from lignin. Between 1650 and 1605 cm^{-1} , absorption bands occur due to $\text{C}=\text{C}$ vibrations of the aromatic rings, which confirms the presence of lignin [99].

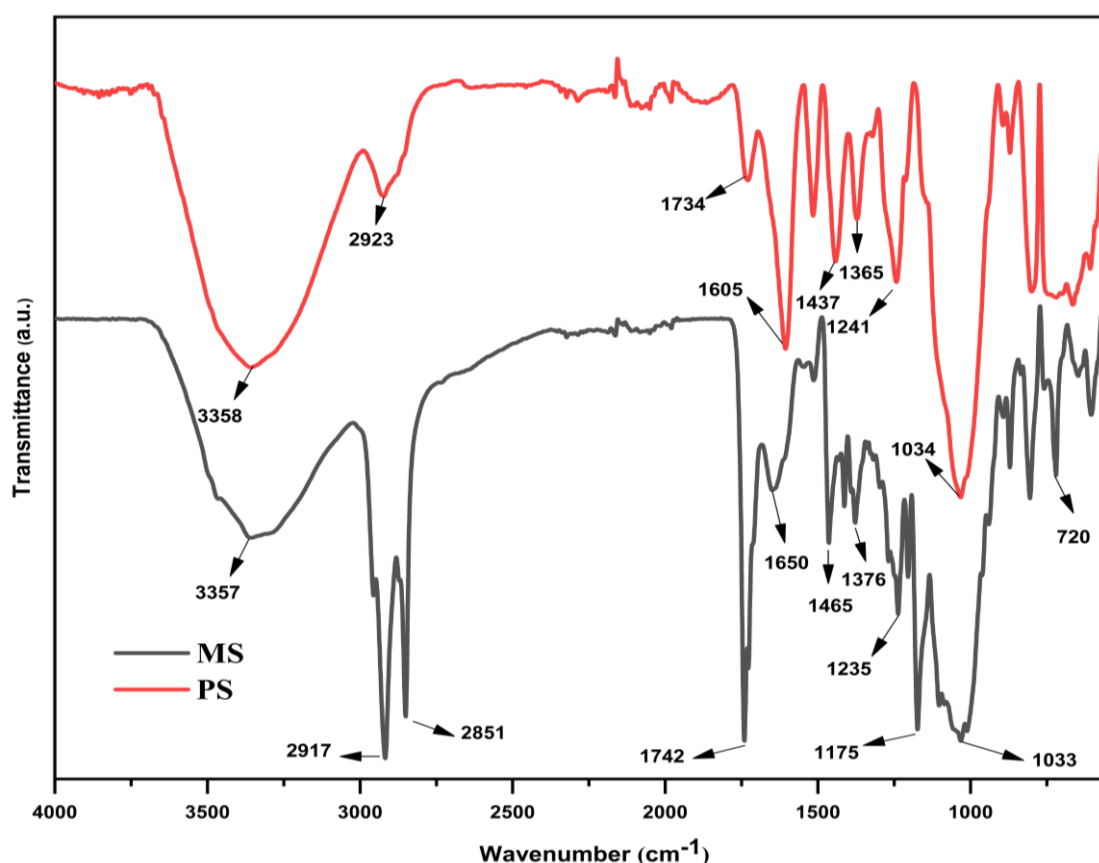


Fig. 4 Infrared spectrometer of MS and PS.

Table 5 Adsorption peaks and corresponding functional group of MS and PS

Sample - Wavenumber (cm^{-1})	Functional groups	Origin
MS-3357	O-H axial deformation (carboxylic acids and alcohols in intermolecular hydrogen bonding)	Cellulose Hemicelluloses Lignin Extractives
MS-2917	C-H methyl group (CH_3), or methylene group (CH_2) asymmetric vibrations	Cellulose Hemicelluloses Lignin Extractives

MS-2851	Symmetric vibrations C-H, methyl group (CH ₃), or methylene group (CH ₂)	Cellulose Hemicelluloses Lignin Extractives
MS-1742	C=O vibrations, axial deformation (Ester)	Cellulose Hemicelluloses Lignin Extractives
MS-1650	C=C vibrations, axial deformation (Aromatic ring)	Lignin Extractives
MS-1465	Symmetrical vibrations of C-H plane, angular deformation (CH ₃ or CH ₂ groups)	Cellulose Hemicelluloses Lignin Extractives
MS-1175	Aromatic C-O vibrations, axial deformation, (Ether)	Cellulose Hemicelluloses Lignin Extractives
MS-1235	Asymmetrical C-O-C vibrations, axial deformation (Ether)	Cellulose Hemicelluloses Lignin Extractives
MS-1033	Symmetrical C-O-C vibrations, Axial Deformation (Ether)	Cellulose Hemicelluloses Lignin Extractives
PS-3358	O-H vibrations, axial deformation (carboxylic acids and alcohols in intermolecular hydrogen bonding)	Cellulose Hemicelluloses Extractives
PS-2923	Asymmetric vibrations of C-H, methyl group (CH ₃), or methylene group (CH ₂)	Cellulose Hemicelluloses Lignin Extractives
PS-1734	C=O vibrations of axial deformation (ester)	Cellulose Hemicelluloses Lignin
PS-1605	C=C vibrations of axial deformation (Aromatic ring)	Lignin Extractives
PS-1365	Symmetrical C-H vibrations of angular deformation (methyl or methylene group)	Cellulose Hemicelluloses Lignin Extractives
PS-1241	Asymmetrical C-O-C vibrations of axial deformation (Ether)	Cellulose Hemicelluloses Lignin Extractives
PS-1034	Symmetrical C-O-C vibrations of axial deformation (Ether)	Cellulose Hemicelluloses Lignin Extractives

Overall, the chemical groups' structure of the studied raw materials is similar because they are lignocellulosic seed biomasses. Still, differences can be observed, such as intense bands in the MS spectrum related to the C=O ester group. These sharp peaks stood out because this biomass is rich in lipids, which comprise the non-structural extractives, as mentioned above (see item 3.1). Moreover, PS depicted more intense C=C bands

associated with the aromatic ring, possibly due to its higher lignin content. Very intense bands in the MS spectrum, related to CH stretching, were attributed to its high content of extractives, i.e., terpenes, steroids, starches, and lipids [100,101,90].

Therefore, the infrared spectra allowed identifying the main functional groups of the investigated seeds, confirming their main structural and non-structural constituents, typical of lignocellulosic biomasses. The analysis proved that such biomasses have complex structures, explaining the multiple reactions that occur during the pyrolysis process [57] and helps to understand the presence or absence of functional groups on the surface of the derived activated carbon, as they may be intrinsic to the source material or produced during activation reactions [102].

The functional groups of acidic or basic nature occurring on the surface of activated carbon are the main ones responsible for forming chemical interactions between adsorbate and adsorbent [103]. Acidic groups include carboxylic acids, anhydrides, lactones or lactols, and phenols. At the same time, carbonyl and ether oxygen are neutral or can form basic structures whose nature is still open to debate, such as quinone, chromene, and pyrone groups [104].

This way, the lignin of the lignocellulosic biomass under study, as a phenolic polymer, will contribute to the presence of surface phenolic (acidic) groups on activated carbon, conferring adsorption capacity for cations [105,106]. In contrast, high contents of holocellulose in the precursor biomass will contribute little to forming acid groups in the activated carbon because, during pyrolysis, their carboxylic groups volatilize [107].

3.4 Mineralogical analysis of PS and MS by XRD

The seed ashes (MS and PS) XRD was performed to identify their mineralogical phase composition. Attained results are presented in the diffractograms in **Fig 5** and **6** and described in **Table 6**.

Table 6 Qualitative mineralogical composition of the PS and MS.

PS	MS
Phosphorus oxide P_2O_5	Magnesium phosphate $Mg_3(PO_4)_2$
Potassium phosphate $K_5P_3O_{10}$	Sodium magnesium phosphate $NaMgPO_4$
Silicon oxide SiO_2	Magnesium phosphate oxide $Mg_2P_2O_7$
Potassium calcium magnesium phosphate $Ca_9MgK(PO_4)_7$	Potassium phosphide K_4P_6
Calcium silicate $CaSiO_3$	Potassium zinc silicate $K_2(ZnSi_3O_8)$
Calcium iron silicate $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	Silicon oxide SiO_2
-	Calcium silicate

	Ca ₂ SiO ₄
--	----------------------------------

Literature data obtained by other instrumental techniques confirmed the presence of the chemical elements Ca, Mg, P, and K in the patauá seed [108]. Although the XRD analyses performed herein have only a qualitative aspect, the results are essential to understanding the thermal behavior of seeds in pyrolysis.

The MS biomass showed several crystalline phases in common with PS but also indicated the presence of sodium-based minerals (NaMgPO₄) and zinc (K₄P₆ and K₂(ZnSi₃O₈)) only in the MS. In contrast, iron-based minerals were found only in PS. Biomasses contain inorganic minerals such as K, Ca, Na and Mg. Depending on the type of biomass, the total mineral content can vary from 0.5% to 15% [109]. The content and distribution of these minerals vary in different biomasses, but CaO and SiO₂ are the main components of ash from woody and herbaceous and agricultural biomass, respectively [110].

Inorganic components of biomass affect the distribution of pyrolysis products by altering the reaction pathways of its decomposition. Despite their minimal amounts, they notably influence pyrolysis [111].

The iron-based compound in the patauá seed can promote dehydration and decarboxylation reactions and inhibit depolymerization, which leads to an increase in carbon yield [112,113], in addition to contributing to the generation of a less acidic activated carbon. by the reduction of surface carboxylic groups [104,107].

In addition, Fe and Zn oxides can facilitate the decomposition of hemicelluloses at lower temperatures and inhibit the decomposition of cellulose and lignin at higher temperatures, which may also contribute to the increase in the solid product yield [114].

As for the calcium-based inorganic compounds identified in the two seeds, it is also important to mention their contribution to accelerating secondary re-polymerization reactions that lead to increased carbon yield [115]. Thus, PS and MS are composed of inorganic minerals that can beneficially act in pyrolysis by increasing the yield of activated carbon [116] and influencing the formation of surface functional groups.

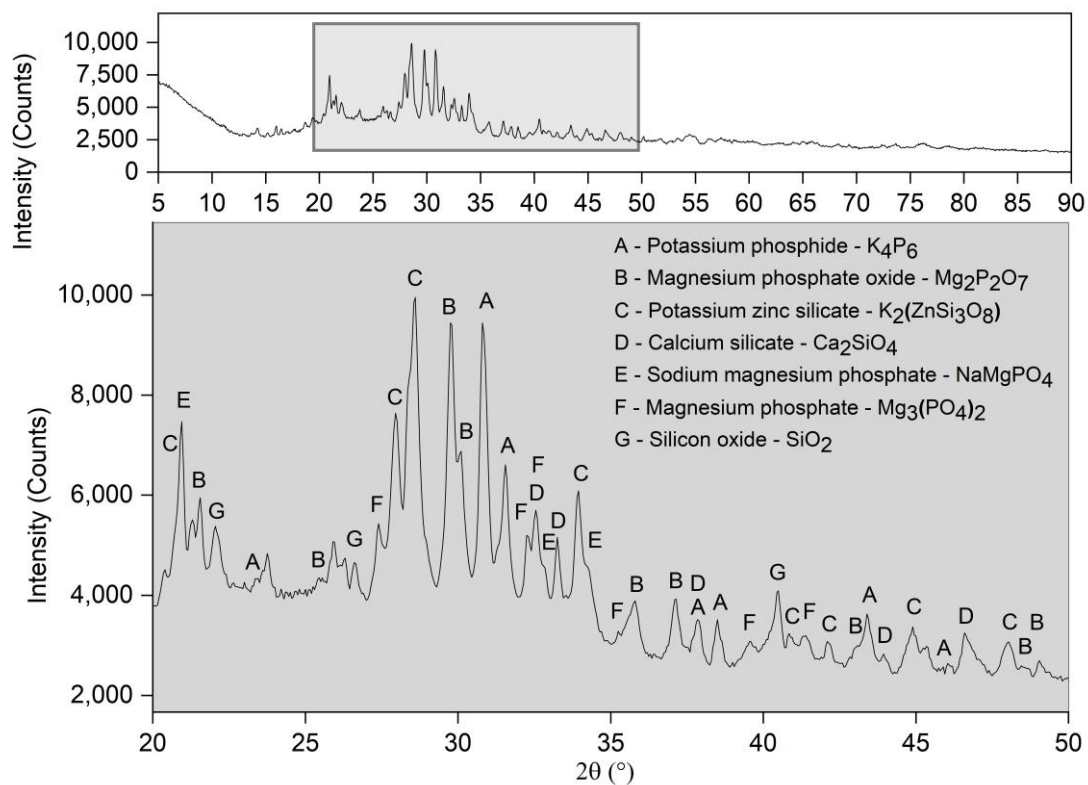


Fig. 5 Diffractogram of the MS ashes.

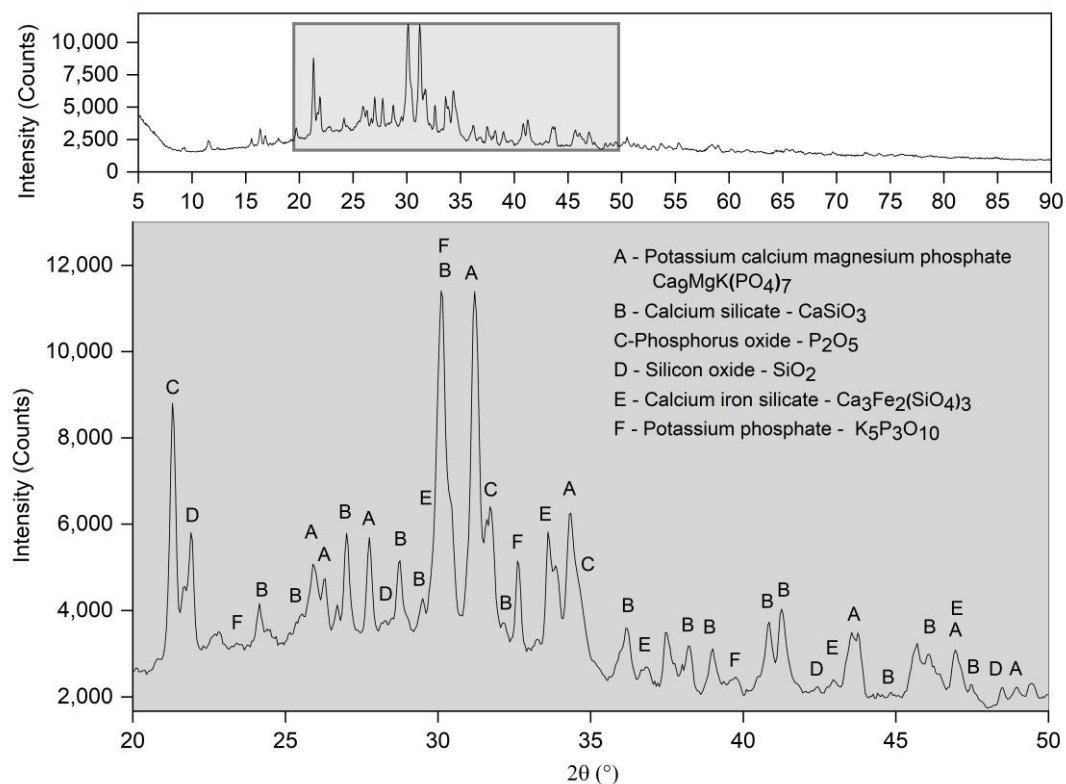


Fig. 6 Diffractogram of the PS ashes.

4 CONCLUDING REMARKS

This study reported the thermo-chemical characteristics of murumuru and patauá seeds and their thermal behavior during pyrolysis up to 600 °C. The goal was to demonstrate their suitability for conversion into chemically activated carbon.

The biomasses showed similar and regular H(%) / C(%) ratios and lignin contents. Both properties are positively related to carbon yield at the end of pyrolysis. Both biomasses showed the potential to be converted into highly-porous absorbents. PS because of cellulose and hemicellulose contents and MS because of an outstandingly high level of total extractives. Ultimately, the proximate analysis revealed for PS a lower volatile material (%) / fixed carbon (%), comparatively favorable for pyrolysis yield and unfavorable for porosity. As a drawback for pyrolysis yield, the palm wastes equally showed ash levels above many other previously studied lignocellulosic biomasses. However, some oxygenized chemical groups appeared.

Murumuru (23.7%) showed a lower pyrolysis yield than patauá (30.7%) at 600 °C. Temperatures below 400°C are more suitable for the pyrolysis of murumuru seeds, while patauá seeds stand higher temperatures without compromising the charcoal yield. Therefore, high extractive content surpassed other chemical traits in influencing pyrolysis yield.

This work confirmed MS and PS's potential to provide highly porous activated charcoal produced through chemical activation, with proper acidity to absorb cations, simultaneously with optimized yield by adjusting the pyrolysis temperature according to the unique thermo-chemical properties of each palm waste seed.

5 DECLARATIONS

5.1 Funding

This study was financially supported by the State University of Amapá (Research Project no. 021).

5.2 Competing Interests

The authors have no relevant financial or non-financial interests to disclose.

5.3 Availability of data and materials

The datasets generated during and/or analysed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

5.4 Ethical Approval

Not applicable.

5.5 Authors' contributions

Edina Ruth Mendes Leal Mafra: conceptualization, data curation, formal analysis, and writing – original draft; Thiago de Paula Protásio: formal analysis, writing – review and editing; Lina Bufalino: funding acquisition, formal analysis, writing – review and editing; Jefferson Bezerra Bezerra: data curation, formal analysis, and writing – review and editing; Marcelo Mendes Pedroza: review and formal analysis; Tiago Marcolino de Souza: funding acquisition, formal analysis, translation, review and editing; Melissa Ferreira Viana: formal analysis and translation; Daianna Batista Barbosa: formal analysis.

5.6 Acknowledgements

The authors sincerely thank the technical assistance provided by the team of the Multiuser Biomaterials Laboratory of the Federal University of Lavras (Brazil) and for the availability of the Laboratory of Biotechnology of the Amazon – LABTAM, of the State University of Amapá, for the accomplishment of the analyses.

6 REFERENCES

- [1] Draper FC, Costa, FRC, Arellano, G et al (2021) Amazon tree dominance across forest strata. *Nat Ecol Evol* 5:757-767. <https://doi.org/10.1038/s41559-021-01418-y>
- [2] Feng X, Merow C, Liu Z et al (2021) How deregulation, drought and increasing fire impact Amazonian biodiversity. *Nature* 597:516-521. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03876-7>
- [3] Gatti LV, Basso LS, Miller JB et al (2021) Amazonia as a carbon source linked to deforestation and climate change. *Nature* 595:388-393. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03629-6>
- [4] Santos DDC, Costa TND, Franco FB, Castro RDC, Ferreira JPDL, Souza MADS, Santos JCP (2019) Drying kinetics and thermodynamic properties of patawa pulp (*Oenocarpus bataua* Mart.). *Braz J Food Technol* 22:1-11. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.30518>.
- [5] Antunes A, Simmons CS, Veiga JP (2021) Non-timber forest products and the cosmetic industry: An econometric assessment of contributions to income in the brazilian amazon. *Land* 10:2-16. <https://doi.org/10.3390/land10060588>
- [6] Dantas AR, Guedes MC, Lira-Guedes AC, Piedade MTF (2021) Phenological behavior and floral visitors of *Pentaclethra macroloba*, a hyperdominant tree in the

Brazilian Amazon River estuary. *Trees Struct Funct* 35:973-986.
<https://doi.org/10.1007/s00468-021-02095-x>

[7] Lara CS, Costa CR, Sampaio PDTB (2021) The market for seeds and seedlings of rosewood (*Aniba* spp.) in the State of Amazonas. *Rev Econ Sociol Rural* 59:1-8.
<https://doi.org/10.1590/1806-9479.2021.221035>

[8] Hidalgo PSP, Nunomura RDCS, Nunomura SM (2016) Amazon oilseeds: Chemistry and antioxidant activity of patawa (*Oenocarpus bataua* Mart.). *Rev Virtual Quim* 8:130-140. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160009>

[9] Peixoto Araujo NM, Arruda HS, Marques DRP, de Oliveira WQ, Pereira GA, Pastore GM (2021) Functional and nutritional properties of selected Amazon fruits: A review. *Food Res Int* 147:110520. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110520>

[10] de Oliveira PRS, Trugilho PF, de Oliveira TJP (2022) Briquettes of acai seeds: characterization of the biomass and influence of the parameters of production temperature and pressure in the physical-mechanical and energy quality. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29:8549-8558. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15847-6>

[11] Steege HT, et al. (2013) Hyperdominance in the Amazonian Tree Flora. *Science* 342:1243092. <https://doi.org/10.1126/science.1243092>

[12] Diago DL, García N (2021) Wild edible fruits of Colombia: Diversity and use prospects. *Biota Colomb* 22:16-55. <https://doi.org/10.21068/c2021.v22n02a02>

[13] Bastos LLS, Ferraz IDK, Lima MJV, Pritchard HW (2017) Variation in limits to germination temperature and rates across the seed-seedling transition in the palm *Oenocarpus bataua* from the Brazilian Amazon. *Seed Sci Technol* 45:1-13. <https://doi.org/10.15258/sst.2017.45.1.05>

[14] Jaramillo-Vivanco T, Balslev H, Montúfar R, Cámara RM, Giampieri F, Battino M, Cámara M, Alvarez-Suarez JM (2022) Three Amazonian palms as underestimated and little-known sources of nutrients, bioactive compounds and edible insects. *Food Chem* 372:1-13 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131273>

[15] Felizardo SA, Freitas ADD de, Marques NS, Bezerra DA (2015) Biometric characteristics of fruits and seeds *Oenocarpus bataua* Mart. with Almeirim of origin, Pará. *Verde Agroecologia Desenvol Sustent* 10:9-15. <https://doi.org/10.18378/rvads.v10i5.3672>

[16] Pereira E, Pereira DTV, Ferreira MC, Martínez J, Meirelles AJA, Maximo GJ (2020) Deacidification of Amazonian Pracaxi (*Pentaclethra macroloba*) and Patawa (*Oenocarpus bataua*) oils: experimental and modeling of liquid-liquid extraction using alcoholic solvents. *Braz J Chem Eng* 37:783-794. <https://doi.org/10.1007/s43153-020-00051-9>

[17] Cotos MRC, Hameed IH, Escajadillo SBE, Llica ER, Figueroa MGR, Olivera Garcia JE (2020) Macronutrients, polyphenols and antioxidant capacity of the peel and pulp of

the fruit *Oenocarpus bataua* Mart. "Ungurahui". Res J Pharm Technol 13:2192-2198. <https://doi.org/10.5958/0974-360X.2020.00394.7>

[18] Navarro-Valdez K, Capillo-Herrera N, Calixto-Cotos MR, Santisteban-Rojas OP (2020) Extraction and microencapsulation of antioxidant compounds from *Oenocarpus bataua* Mart seed. Scientia Agropecuaria 11:547-554. <https://doi.org/10.17268/SCI.AGROPECU.2020.04.10>

[19] Ibiapina A, Gualberto LDS, Dias BB, Freitas BCB, Martins GADS, Melo Filho AA (2021) Essential and fixed oils from Amazonian fruits: proprieties and applications. Crit Rev Food Sci Nutr <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1935702>

[20] Losos E (1995) Habitat specificity of two palm species: Experimental transplantation in Amazonian successional forests. Ecology 76:2595-2606. <https://doi.org/10.2307/2265830>

[21] Cintra R (1997) Leaf litter effects on seed and seedling predation of the palm *Astrocaryum murumuru* and the legume tree *Dipteryx micrantha* in Amazonian forest. Journal of Tropical Ecology 13:709-725. <https://doi.org/10.1017/S0266467400010889>

[22] Cintra R (1997) A test of the Janzen-Connell model with two common tree species in Amazonian forest. Journal of Tropical Ecology 13:641-658. <https://doi.org/10.1017/S0266467400010841>

[23] Roldán AI, Simonetti JA (2001) Plant-mammal interactions in tropical Bolivian forests with different hunting pressures. Conservation Biology 15:617-623. <https://doi.org/10.1046/j.1523-1739.2001.015003617.x>

[24] Costa RLT, do Nascimento RA, de Araújo RCS, Vieira MGA, da Silva MGC, de Carvalho SML, de Faria LJG (2021) Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) from water with activated carbons synthetized from waste murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.): Characterization and adsorption studies. J Mol Liq 343:116980. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116980>

[25] Serra-Ferreira CM, Farias-Souza AG, Almeida-Mendonça RC, Simões-Souza M, Lopes-Filho WRL, Faturi C, Nogueira-Domingues F, Do-Rêgo AC (2020) Murumuru (*Astrocaryum murumuru*) meal as an additive to elephant grass silage. Rev Colomb Cienc Pecu 33:264-272. <https://doi.org/10.17533/udea.rccp.v33n4a06>

[26] e Silva AGM et al (2021) Production, chemical composition, and fatty acid profile of milk from buffaloes fed with cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) cake and murumuru (*Astrocaryum murumuru*) cake in the Eastern Amazon. Anim Sci J 92:1-9. <https://doi.org/10.1111/asj.13576>

[27] Mella B, Puchana-Rosero MJ, Costa DES, Gutterres M (2017) Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment. J Mol Liq 242:137-145. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.131>

- [28] Guleria A, Kumari G, Lima EC, Ashish DK, Thakur V, Singh K (2022) Removal of inorganic toxic contaminants from wastewater using sustainable biomass: A review. *Sci. Total Environ.* 823. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153689>
- [29] Liu X, Li G, Chen C, Zhang X, Zhou K, Long X (2022) Banana stem and leaf biochar as an effective adsorbent for cadmium and lead in aqueous solution. *Sci. Rep* 12(1), 1-14. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05652-7>
- [30] Johnson C (2014) Assuring Purity of Drinking Water. In: Ahuja S (ed) *Comprehensive Water Quality and Purification*. Elsevier, p 15. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382182-9.09024-1>
- [31] Tehrani-Bagha AR, Balchi T (2018) Catalytic Wet Peroxide Oxidation. In: Ameta SC, Ameta R (ed) *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*. Academic Press, pp 375-402. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00012-7>
- [32] de Souza TNV, de Carvalho SML, Vieira MGA, da Silva MGC, Brasil DDSB (2018) Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors. *Appl Surf Sci* 448:662-670. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.087>
- [33] Queiroz LS, de Souza LKC, Thomaz KTC, Leite Lima ET, da Rocha Filho GN, do Nascimento LAS, de Oliveira Pires LH, Faial KDCF, da Costa CEF (2020) Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. *J. Environ. Manage.* 270. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110868>
- [34] Bentes VLI, Nobre FX, Barros ICL, Couceiro PRC (2021) Composite of iron phosphate-supported carbon from the açai (*Euterpe oleracea*) as a solid catalyst for photo-Fenton reactions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* 16. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100520>
- [35] Pereira Lima R, Souza da Luz PT, Braga M, dos Santos Batista PR, Ferreira da Costa CE, Zamian JR, Santos do Nascimento LA, da Rocha Filho GN (2017) Murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.) butter and oils of buriti (*Mauritia flexuosa* Mart.) and pracaxi (*Pentaclethra macroloba* (Willd.) Kuntze) can be used for biodiesel production: Physico-chemical properties and thermal and kinetic studies. *Ind Crops Prod* 97:536-544. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.052>
- [36] Neves MCT, Lopes A, de Oliveira MCJ, Iamaguti PS, Lira TAM, Moreti TCF, de Lima LP, Koike GHA (2018) Effects of Murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.) and soybean biodiesel blends on tractor performance and smoke density. *Aust J Crop Sci* 12:878-885. <https://doi.org/10.21475/ajcs.18.12.06.PNE634>
- [37] da Silva CSM, de Araújo JA, Silveira TS, Castro KCF, Baratto LC, Kaminski RCK, Santos GB, Nunes KM (2021) Wound Healing Activity of Topical Formulations Containing *Mauritia flexuosa* Oil. *Rev Bras Farmacogn* 31:225-231. <https://doi.org/10.1007/s43450-021-00149-2>

- [38] Feitosa JM, et al. (2021) Evaluation of the quality of amazonian butters as sustainable raw materials for applications in bioproducts. *Rev de Cienc Farm Basica e Apl* 42:1-11. <https://doi.org/10.4322/2179-443X.0708>
- [39] ASTM (2007) American Society for Testing Materials. D1762 - 84: standard test method for chemical analysis of wood charcoal. ASTM International, Philadelphia
- [40] ASTM (2021) American Society for Testing Materials. D5291-21: standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. ASTM International, Philadelphia
- [41] ABTCP ABCP M3:1989 Determination of total extractives content. Brazilian Technical Association of Pulp and Paper (1989) ABTCP
- [42] ABNT NBR 7989:2010 Pulp and wood - determination of acid-insoluble lignina. Brazilian National Standards Organization (2010) ABNT
- [43] Browning BL (1963) The chemistry of wood. Interscience Publisher, New York.
- [44] Kennedy JF, Phillips GO, Williams EPA (1987) Wood and Cellulosics: Industrial Utilization, Biotechnology. Structure and Properties. Ellis Horwood, Chichester.
- [45] de Paula Protásio T, da Costa JS, Scatolino MV, Lima MDR, de Assis MR, da Silva MG, et al (2021) Revealing the influence of chemical compounds on the pyrolysis of lignocellulosic wastes from the Amazonian production chains. *Int J Environ Sci Technol* 1-18. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03416-w>
- [46] Gokce, Y., & Aktas, Z. (2014). Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface Science* 313:352–359. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.214>
- [47] Yagmur, E., Tunc, M. S., Banford, A., & Aktas, Z. (2013). Preparation of activated carbon from autohydrolysed mixed southern hardwood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104:470–478. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.025>
- [48] Yagmur, E., Inal, I. I. G., Gokce, Y., Ulusoy Ghobadi, T. G., Aktar, T., & Aktas, Z. (2018). Examination of gas and solid products during the preparation of activated carbon using phosphoric acid. *Journal of Environmental Management*, 228:328–335. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.046>
- [49] Olorundare, O. F., Msagati, T. A. M., Krause, R. W. M., Okonkwo, J. O., & Mamba, B. B. (2014). Activated Carbon from Lignocellulosic Waste Residues: Effect of Activating Agent on Porosity Characteristics and Use as Adsorbents for Organic Species. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(3). <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1876-2>
- [50] ABNT NBR 13999:2017 Paper, cardboard, pulp and wood — Determination of residue (ash) after incineration at 525 °C. Brazilian National Standards Organization (2017) ABNT

- [51] Burduhos Nergis D D, Abdullah M M A B, Sandu AV, Vizureanu P (2020) XRD and TG-DTA study of new alkali activated materials based on fly ash with sand and glass powder. *Materials* 13(2):343. <https://doi.org/10.3390/ma13020343>
- [52] Putz H, Brandenburg K, Kreuzherrenstr GBR. (2014) Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction. Crystal Impact, Bonn. <https://www.crystalimpact.de>. Accessed 15 March 2022
- [53] Santos RM, Bispo DF, Granja HS, Sussuchi EM, Ramos ALD, Freitas LS (2020) Pyrolysis of the Caupi Bean Pod (*Vigna unguiculata*): Characterization of biomass and bio-oil. *J. Braz. Chem. Soc* 31:1125-1136. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190277>
- [54] Patra SC, Vijay M, Panda AK (2017) Production and characterisation of bio-oil from Gold Mohar (*Delonix regia*) seed through pyrolysis process. *Int. J. Ambient Energy* 38(8):788-793. <https://doi.org/10.1080/01430750.2016.1222958>
- [55] da Costa JS, da Silva MG, Scatolino MV et al (2020) Relating features and combustion behavior of biomasses from the Amazonian agroforestry chain. *Biomass Convers Biorefin* 1-21. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01121-1>
- [56] Rasam S, Haghighi AM, Azizi K, Soria-Verdugo A, Moraveji MK (2020) Thermal behavior, thermodynamics and kinetics of co-pyrolysis of binary and ternary mixtures of biomass through thermogravimetric analysis. *Fuel* 280:118665. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118665>
- [57] Wang J, Wang S (2019) Preparation, modification and environmental application of biochar: a review. *J Clean Prod* 227:1002-1022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>
- [58] Li Y, Xing B, Ding Y, Han X, Wang S (2020) A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol* 312:123614. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123614>
- [59] Santos VO, Araujo RO, Ribeiro FCP et al (2021) Non-isothermal kinetics evaluation of buriti and inaja seed biomass waste for pyrolysis thermochemical conversion technology. *Biomass Convers Biorefin* 1-17. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01922-y>
- [60] Wang S, Wang K, Liu Q, Gu Y, Luo Z, Cen K, Fransson T (2009) Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from different tree species. *Biotechnology Advances*, 27(5):562–567. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.04.010>
- [61] Savova D, Apak E, Ekinici E, Yardim F, Petrov N, Budinova T, Minkova V (2001) Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass and Bioenergy*, 21(2):133–142. [https://doi.org/10.1016/s0961-9534\(01\)00027-7](https://doi.org/10.1016/s0961-9534(01)00027-7)
- [62] Ioannidou O, Zabaniotou A (2007) Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9):1966–2005. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>

- [63] Pesce C (2009) Oleaginosas da Amazônia. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, Belém. <https://repositorio.iica.int/handle/11324/12004>. Accessed 15 March 2022
- [64] Castro JP, Nobre JRC, Bianchi ML, Trugilho PF, Napoli A, Chiou BS, Tonoli GH (2019) Activated carbons prepared by physical activation from different pretreatments of amazon piassava fibers. Journal of Natural Fibers, 16(7):961-976. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i3.13221>
- [65] Abreu JJDC, Martins CDS, Pereira PCG, Bianchi ML, Nobre JRC (2019) Elementary, Chemical and Energy Characterization of "Dendê" (*Elaeis guineensis* Jacq.) Waste in the State of Pará. Floresta e Ambient 26. <https://doi.org/10.1590/2179-8087.043718>
- [66] Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG (2010) An overview of the chemical composition of biomass. Fuel 89(5):913-933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>
- [67] Yahya, MA, Al-Qodah, Z, Ngah CZ (2015) Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 46:218-235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
- [68] Mishra RK, Mohanty K (2018) Characterization of non-edible lignocellulosic biomass in terms of their candidacy towards alternative renewable fuels. Biomass Conv Bioref 8:799–812. <https://doi.org/10.1007/s13399-018-0332-8>
- [69] Ramos PH, Guerreiro MC, Resende ECD, Gonçalves M. (2009). Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. Química nova 32:1139-1143. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000500011>
- [70] González JF, Román S, Encinar JM, Martínez G (2009) Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. J Anal Appl Pyrolysis 85(1-2):134-141. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.035>
- [71] Duman G, Okutucu C, Ucar S, Stahl R, Yanik J (2011) The slow and fast pyrolysis of cherry seed. Bioresour Technol, 102(2), 1869-1878. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.051>
- [72] Uçar S, Karagöz, S (2009) The slow pyrolysis of pomegranate seeds: The effect of temperature on the product yields and bio-oil properties. J Anal Appl Pyrolysis 84(2):151-156. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.01.005>
- [73] Wang S, Dai G, Yang H, Luo Z (2017) Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. Prog Energy Combust Sci 62:33-86. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2017.05.004>
- [74] Rowell, RM (2005) Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9780203492437>

- [75] Melzer M, Blin J, Bensakhria A, Valette J, Broust F (2013) Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues. *J Anal Appl Pyrolysis* 104:448-460. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.027>
- [76] de Paula Protásio T, Lima MDR, Teixeira RAC, do Rosário FS et al (2021) Influence of extractives content and lignin quality of Eucalyptus wood in the mass balance of pyrolysis process. *Bioenergy Res* 14(1):175-189. <https://doi.org/10.1007/s12155-020-10166-z>
- [77] Wang, Y., Wu, L., Wang, C., Yu, J., & Yang, Z. (2011). Investigating the influence of extractives on the oil yield and alkane production obtained from three kinds of biomass via deoxy-liquefaction. *Bioresource technology*, 102(14):7190-7195. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.060>
- [78] de Carvalho VS, Tannous K (2017) Thermal decomposition kinetics modeling of energy cane *Saccharum robustum*. *Thermochim Acta* 657:56-65. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.09.016>
- [79] Santos VO, Queiroz LS, Araujo RO, Ribeiro FC et al (2020) Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. *Bioresour Technol Rep* 12:100553. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100553>
- [80] Lopes FCR, Pereira JC, Tannous K (2018) Thermal decomposition kinetics of guarana seed residue through thermogravimetric analysis under inert and oxidizing atmospheres. *Bioresour Technol* 270:294-302. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.021>
- [81] Ong HC, Chen WH, Farooq A, Gan YY, Lee KT, Ashokkumar V (2019) Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review. *Renew Sust Energ Ver* 113:109266. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109266>
- [82] Lovaglio T, D'Auria M, Rita A, Todaro L (2017) Compositions of compounds extracted from thermo-treated wood using solvents of different polarities. *Iforest* 10(5): 824-828. <https://doi.org/10.3832/ifor2360-010>
- [83] Anca-Couce A (2016) Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Prog. Energy Combust. Sci* 53:41-79. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.10.002>
- [84] de Paula Protásio T, Scatolino MV, de Araújo ACC, de Oliveira AFCE, de Figueiredo, ICR, de Assis MR, Trugilho PF (2019) Assessing proximate composition, extractive concentration, and lignin quality to determine appropriate parameters for selection of superior Eucalyptus firewood. *Bioenergy Res* 12(3):626-641. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10004-x>
- [85] Santos VO, Araujo RO, Ribeiro FC, Colpani D, Lima VM, Tenório JAS (2022) Analysis of thermal degradation of peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth) seed using isoconversional models. *React. Kinet. Mech. Catal* 1-21. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02140-3>

- [86] Mohammed IY, Abakr YA, Kazi FK, Yusup S, Alshareef I, Chin SA (2015) Comprehensive characterization of napier grass as a feedstock for thermochemical conversion. *Energies* 8(5):3403-3417. <https://doi.org/10.3390/en8053403>
- [87] Bianco MA, Savolainen H (1997) Phenolic acids as indicators of wood tannins. *Science of The Total Environment*, 203(1): 79–82. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(97\)00135-6](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(97)00135-6)
- [88] Palavicini SMS, Souza RC, Marco M, Bernardi JL, Paroul N, Toniazzo GB, Cansian RL, Steffens C (2022) Extração a frio sequencial e fracionada de sementes de *Plantago major* e *Plantago tomentosa*. *Scientia Plena*, 18(2). <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2022.020201>
- [89] Viegas Júnior C (2003) Terpenos com atividade inseticida: uma alternativa para o controle químico de insetos. *Química Nova* 26:390-400. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000300017>.
- [90] Mészáros E, Jakab E, Várhegyi G (2007) TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*. *J Anal Appl Pyrolysis* 79(1-2):61-70. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.007>
- [91] Lima RP, da Luz PTS, Braga M et al (2017) Murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.) butter and oils of buriti (*Mauritia flexuosa* Mart.) and pracaxi (*Pentaclethra macroloba* (Willd.) Kuntze) can be used for biodiesel production: Physico-chemical properties and thermal and kinetic studies. *Ind Crops Prod* 97:536-544. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.052>
- [92] Chen Y, Tshabalala MA, Gao J, Stark NM, Fan Y, Ibach RE (2014) Thermal behavior of extracted and delignified pine wood flour. *Thermochim Acta* 591:40-44. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.06.012>
- [93] Moya R, Rodríguez-Zúñiga A, Puente-Urbina A (2017) Thermogravimetric and devolatilisation analysis for five plantation species: Effect of extractives, ash compositions, chemical compositions and energy parameters. *Thermochim Acta* 647:36-46. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.11.014>
- [94] de Paula Protásio T, da Costa JS, Scatolino MV, Lima MDR, de Assis MR, da Silva MG, et al (2021) Revealing the influence of chemical compounds on the pyrolysis of lignocellulosic wastes from the Amazonian production chains. *Int J Environ Sci Technol* 1-18. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03416-w>
- [95] Shebani AN, Van Reenen AJ, Meincken M (2008) The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood-LLDPE composites. *Thermochim Acta* 481(1-2):52-56. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.10.008>
- [96] Mohamad Nor N, Lau LC, Lee KT, Mohamed AR (2013) Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a

review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 658–666.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.017>

[97] Danish M, Hashim R, Ibrahim MNM, Sulaiman O (2013) Effect of acidic activating agents on surface area and surface functional groups of activated carbons produced from *Acacia mangium* wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104:418-425.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.003>

[98] De Oliveira, DNPS et al (2019) Enhancement of the Amazonian Açaí Waste Fibers through Variations of Alkali Pretreatment Parameters. *Chem Biodiv* 16(9):e1900275.
<https://doi.org/10.1002/cbdv.201900275>

[99] Cruz G, Rodrigues ADLP, da Silva DF, Gomes WC (2021) Physical–chemical characterization and thermal behavior of cassava harvest waste for application in thermochemical processes. *J Therm Anal Calorim* 143(5):3611-3622.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09330-6>

[100] Musule R, Pale-Ezquivel I, Gordillo-Cruz E et al (2022) A Comparative Analysis of Different Types of Mexican Agroindustrial Pellets Using High-Throughput Instrumental Techniques. *Bioenergy Res* 1-17. <https://doi.org/10.1007/s12155-021-10370-5>

[101] Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86(12-13):1781-1788.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

[102] Azam K, Shezad N, Shafiq I, Akhter P, Akhtar F, Jamil F, Hussain M (2022) A review on activated carbon modifications for the treatment of wastewater containing anionic dyes. *Chemosphere*, 135566.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135566>

[103] Mohd Din AT, Hameed BH, Ahmad AL (2009) Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials* 161(2–3):1522–1529. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.009>

[104] Figueiredo JL, Pereira MFR (2010) The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today* 150(1–2):2–7. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.010>

[105] González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82: 1393-1414.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>

[106] Chavés-Guerrero L, Rangel-Mendéz R, Muños-Sandoval E, Cullen DA, Smith DJ, Terrones H, Terrones M (2008) Production and detailed characterization of bean husk-based carbon: Efficient cadmium (II) removal from aqueous solutions. *Water Research* 42(13):3473-3479. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.022>

- [107] Demirbaş, A. (2000). Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management* 41(6): 633–646. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00130-2)
- [108] Saravia SAM, Montero IF, Linhares BM, Santos RA, Marcia JAF (2020) Mineralogical Composition and Bioactive Molecules in the Pulp and Seed of Pataua (*Oenocarpus bataua* Mart.): A Palm from the Amazon. *Int J Plant Sci* 31(6):1-7. <https://doi.org/10.9734/IJPSS/2019/v31i630228>
- [109] Agblevor FA, Besler S (1996) Inorganic compounds in biomass feedstocks. 1. Effect on the quality of fast pyrolysis oils. *Energy Fuels* 10(2):293-298. <https://doi.org/10.1021/ef950202u>
- [110] Wang S, Dai G, Yang H, Luo Z (2017) Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. *Prog Energy Combust Sci* 62:33-86. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>
- [111] Patwardhan PR, Satrio JA, Brown RC, Shanks BH (2010) Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresour. Technol* 101(12):4646-4655. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.112>
- [112] Collard FX, Blin J, Bensakhria A, Valette J (2012) Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents. *J Anal Appl Pyrolysis* 95:213-226. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.009>
- [113] Collard FX, Bensakhria A, Drobek M, Volle G, Blin J (2015) Influence of impregnated iron and nickel on the pyrolysis of cellulose. *Biomass Bioenergy* 80:52-62. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.04.032>
- [119] Shao J, Yan R, Chen H, Yang H, Lee DH (2010) Catalytic effect of metal oxides on pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Process Technol* 91(9):1113-1118. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.03.023>
- [120] Cao Z, Niu J, Gu Y, Zhang R, Liu Y, Luo L (2020) Catalytic pyrolysis of rice straw: Screening of various metal salts, metal basic oxide, acidic metal oxide and zeolite catalyst on products yield and characterization. *J Clean Prod* 269:122079. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122079>
- [121] Biswas B, Singh R, Krishna BB, Kumar J, Bhaskar T (2017) Pyrolysis of azolla, sargassum tenerrimum and water hyacinth for production of bio-oil. *Bioresour Technol* 242:139-145. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.044>

3.2 ARTIGO A SER SUBMETIDO: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE BIOMASSA RESIDUAL DE FRUTOS AMAZÔNICOS

ARTIGO FORMATADO DE ACORDO COM AS NORMAS DA NBR 6022

(ABNT, 2003)

Edina Ruth Mendes Leal Mafra¹; Paulo Fernando Trugilho³; Marcelo Mendes Pedroza⁴; Tiago Marcolino de Souza¹; Lina Bufalino²

Edina Ruth Mendes Leal Mafra

edina.mafra@ueap.edu.br

¹ State University of Amapá - UEAP, Campus Macapá, Macapá, Amapá, Brazil

² Federal Rural University of Amazonia - UFRA, Campus Belém, Belém, Pará, Brazil

³ Federal University of Lavras - UFLA

⁴ Federal Institute of Education, Science and Technology of Tocantins, Campus Palmas, Palmas, Tocantins, Brazil

ORCID:

Edina Ruth Mendes Leal Mafra: <https://orcid.org/0000-0002-4234-3461>

Tiago Marcolino de Souza: <https://orcid.org/0000-0002-4568-7884>

Lina Bufalino: <https://orcid.org/0000-0002-7688-3140>

Paulo Fernando Trugilho: <https://orcid.org/0000-0002-6230-5462>

Marcelo Mendes Pedroza: <https://orcid.org/0000-0001-8886-0053>

Resumo

O murumuru e o patauí são espécies oleaginosas amazônicas e possuem grande potencial para geração de produtos de alto valor econômico. No entanto, ainda é incipiente o aproveitamento das sementes *in natura* para a produção de carvão ativado. Assim, este trabalho teve o objetivo de avaliar a qualidade carvões ativados com vapor d'água a 700 e 800°C produzidos a partir dessas sementes, bem como seu potencial na adsorção de azul de metileno. O rendimento foi > 20% para os quatro carvões produzidos. O aumento da temperatura de ativação promoveu aumento na porosidade dos carvões ativados apresentando assim área superficial específica de 345,037 e 480,118 m² g⁻¹ a 700 e 800°C, superior aos produzidos a partir do patauí com 293,473 e 454,022 m² g⁻¹ a 700 e 800°C, para as duas temperaturas de ativação. Os carvões foram classificados como microporosos ($D_p \approx 22 \text{ \AA}$), com $pH_{pcz} > 6$ e podem ser utilizados como adsorventes eficientes de espécies químicas de carga positiva, caso a solução tenha $pH > pH_{PCZ}$. Com relação aos grupos funcionais de superfície, todos os carvões apresentaram grupos funcionais hidrofílicos (C-O) e hidrofóbicos (C=C e C-H). A quantidade máxima de remoção de azul de metileno alcançada por todos os carvões ativados foi de aproximadamente 13 mg g⁻¹ e eficiência superior a 86%.

Palavras-chave: ativação física, ativação com vapor d'água, adsorvente, azul de metileno, biomassas lignocelulósicas.

Abstract

Murumuru and patauí are Amazonian oleaginous species and have great potential for generating products of high economic value. However, the use of *in natura* seeds for the production of activated carbon is still incipient. Thus, this work aimed to evaluate the quality of activated carbons with water vapor at 700 and 800°C produced from these seeds, as well as their potential in the adsorption of methylene blue. The yield was > 20% for the four coals produced. The increase in the activation temperature promoted an

increase in the porosity of the activated carbons, thus presenting a specific surface area of 345,037 and 480,118 m² g⁻¹ at 700 and 800°C, higher than those produced from patauá with 293,473 and 454,022 m² g⁻¹ at 700 and 800°C, for the two activation temperatures. The carbons were classified as microporous ($D_p \approx 22 \text{ \AA}$), with $pH_{PCZ} > 6$ and can be used as efficient adsorbents of chemical species with a positive charge, if the solution has $pH > pH_{PCZ}$. Regarding surface functional groups, all carbons had hydrophilic (C-O) and hydrophobic (C=C and C-H) functional groups. The maximum amount of methylene blue removal achieved by all activated carbons was approximately 13 mg g⁻¹ and efficiency greater than 86%.

Keywords: physical activation, water vapor activation, adsorbent, methylene blue, lignocellulosic biomass.

1 Introdução

Para a produção de água potável são utilizadas diversas tecnologias de tratamento visando a remoção de contaminantes presentes na água e, dentre elas, merecem destaque os processos de adsorção utilizando carvão ativado como adsorventes (BANSAL; GOYAL, 2005; MARSH; REINOSO, 2006; AHMAD, 2012).

Esses carvões podem ser descritos como materiais carbonosos de elevada porosidade, área superficial, estabilidade físico-química, capacidade de adsorção, resistência mecânica e elevado grau de reatividade da superfície (YAHYA *et al.*, 2015). Podem ser produzidos a partir de diversos tipos de precursores sólidos carbonáceos naturais e sintetizados via processos de ativação física ou química (GIRGIS *et al.*, 2002).

Quando se trata do carvão ativado fisicamente com vapor d'água, a produção ocorre em duas etapas: carbonização, seguida de ativação. A carbonização é um processo em que a biomassa lignocelulósica passa por um tratamento térmico (pirólise) com o objetivo de enriquecer o conteúdo de carbono no precursor. Neste processo, a umidade e os materiais voláteis de baixo peso molecular são liberados primeiro, seguidos pelos aromáticos e, finalmente, o gás hidrogênio. O produto resultante é um carvão de baixa porosidade, em que os poros iniciais estão preenchidos com alcatrão e requerem ativação para sua abertura e desenvolvimento (GONZÁLEZ; PLIEGO-CUERVO, 2013; GONZÁLEZ-GARCÍA *et al.*, 2013; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; LUA, 2006).

Na etapa de ativação física, esse carvão é submetido a uma gaseificação parcial e controlada em elevada temperatura, acima de 700°C, em uma atmosfera de ativação com um agente altamente oxidante, o vapor d'água (MARSH, 2006). O mecanismo global envolve uma fase inicial de adsorção/dissociação de água nos sítios ativos da superfície do carvão, seguido pela geração de CO e H₂ (SALVADOR *et al.*, 2007).

O tipo de matéria-prima ou precursor desempenha um papel de suma importância, por influenciar nas características do carvão ativado resultante (MA *et al.*, 2015; LIU *et*

al., 2015; JAIN *et al.*, 2015; GHAEDI *et al.*, 2015; ANGIN *et al.*, 2014; SENTHILKUMAAR *et al.*, 2006). Neste contexto, as biomassas lignocelulósicas são uma opção interessante devido às suas características físico-químicas, com alto teor de carbono, material volátil e baixo teor de compostos inorgânicos, que atrelado ao uso de condições de processo adequadas as torna altamente atrativas para a produção de CA quando comparadas ao carvão mineral, apesar do menor rendimento da sua produção (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

O *Astrocaryum murumuru* (murumuru) e a *Oenocarpus bataua* Mart. (patauá) são espécies oleaginosas amazônicas e oriundas de palmeiras nativas da região. Fazem parte das paisagens e da cultura amazônica e possuem grande potencial para a geração de produtos de valor econômico, medicinais, cosméticos, nutracêuticos e na geração de energia (HIDALGO *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2019; IBIAPINA *et al.*, 2021; NAVARRO-VALDEZ, 2020; COTOS *et al.*, 2020; PEREIRA *et al.*, 2020; JARAMILLO-VIVANCO *et al.*, 2021). Porém, apesar dos diversos potenciais desses frutos retratados na literatura, ainda é incipiente o aproveitamento das sementes para a produção de carvão ativado. A literatura reporta apenas um trabalho de produção de carvão ativado com cloreto de zinco (ZnCl) a partir do endocarpo da semente do murumuru (COSTA *et al.*, 2021) e nenhum com a semente do patauá.

A conversão dessas sementes em carvão ativado mostra-se interessante, pois proporcionará o aproveitamento integral desses frutos amazônicos, agregando mais valor à exploração das matérias-primas locais e contribuindo para a preservação da biodiversidade amazônica. Entretanto, é necessário o estudo de processos que tornem a produção do carvão ativado proveniente dessas sementes viável, do ponto de vista técnico e econômico, podendo desta forma concorrer com os carvões ativados comerciais tradicionais.

Assim, este trabalho teve o objetivo de avaliar a qualidade de carvões ativados fisicamente, em diferentes temperaturas, produzidos a partir dessas sementes, bem como seu potencial na adsorção de corante catiônico sob diferentes granulometrias.

2 Materiais e Métodos

O presente trabalho foi executado de acordo com as etapas descritas no diagrama esquemático da **Figura 1**.

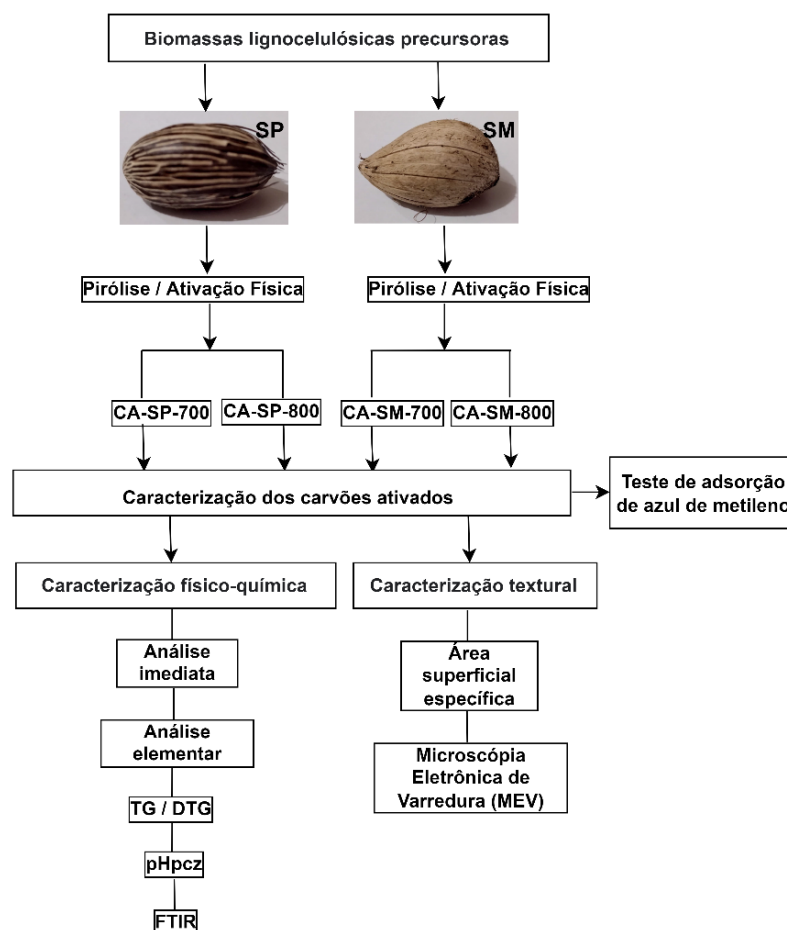


Figura 1 - Diagrama esquemático do processo de obtenção de carvões ativados e sua caracterização

2.1 Obtenção das biomassas precursoras

As sementes do patauá (**SP**) foram obtidas a partir do despulpamento do fruto para obtenção do licor, realizado por comunidades ribeirinhas no município de Anajás, Pará, Brasil, enquanto as sementes do murumuru (**SM**) foram coletadas diretamente do solo, sem o mesocarpo, em uma floresta de várzea, localizada no município de Afuá, estado do Pará, Brasil. Todas as biomassas foram previamente lavadas com água corrente e em seguida com água destilada, e secas ao ar livre por 72h, com o objetivo de conservar as amostras e evitar a proliferação de fungos até a conclusão dos experimentos.

2.2 Conversão termoquímica das biomassas em carvões ativados fisicamente

Para o processo de pirólise, as sementes foram trituradas em moinho de facas por 10 min a 1000 rpm, e depois foram peneiradas para selecionar as frações com tamanho entre 4,75 e 2 mm, usando peneiras de 4 e 10 mesh, que se trata do intervalo granulométrico em que foi encontrado o maior percentual do material triturado.

O processo ocorreu em batelada, pirólise seguida de ativação física com vapor d'água, onde foram utilizadas 3 rampas de aquecimento com o objetivo de realizar as

seguintes etapas em sequência: secagem, pirólise e ativação física, em um mesmo processo termoquímico. Vapor d'água autoclavada a 130 °C foi introduzido no sistema, sendo utilizado como gás de arraste e agente oxidante (PAZ *et al.*, 2021).

O processo de conversão termoquímica foi realizado em triplicata para cada biomassa precursora estudada e o reator foi ajustado para a seguinte programação:

- 1º) 150 °C (etapa de secagem), taxa de aquecimento de 30 °C/min⁻¹ e tempo de detenção de 30 min;
- 2º) 500 °C (etapa de pirólise), taxa de aquecimento de 30 °C/min⁻¹ e tempo de detenção de 30 min;
- 3º) 700 e 800 °C (etapa de ativação), taxa de aquecimento de 30 °C/min⁻¹ e tempo de detenção de 30 min, para cada patamar de temperatura.

O reator utilizado no processo é composto por tubo de quartzo e encontra-se localizado no LARSEN (Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética), no IFTO (Instituto Federal do Tocantins), Campus Palmas, município de Palmas, Estado do Tocantins, Brasil (**Figura 2**).

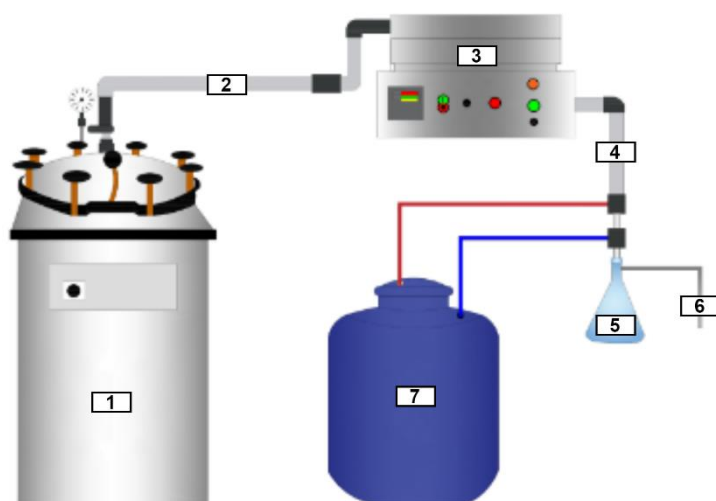


Figura 2 - Reator de pirólise utilizado no estudo: 1-autoclave; 2- linha de alimentação de vapor d'água; 3- reator split; 4- sistema de condensação de gás não condensável; 5-bio-óleo e coletor de frações aquosas; 6- saída de gás não condensável; 7- tanque de água para sistema de condensação

Após o processo termoquímico e o resfriamento do reator, os carvões ativados fisicamente foram retirados do interior do reator e pesados. Os rendimentos dos carvões ativados fisicamente (R_{CAF}) foram calculados usando a **Equação 1**, onde M_{CAF} é a massa de carvão ativado fisicamente (g) e M_{Biom} é a massa das biomassas precursoras usadas no processo (g).

$$R_{CAF} = \left(\frac{M_{CAF}}{M_{Biom}} \right) \times 100$$

Equação 1

2.3 Caracterização dos carvões ativados

Os carvões ativados foram lavados com água destilada e secos em estufa a 100 ± 10 °C por 24h antes de serem caracterizados.

A análise térmica (TG/DTG) foi realizada em um analisador térmico Shimadzu modelo DTG-60H, em atmosfera inerte de N₂, com vazão de 50 mL min⁻¹, partindo da temperatura ambiente (~ 25 °C) até 946 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (Protásio *et al.*, 2021).

A análise elementar para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos carvões ativados foi realizada em triplicata, pelo método de ignição em um analisador elementar Perkin-Elmer CHN 2400 series II, segundo metodologia ASTM D5291-96, em base seca.

A análise morfológica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Assim, fragmentos da amostra foram montados em fitas de carbono e visualizadas com um microscópio eletrônico de varredura modelo HITACHI - TM3030PLUS, pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Fármacos do Departamento de Ciências Biológicas e da Saúde, da Universidade Federal do Amapá - UNIFAP, em uma voltagem acelerada de 20 kV.

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}), que pode ser definido como o pH em que a superfície do carvão ativado possui carga neutra, ou seja, quando existem quantidades iguais de cargas positivas e negativas (SPOSITO, 2008; BAKATULA *et al.*, 2018), foi determinado segundo o método da titulação de sal, adaptado de Mahmood *et al.* (2011), em que as amostras de carvão ativado (0,05 g) foram misturadas com solução de NaCl 1×10^{-1} M (50 mL) e o pH da suspensão foi ajustado com solução de NaOH 5×10^{-1} M ou HCl 5×10^{-1} M, utilizado um medidor de pH, da marca Orion, modelo 710A, para valores de pH inicial de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Os frascos foram mantidos sob agitação constante por 24h, e após a sedimentação, o pH final de cada suspensão foi determinado. Os valores de Δ pH (diferença entre o pH final e inicial) foram plotados em relação aos valores de pH iniciais. O pH inicial no qual o Δ pH é igual a zero foi considerado o pH_{PCZ}.

A análise química estrutural dos carvões ativados foi realizada por espectros de FTIR obtidos de um espectrofotômetro Varian (modelo 640-IR), na faixa de 400-4000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras, usando o pó das amostras de tamanho igual a 0,25 mm, diluídos em pastilhas de KBr na seguinte proporção (0,5 mg: 150 mg; amostra: KBr) (SANTOS *et al.*, 2020).

A área superficial específica (somatório da área externa e da área de microporos), volume total de poros e diâmetro médio dos poros dos carvões ativados foram obtidos por experimentos de adsorção/dessorção de N₂ a -195,75 °C, na faixa de pressão relativa (P/P₀) de 0,06 a 0,98. A desgaseificação das amostras de carvão ativado foi realizada sob vácuo a 150 °C por 48h (WALTON; SNURR, 2007; COSTA *et al.*, 2021). Os experimentos foram realizados usando um instrumento de adsorção automática da Quantachrome, Modelo NOVA 2200, localizado no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), em Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. O software NOVA Enhanced Data Reduction, versão 2.13, foi utilizado para calcular a área superficial específica através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) aplicado aos dados de adsorção gerados na região de baixa pressão (P/P₀ < 0,029) e o volume e distribuição dos poros foram calculados a partir da isoterma de adsorção de N₂ pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

2.4 Testes de adsorção dos carvões ativados obtidos com azul de metileno em solução

Os carvões ativados obtidos foram testados na remoção de azul de metileno em meio aquoso em diversas condições (massa de carvão ativado, concentração do corante, pH da solução, tempo de adsorção, diâmetro das partículas do carvão ativado) e, para isso, foi selecionado o corante catiônico azul de metileno (AM), fórmula química C₁₆H₁₈ClN₃S, massa molar 319,85 g mol⁻¹. Em todos os ensaios, foi utilizado o volume padrão de 30 mL de solução de AM e, após o teste de adsorção, as amostras foram filtradas e a absorbância do filtrado foi determinada no espectrofotômetro Bel UV-M51 UV-Visível, comprimento de onda de 660 nm. Para a determinação da concentração de azul de metileno das soluções após processo de adsorção, foi construída uma curva de calibração (absorbância em função da concentração) preparada a partir de diferentes padrões do corante nas concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mg L⁻¹.

Com o objetivo de analisar o efeito do tamanho das partículas do carvão ativado no processo de adsorção foram selecionados 3 tamanhos de partículas, 0,60 mm; 1,00 mm e 1,18 mm, usando peneiras de 30 mesh, 18 mesh e 16 mesh.

A **capacidade de adsorção q (mg g⁻¹)**, que é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente foi calculada utilizando a **Equação 2**, em que Co (mg L⁻¹) e Ce_q (mg L⁻¹) representam as concentrações inicial e no equilíbrio de AM, respectivamente, V (L) é o volume de adsorbato e m (g) a massa do material adsorvente.

$$q = \frac{(C_o - C_{eq})V}{m} \quad \text{Equação 2}$$

A eficiência de remoção do AM pelos carvões ativados foi calculada usando a **Equação 3**, em que C_o (mg L^{-1}) e C_{eq} (mg L^{-1}) representam as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente.

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \frac{(C_o - C_{eq})}{C_o} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

2.5 Análises estatísticas

As médias dos rendimentos de carvão ativado obtidos ao final da pirólise com ativação a 700 e 800°C foram submetidas ao teste t de Student a 5% de significância utilizando o software Origin Pro 2018, versão 9.5.1, com o objetivo de verificar a influência do aumento da temperatura nesta variável

Nos testes de adsorção dos carvões ativados produzidos, foi verificado o efeito de cinco fatores (massa de carvão ativado, concentração do corante, pH da solução, tempo de adsorção, diâmetro das partículas do carvão ativado) no processo de adsorção do azul de metileno. Para isso, foi aplicado um planejamento experimental usando a Matriz Plackett-Burman (PB), com 12 ensaios e 03 repetições no ponto central, totalizando 15 experimentos. Os níveis dos fatores estudados estão apresentados na **Tabela 1** e o planejamento experimental na **Tabela 2**. Foram consideradas como respostas nesse planejamento experimental a **eficiência de remoção (%)** e a **razão de adsorção q (mg/g)**. O software Protimiza Experimental Design foi utilizado para a construção da matriz experimental e análise dos resultados (PLACKETT; BURMAN, 1946; RODRIGUES; IEMMA, 2005).

Tabela 1 – Níveis dos fatores empregados no planejamento experimental dos testes de adsorção

Fatores	Níveis		
	(-1)	(0)	(+1)
Massa de carvão (g) (X_1)	0,2	0,4	0,6
Concentração do azul de metileno (mg L^{-1}) (X_2)	20	60	100
pH da solução (X_3)	5	7	9
Tempo de adsorção (min) (X_4)	10	20	30
Diâmetro das partículas do carvão ativado (mm) (X_5)	0,6	1,00	1,18

Tabela 2 - Ordem dos experimentos empregados no planejamento PB (teste de azul de metileno)

Ordem dos experimentos	Variáveis				
	(X ₁)	(X ₂)	(X ₃)	(X ₄)	(X ₅)
1	0,6	20	9	10	0,6
2	0,6	100	5	30	0,6
3	0,2	100	9	10	1,18
4	0,6	20	9	30	0,6
5	0,6	100	5	30	1,18
6	0,6	100	9	10	1,18
7	0,2	100	9	30	0,6
8	0,2	20	9	30	1,18
9	0,2	20	5	30	1,18
10	0,6	20	5	10	1,18
11	0,2	100	5	10	0,6
12	0,2	20	5	10	0,6
13	0,4	60	7	20	1,00
14	0,4	60	7	20	1,00
15	0,4	60	7	20	1,00

3 Resultados e Discussões

3.1 Rendimentos de carvão ativado com vapor d'água a 700 e 800°C

Conforme demonstrado pelo teste t de Student, para a semente de patauá (**SP**), o aumento da temperatura de ativação de 700 para 800°C, não promove diferenças significativas no rendimento de carvão ativado, porém, para a semente do murumuru (**SM**), foi observada uma redução significativa nos rendimentos obtidos, com o aumento da temperatura, de 23,47% para 19,90% (**Tabela 3**).

A semente do murumuru possui teores de material volátil e extrativos totais ($\approx 77\%$ e $\approx 31,4\%$) superiores à semente do patauá ($\approx 69,5\%$ e $\approx 18,7\%$), o que provoca um processo mais intenso de desvolatilização da matéria e de reação entre o carvão e o vapor d'água na etapa de ativação do carvão pirolítico da semente do murumuru (MAFRA *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2008).

Ao analisar o perfil de decomposição térmica da semente do murumuru por TG/DTG, fica evidenciada a decomposição de compostos orgânicos de alto peso molecular entre 572 e 600 °C, que podem ser, por exemplo, da classe dos taninos e flavonoides, que compõem os extrativos da biomassa lignocelulósica e que, portanto, serão decompostos na etapa de ativação para formação do carvão ativado (MAFRA *et al.*, 2022; MENDES PEDROZA *et al.*, 2022).

O uso de temperatura de ativação mais alta se mostra mais interessante por gerar carvão ativado com maior microporosidade e, conseqüentemente, maior área superficial específica, além de caráter mais básico (IOANNIDOU E ZABANIOTOU, 2007; NOR *et al.*, 2013). Entretanto, um reator de pirólise operando a uma temperatura mais baixa, representa maior economia de energia no processo de produção (PAZ *et al.*, 2021).

Tabela 3 - Rendimentos de carvão ativado obtidos ao final da pirólise das biomassas SM e SP

Carvões ativados obtidos	Rendimentos (%)	Análise estatística (Test t de Student)				Stat t
		p-valor uni-caudal	p-valor bi-caudal	t _{crítico} uni-caudal	t _{crítico} bi-caudal	
CA-SP-700	26,69±1,09**	0,14425	0,28850	2,13184	2,77644	1,22285
CA-SP-800	25,27±1,68**					
CA-SM-700	23,47±0,35*	0,00004	0,00008	2,13185	2,77644	16,33079
CA-SM-800	19,90±0,14*					

CA-SP-700: carvão ativado da semente do pataú, ativado fisicamente a 700 °C; CA-SP-800: carvão ativado da semente do pataú, ativado fisicamente a 800 °C; CA-SM-700: carvão ativado da semente do murumuru, ativado fisicamente a 700 °C; CA-SM-800: carvão ativado da semente do murumuru, ativado fisicamente a 800 °C.

*As médias são estatisticamente diferentes ao nível de 5% de significância pelo test t de Student (p-valor < 0,05)

** As médias não são estatisticamente diferentes ao nível de 5% de significância pelo test t de Student (p-valor > 0,05)

3.2 Análise elementar (C e H) dos carvões ativados

Comparando os resultados da análise elementar das biomassas precursoras (SP e SM) com os dos carvões ativados produzidos a partir delas (CA-SP-700 e CA-SP-800), **Tabela 4**, pode-se visualizar o efeito da pirólise (carbonização) e ativação. Nota-se o aumento da razão C/H entre as biomassas e os carvões ativados a 700 °C, que se deve ao enriquecimento de C (carbono) e redução do teor de H (hidrogênio) pela devolatilização de materiais voláteis da biomassa, inicialmente rica em oxigênio e hidrogênio. Esta mudança se dá pela degradação dos principais constituintes da biomassa, celulose, hemiceluloses e lignina. (RAMOS *et al.*, 2009).

Entretanto, na ativação física com vapor d'água é observada uma redução da razão C/H quando a temperatura de ativação é elevada de 700 para 800 °C, que se deve a gaseificação parcial do carbono fixo e formação de CO (monóxido de carbono), conforme demonstrado pela reação global abaixo (SALVADOR *et al.*, 2007):

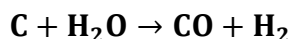


Tabela 4 - Análise elementar dos carvões ativados obtidos

Carvões ativados	C (%)*	H (%)*	C/H
CA-SP-700	81,36±0,44	2,00±0,11	40,68
CA-SP-800	58,46±0,30	2,15±0,12	27,19
CA-SM-700	71,39±0,27	2,04±0,24	34,99
CA-SM-800	58,63±0,18	2,14±0,33	27,39
SP (Mafra et al, 2022)	51,9±0,09	7,5±0,10	7,44
SM (Mafra et al, 2022)	45±0,25	6±0,15	6,88

*Base seca

CA-SP-700: carvão ativado da semente do pataú, ativado fisicamente a 700 °C; CA-SP-800: carvão ativado da semente do pataú, ativado fisicamente a 800 °C; CA-SM-700: carvão ativado da semente do murumuru, ativado fisicamente a 700 °C; CA-SM-800: carvão ativado da semente do murumuru, ativado fisicamente a 800 °C; SP: semente do pataú; SM: semente do murumuru.

3.3 Análise termogravimétrica (TG/ DTG) dos carvões ativados

As análises termogravimétricas dos carvões ativados apontam comportamentos semelhantes no processo de degradação térmica até 950 °C, onde se observa um pico de degradação máxima próximo a 700 °C e massa residual de aproximadamente 70% em todos (**Figura 3 e 4**). Entretanto, é importante observar que os carvões CA-SM-700 e CA-SP-700 apresentaram maior perda de massa entre 350 e 950 °C, que os carvões produzidos a 800 °C, o que demonstra que os carvões ativados em temperaturas mais elevadas tendem a ser mais estáveis termicamente, e, portanto, suportam temperaturas mais elevadas no processo de regeneração térmica com menos perda de material.

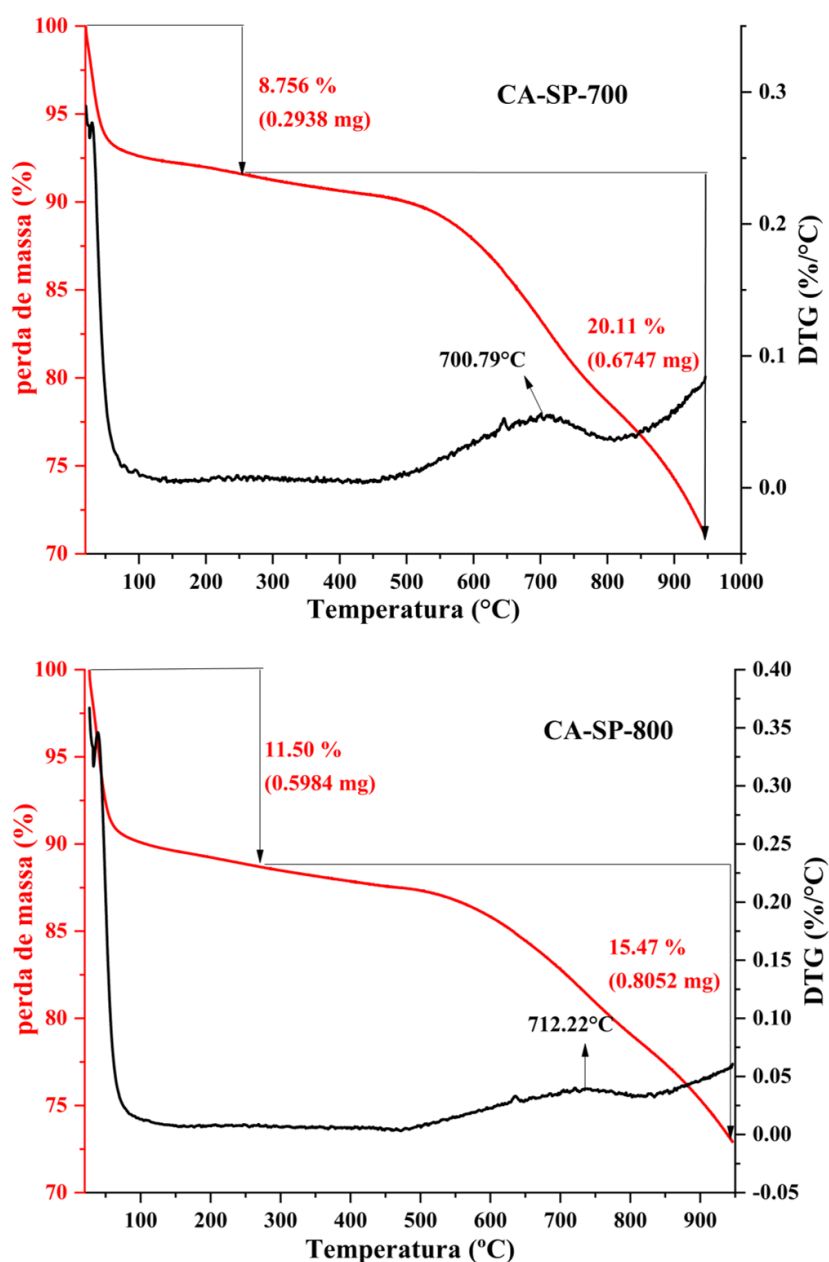


Figura 3 – Análise termogravimétrica dos carvões ativados produzidos a partir da semente do murumuru (CA-SP-700 °C e CA-SP-800 °C)

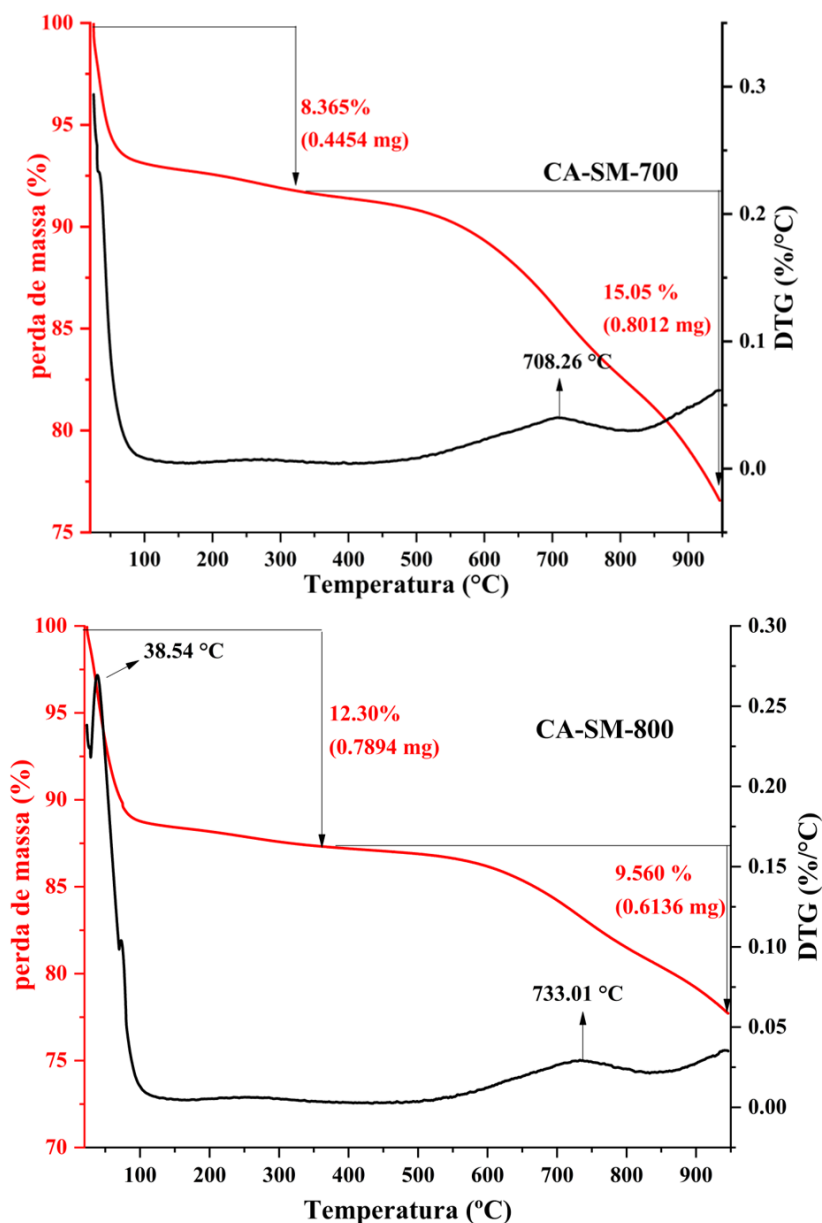


Figura 4 – Análise termogravimétrica dos carvões ativados produzidos a partir da semente do pataú (CA-SM-700 °C e CA-SM-800 °C)

3.4 Análise morfológica dos carvões ativados fisicamente por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por meio das imagens de MEV (**Figura 5 a 8**) é possível visualizar superfícies irregulares, esburacadas e com rachaduras nos carvões, além da presença de micro cristais, que podem estar associados a substâncias inorgânicas, como óxidos de silício, presentes na biomassa precursora (Mafra *et al.*, 2022).

Os poros são formados pelo intenso processo de eliminação dos materiais voláteis e gaseificação parcial do carbono fixo e formação de CO (monóxido de carbono) (SALVADOR *et al.*, 2007; PAZ *et al.*, 2021).

Em geral, a textura do carvão ativado pode ser influenciada por muitos fatores, incluindo o material precursor, condições experimentais, tipos de ativações e tipos de agentes ativantes (OZCIMEN; ERSOY-MERICBOYU, 2010).

Segundo Cruz *et al.* (2019) as fibras do mesocarpo do patauá são formadas por poros obstruídos por compostos a base de sílica, e estas ainda puderam ser visualizadas no carvão ativado CA-SP-800.

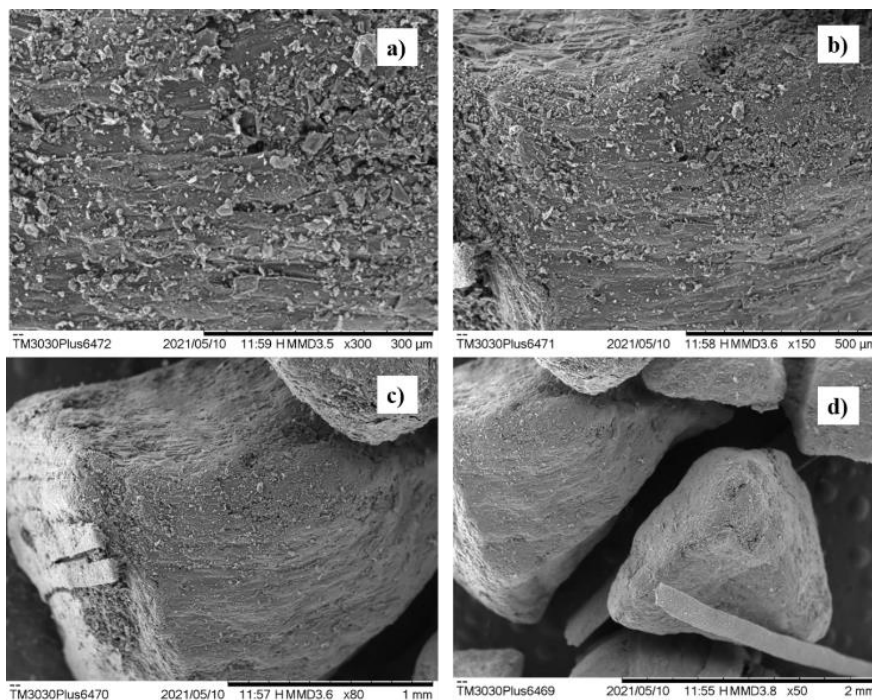


Figura 5 - Microimagens do carvão ativado CA-SP-700, com ampliações de 300X (a), 150X (b), 80X (c) e 50X (d)

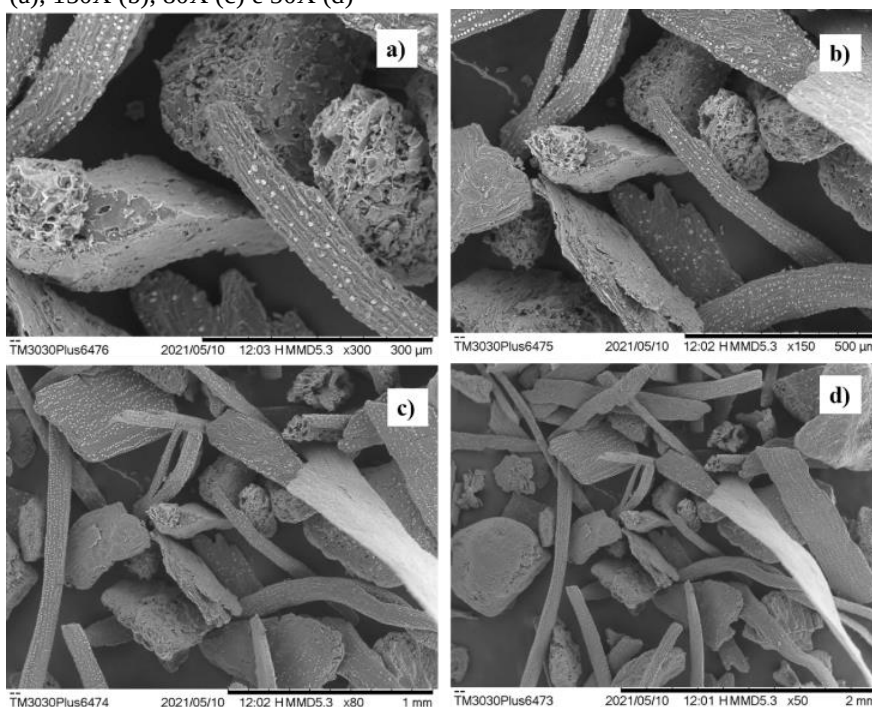


Figura 6 - Microimagens do carvão ativado CA-SP-800, com ampliações de 300X (a), 150X (b), 80X (c) e 50X (d)

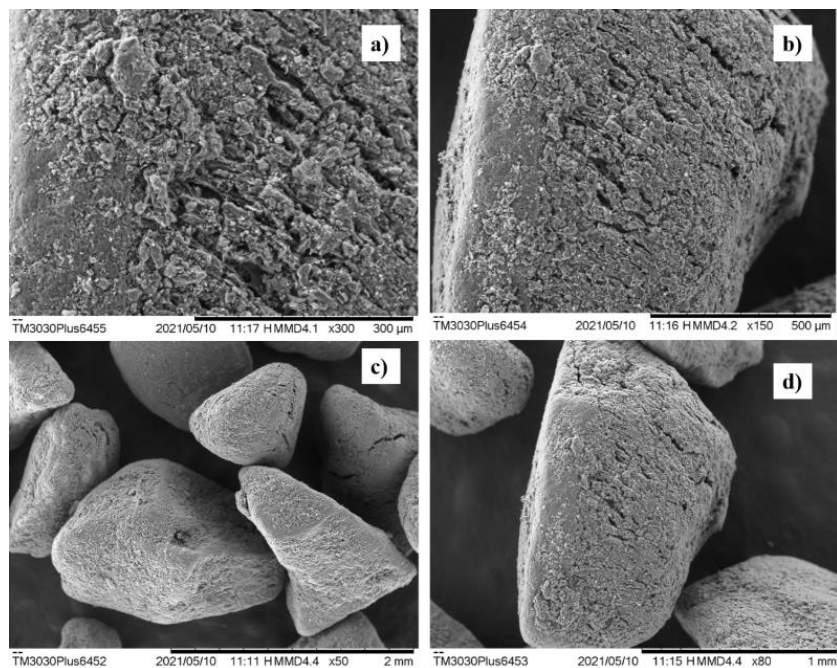


Figura 7 - Microimagens do carvão ativado CA-SM-700, com ampliações de 300X (a), 150X (b), 50X (c) e 80X (d)

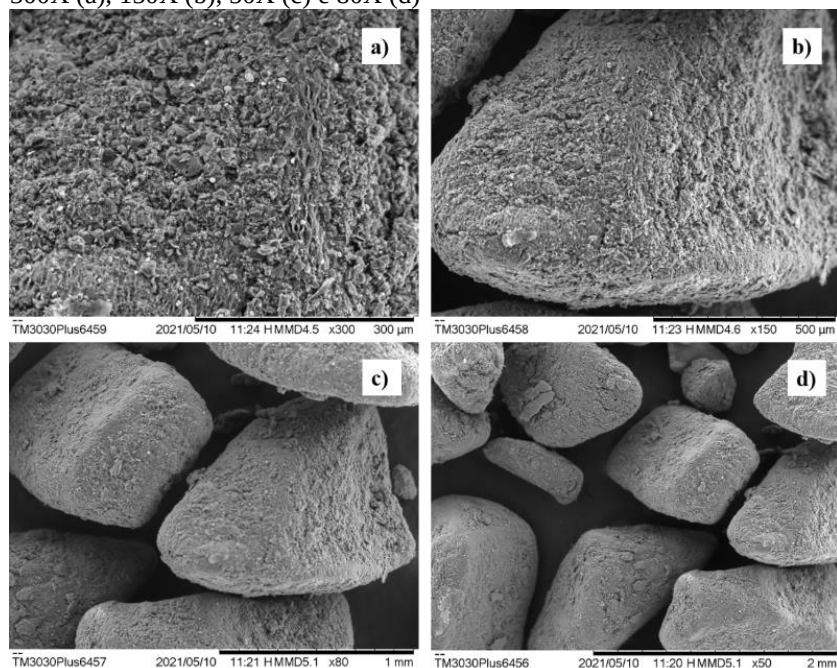


Figura 8 - Microimagens do carvão ativado CA-SM-800, com ampliações de 300X (a), 150X (b), 80X (c) e 50X (d)

3.5 Análise química estrutural por FTIR

Pelos espectros de FTIR foi possível analisar a química de superfície dos carvões ativados produzidos (**Figura 9**) e identificar a ausência dos grupos funcionais típicos de biomassas lignocelulósicas devido ao intenso processo de devolatilização ocorrido no processo de pirólise e ativação física com vapor d'água.

Portanto, foram identificados grupos funcionais típicos de processos de aromatização, como C=C e bandas fracas relativas à ligação C-H_{sp}³, o que confirma o aumento da aromaticidade dos carvões ativados (**Tabela 5**). Entretanto, no CA-SM-700, a banda relacionada a ligação C-H é totalmente ausente, o que sugere uma total carbonização da biomassa precursora. Somando-se a isso, é importante apontar que todos os carvões ativados deste trabalho, possuem tanto grupos funcionais hidrofílicos (C-O), quanto hidrofóbicos (C=C e C-H), que podem afetar a capacidade de adsorção dos mesmos, que está relacionada às características texturais (porosidade) e químicas de superfície do carbono (BOONAMNUAYVITAYA, 2005).

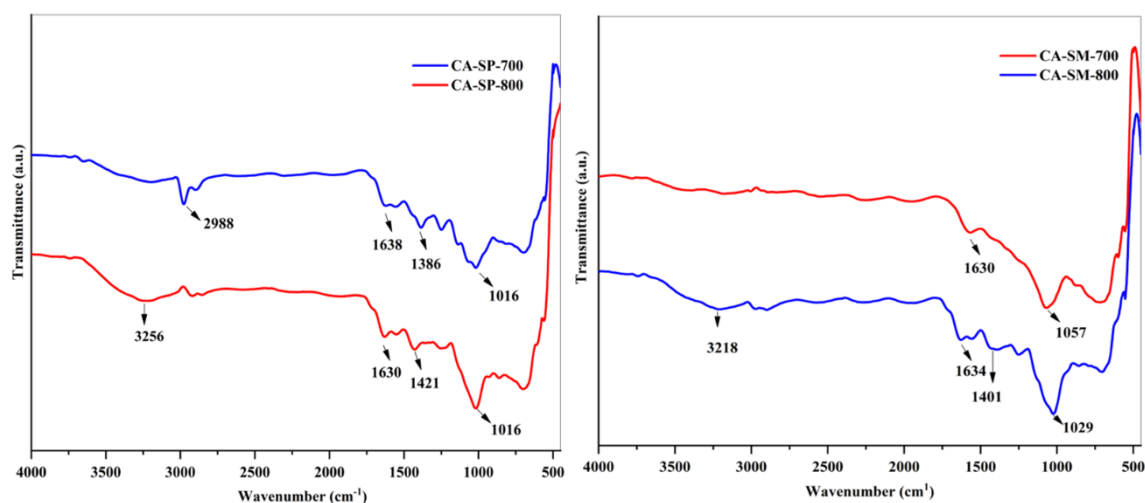


Figura 9 - Espectros de infravermelho dos carvões ativados fisicamente

Tabela 5 - Interpretação dos espectros de infravermelho dos carvões ativados fisicamente

CA-SM-700		
1630 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C=C	Grupo hidrofóbico
1057 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C-O	Grupo hidrofílico
CA-SM-800		
3218 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C-H _{sp} ³	Grupo hidrofóbico
1634 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C=C	Grupo hidrofóbico
1401 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C=C	Grupo hidrofóbico
1029 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C-O	Grupo hidrofílico
CA-SP-700		
2988 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C-H _{sp} ³	Grupo hidrofóbico
1638 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C=C	Grupo hidrofóbico
1386 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C=C	Grupo hidrofóbico
1016 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C-O	Grupo hidrofílico
CA-SP-800		
3256 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C-H _{sp} ²	Grupo hidrofóbico
1630 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C=C	Grupo hidrofóbico
1421 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C=C	Grupo hidrofóbico
1016 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C-O	Grupo hidrofílico

3.6 Propriedades texturais dos carvões ativados

De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), os tamanhos dos poros dos carvões ativados podem ser separados em três tipos:

microporos (diâmetro de poro $< 20 \text{ \AA}$), mesoporos ($20 \text{ \AA} < \text{diâmetro de poro} < 500 \text{ \AA}$), e macroporos (diâmetro de poro $> 500 \text{ \AA}$).

Conforme pode ser visualizado na **Tabela 6**, todos os carvões ativados produzidos no presente trabalho são mesoporosos, com tamanho de poros entre 21 e 22 $\text{\AA}$. Adicionalmente, a ativação a $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com vapor d'água produziu carvões ativados com maior área superficial específica que a $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e maior volume de poros.

Em temperaturas mais baixas de ativação física, ocorre a abertura de poros inacessíveis pela desvolatilização da matéria volátil (alcatrão) que se encontra obstruindo os poros primitivos oriundos da etapa de carbonização, enquanto em temperaturas mais elevadas de ativação ocorre a criação de novos poros por ativação (reação do carbono com o vapor d'água e gaseificação do carvão) e alargamento dos poros existentes, o que explica o surgimento de uma área superficial mais elevada a temperaturas mais altas (LI *et al.*, 2008; ALI, 2010).

Pode-se notar, também, que a semente de murumuru, para as duas temperaturas de ativação, deu origem a carvões ativados com área superficial um pouco superior a semente do patauí, que pode ser explicado pelo maior teor de material volátil na biomassa precursora ($\approx 77\%$), quando comparado a semente de patauí ($\approx 69,5\%$) (MAFRA *et al.*, 2022), o que intensifica o processo de devolatilização durante a pirólise e a criação de maior número de poros (WANG e WANG, 2019).

Tabela 6 - Área superficial específica (S_{BET}), volume total de poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p) dos carvões ativados fisicamente

Carvões ativados	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_p (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$D_p (\text{\AA})$	$q_{\text{max}} (\text{mg g}^{-1})$
CA-SP-700	293,473	0,162	22,106	13,28
CA-SP-800	454,022	0,249	21,966	12,91
CA-SM-700	345,037	0,186	21,596	12,91
CA-SM-800	480,118	0,268	22,371	12,90
CA Piassava fiber CO_2 (850 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$)*	475	0,207	-	34,87
CA Piassava fiber H_2O (850 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$)*	658	0,309	-	176,46

*AVELAR *et al* (2010)

Pode ser observado que as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 apresentadas na **Figura 10** são do tipo I, segundo a classificação de Brunauer (Webb; Orr, 1997), em que é observada uma elevada adsorção a baixas pressões de N_2 , evidenciando a formação de microporos, além da formação de um platô aproximadamente horizontal ao eixo P/P_0 . Entretanto, o afastamento do platô, evidente em todas as isotermas, indica a associação com mesoporosidade, pois indica a continuação da adsorção a altas pressões relativas (PATRICK, 1995; VARGAS, 2010).

O tamanho de poros no carvão ativado teria um efeito sobre a porosidade, área de superfície total que está disponível para adsorção e tamanho das moléculas que podem se difundir no carvão ativado. Assim, o desenvolvimento de uma estrutura de poros adequada é necessário se o carvão ativado produzido for usado para uma aplicação específica (Daud *et al.*, 2000).

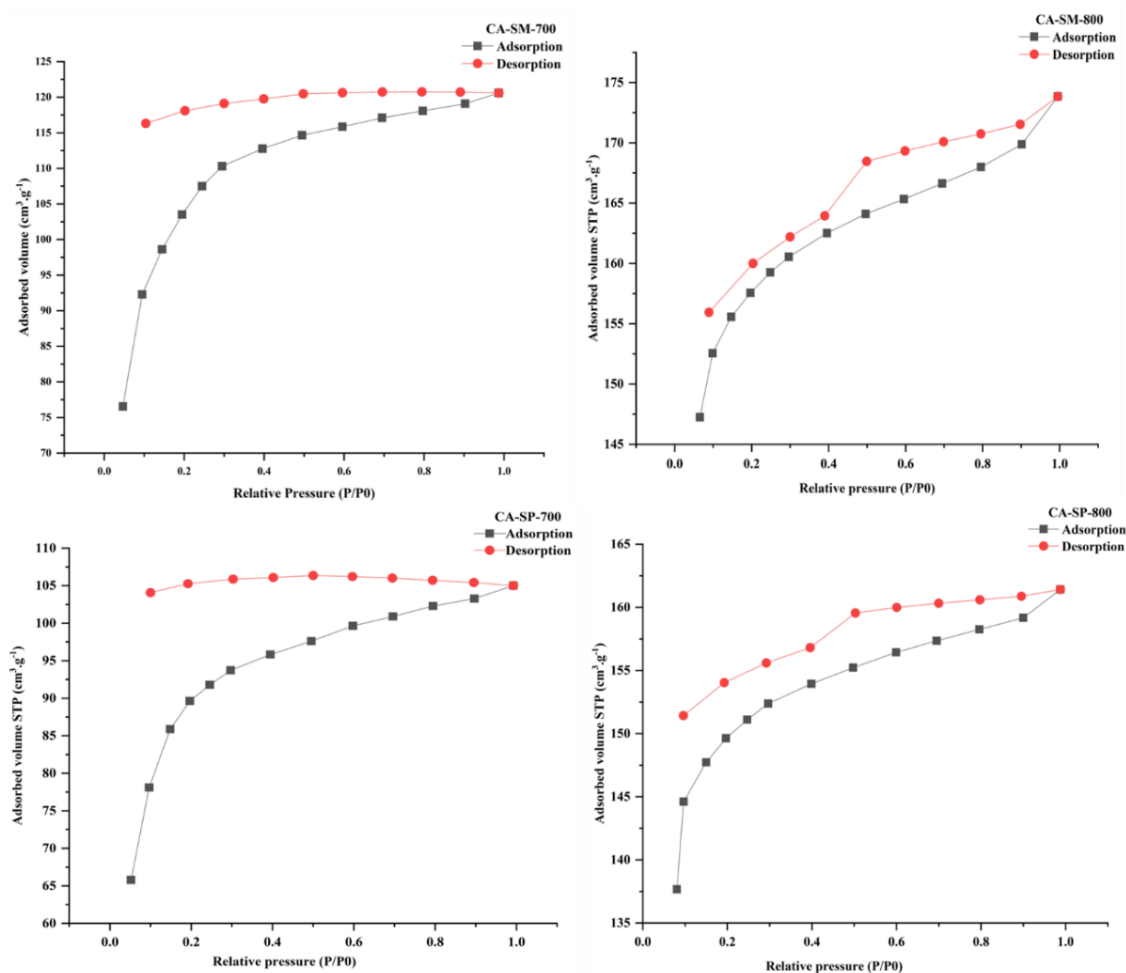


Figura 10 - Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ dos carvões ativados fisicamente

Zhang *et al.* (2014), ao estudar o efeito do aumento da temperatura de ativação com vapor d'água de 550 até 850 °C por 1h na estrutura de poros do carvão ativado produzido a partir do resíduo de bambu, também obtiveram comportamento semelhante, tendo a área superficial aumentado de 459 m² g⁻¹ para 870 m² g⁻¹.

Li *et al.* (2008), ao avaliar o efeito do aumento da temperatura de ativação com vapor d'água de 600 até 800 °C por 1h na porosidade do carvão ativado produzido a partir da casca do côco, observaram que a área superficial aumentou de 1031 m² g⁻¹ para 1120 m² g⁻¹.

3.7 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) dos carvões ativados fisicamente

As **Figuras 12 e 13** apresentam os gráficos do pH_{PCZ} dos carvões ativados produzidos por ativação física com vapor d'água a 700 e 800 °C, a partir das biomassas SP e SM, respectivamente. Nota-se que todos os carvões ativados produzidos possuem pH_{PCZ} acima de 6 e, portanto, podem ser utilizados como adsorventes eficientes na adsorção de moléculas químicas de carga positiva, caso a solução tenha pH > pH_{PCZ}, pois a superfície estará desprotonada e carregada negativamente. Já para soluções com pH < pH_{PCZ}, a superfície do carvão ativado estará protonada e carregada positivamente e, portanto, será eficiente da adsorção de espécies químicas de carga negativa devido a atração eletrostática entre a carga gerada na superfície do carvão ativado e os íons em solução (NATH *et al.*, 2021).

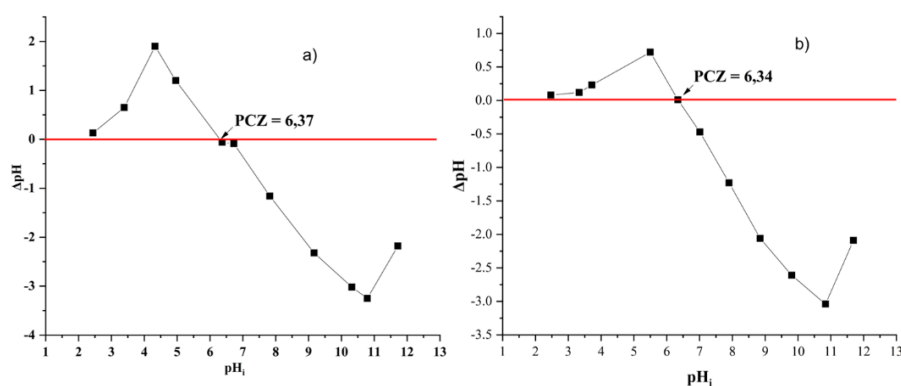


Figura 12 – pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) dos carvões ativados: a) CA-SP-700 e b) CA-SP-800

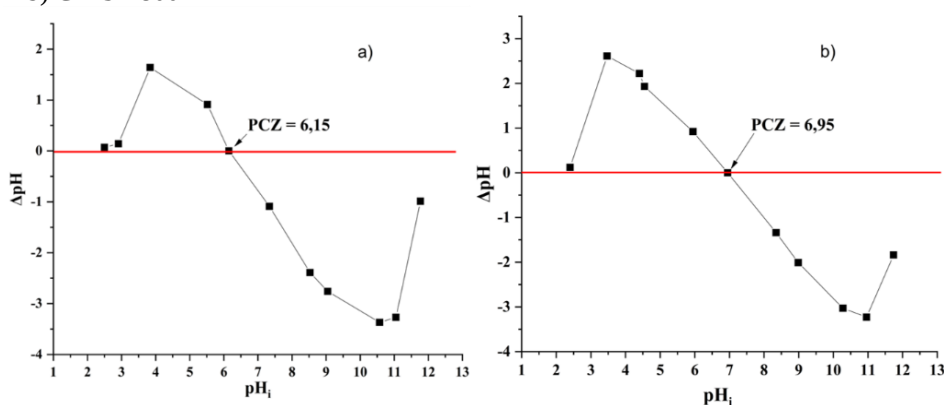


Figura 13 – pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) dos carvões ativados: a) CA-SM-700 e b) CA-SM-800

3.8 Testes de adsorção dos carvões ativados obtidos com azul de metileno em solução

Os testes de adsorção com o CA-SM-700, empregando o planejamento PB, apontam que nenhum dos cinco fatores analisados foram capazes de influenciar de forma significativa a eficiência de remoção (%) do AM durante os testes de adsorção com o CA-

SM-700, conforme demonstrado pelo p-valor $> 0,05$ (**Tabela 7**) e Diagrama de Pareto (**Figura 14**).

Entretanto, se observa que a maior eficiência de remoção de AM (90,28%) foi alcançada no experimento 4, em que foi utilizada a maior massa de carvão ativado (0,6 g), pH igual a 9 e maior de tempo de adsorção (30 min). E a menor eficiência de remoção de AM (67,08%) foi observada no experimento 12, em que foi utilizada a menor massa de carvão ativado (0,2 g), pH igual a 5 e menor tempo de adsorção (10 min) (**Tabela 8**). A capacidade de adsorção do CA-SM-700 variou de 0,78 a 12,91 mg g⁻¹.

Quando o pH da solução é maior que 6,15 (pH_{pcz}), a superfície do carvão está carregada negativamente, e, portanto, apresenta capacidade de troca catiônica, o que favoreceu a adsorção do AM devido a atração eletrostática, porém quando o pH é inferior ocorre o inverso, dificultando a remoção do AM (**Figura 13a**). Somando-se a isso, uma maior massa de adsorvente proporciona um maior número de sítios ativos disponíveis para o processo de adsorção do AM, o que ocasiona uma maior eficiência da remoção do corante.

Tabela 7 - Coeficientes de regressão para eficiência de remoção (%) do AM usando o CA-SM-700 como adsorvente

Eficiência de remoção do AM (%)				
Fatores	Efeito	Erro padrão	t calculado	p-valor
Média	83,215	1,279	65,063	0,000
Curvatura	-12,690	5,720	-2,219	0,057
Massa de carvão (g)	2,113	2,558	0,826	0,433*
Concentração do analito (mg L ⁻¹)	5,630	2,558	2,201	0,059*
pH	3,559	2,558	1,391	0,202*
Tempo de adsorção (min)	5,673	2,558	2,218	0,057*
Diâmetro do carvão (mm)	1,492	2,558	0,583	0,576*

*Não significativo ao nível de 5% de significância (p-valor $> 0,05$)

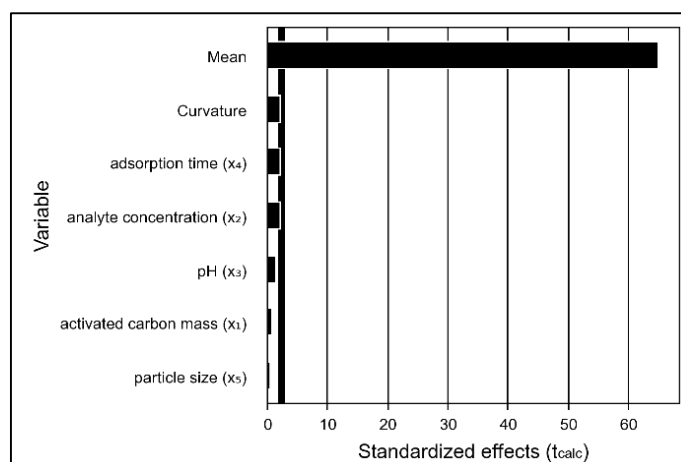


Figura 14 – Diagrama de Pareto da eficiência de remoção de AM pelo CA-SM-700

Tabela 8 - Resultados dos experimentos empregados no planejamento PB - teste de azul de metileno do CA-SM-700

Ordem dos experimentos	Massa de carvão (g)	Concentração (mg L ⁻¹)	pH	Tempo (min)	Diâmetro (mm)	Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
1	0,6	20	9	10	0,6	0,79	79,26
2	0,6	100	5	30	0,6	4,31	86,14
3	0,2	100	9	10	1,18	12,90	85,98
4	0,6	20	9	30	0,6	0,90	90,28
5	0,6	100	5	30	1,18	4,30	86,00
6	0,6	100	9	10	1,18	4,30	86,00
7	0,2	100	9	30	0,6	12,91	86,07
8	0,2	20	9	30	1,18	2,47	82,39
9	0,2	20	5	30	1,18	2,56	85,44
10	0,6	20	5	10	1,18	0,78	77,96
11	0,2	100	5	10	0,6	12,90	86,00
12	0,2	20	5	10	0,6	2,01	67,08
13	0,4	60	7	20	1,00	3,46	76,82
14	0,4	60	7	20	1,00	3,46	76,89
15	0,4	60	7	20	1,00	3,46	76,89

Os testes de adsorção com o CA-SM-800, demonstraram que a massa de carvão ativado usada é capaz de influenciar de forma significativa a eficiência de remoção do AM e proporciona um efeito positivo (+6,89), em que um aumento da massa de adsorvente aumenta a eficiência do processo de remoção do AM.

O diâmetro das partículas do carvão ativado também influencia de forma significativa a eficiência de remoção do AM, porém ocasiona um efeito negativo (-5.00), em que o aumento do diâmetro das partículas de carvão ativado tende a reduzir a eficiência do processo (**Tabela 9 e Figura 15**).

Pode-se observar também, que a eficiência máxima de remoção do AM alcançada pelo CA-SM-800 (96,30%) ocorreu no experimento 4, assim como ocorrido com o CA-SM-700 (**Tabela 10**).

A máxima eficiência de remoção de AM pelo CA-SM-800 (96,30%) se mostrou superior ao do CA-SM-700 (90,28%), que pode ser explicado pelo maior volume de poros desenvolvidos em temperaturas de ativação mais elevadas (0,268 cm³ g⁻¹).

Tabela 9 - Coeficientes de regressão para eficiência de remoção (%) do AM usando o CA-SM-800 como adsorvente

Eficiência de remoção do AM (%)				
Fatores	Efeito	Erro padrão	t calculado	p-valor
Média	84,645	1,045	81,029	0,000
Curvatura	-11,030	4,672	-2,361	0,046
Massa de carvão (g)	6,895	2,089	3,300	0,011**
Concentração do analito (mg L ⁻¹)	2,901	2,089	1,388	0,202*
pH	3,450	2,089	1,651	0,137*

Tempo de adsorção (min)	-0,838	2,089	-0,401	0,699*
Diâmetro do carvão (mm)	-5,000	2,089	-2,393	0,044**

*Não significativo ao nível de 5% de significância (p-valor > 0,05)
 **Significativo ao nível de 5% de significância (p-valor < 0,05)

Tabela 10 - Resultados dos experimentos empregados no planejamento PB - teste de azul de metileno do CA-SM-800

Ordem dos experimentos	Massa de carvão (g)	Concentração (mg L ⁻¹)	pH	Tempo (min)	Diâmetro (mm)	Razão de adsorção (mg g ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
1	0,6	20	9	10	0,6	0,89	89,34
2	0,6	100	5	30	0,6	4,33	86,53
3	0,2	100	9	10	1,18	12,90	86,00
4	0,6	20	9	30	0,6	0,96	96,30
5	0,6	100	5	30	1,18	4,30	86,05
6	0,6	100	9	10	1,18	4,30	86,00
7	0,2	100	9	30	0,6	12,90	86,00
8	0,2	20	9	30	1,18	2,24	74,58
9	0,2	20	5	30	1,18	2,28	75,90
10	0,6	20	5	10	1,18	0,84	84,34
11	0,2	100	5	10	0,6	12,90	86,00
12	0,2	20	5	10	0,6	2,36	78,71
13	0,4	60	7	20	1,00	3,57	79,42
14	0,4	60	7	20	1,00	3,52	78,11
15	0,4	60	7	20	1,00	3,59	79,85

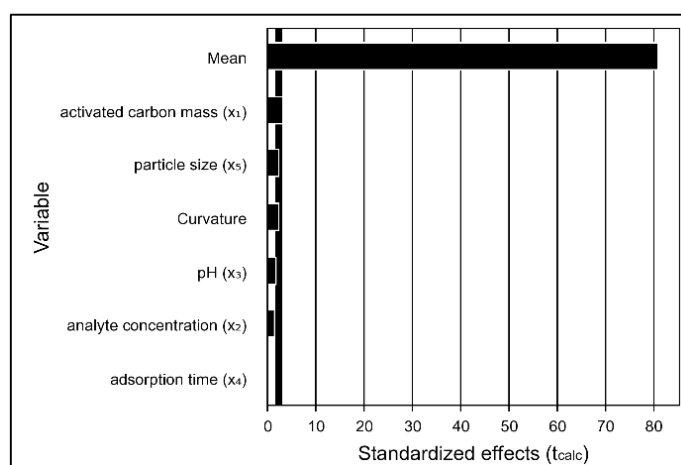


Figura 15 – Diagrama de Pareto da eficiência de remoção de AM pelo CA-SM-800

Os testes de adsorção com o CA-SP-700, empregando o planejamento PB, demonstraram que apenas a concentração da solução do AM foi capaz de influenciar de forma significativa (p-valor < 0,05) o processo de adsorção e teve um efeito positivo (+27,28), em que o aumento da concentração do AM ocasionou um aumento na eficiência de remoção do AM (**Tabela 11** e **Figura 16**).

A eficiência de remoção de AM alcançou o máximo de 88,50% e o mínimo de 43,38% (**Tabela 12**) e estes valores são inferiores aos encontrados na adsorção do AM com os carvões ativados gerados a partir das sementes do murumuru deste trabalho. Entretanto, semelhanças quanto ao pH ideal para o processo de adsorção podem ser

observadas neste carvão originado da semente do patauí, em que um pH igual a 9 proporcionou uma melhor eficiência de remoção de AM, pois acima de 6,37 (pH_{pcz}) a superfície está carregada negativamente, e em pH inferior, está carregada positivamente, não contribuindo para o processo de atração eletrostática do AM.

Tabela 11 - Coeficientes de regressão para eficiência de remoção (%) do AM usando o CA-SP-700 como adsorvente

Eficiência de remoção (%)				
Fatores	Efeito	Erro padrão	t calculado	p-valor
Média	72,781	2,852	25,521	0,000
Curvatura	7,769	12,754	0,609	0,559
Massa de carvão (g)	1,633	5,704	0,286	0,782*
Concentração do analito (mg L⁻¹)	27,267	5,704	4,780	0,001**
pH	1,424	5,704	0,250	0,809*
Tempo de adsorção (min)	-12,604	5,704	-2,210	0,058*
Diâmetro do carvão (mm)	-12,800	5,704	-2,244	0,055*

*Não significativo ao nível de 5% de significância (p-valor > 0,05)

**Significativo ao nível de 5% de significância (p-valor < 0,05)

Tabela 12 - Resultados dos experimentos empregados no planejamento PB - teste de azul de metileno do CA-SP-700

Ordem dos experimentos	Massa de carvão (g)	Concentração (mg L ⁻¹)	pH	Tempo (min)	Diâmetro (mm)	Razão de adsorção (mg.g ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
1	0,6	20	9	10	0,6	0,85	85,33
2	0,6	100	5	30	0,6	4,30	85,91
3	0,2	100	9	10	1,18	12,89	85,96
4	0,6	20	9	30	0,6	0,48	48,28
5	0,6	100	5	30	1,18	4,30	85,93
6	0,6	100	9	10	1,18	4,31	86,10
7	0,2	100	9	30	0,6	13,28	88,50
8	0,2	20	9	30	1,18	1,41	46,87
9	0,2	20	5	30	1,18	1,30	43,38
10	0,6	20	5	10	1,18	0,50	50,12
11	0,2	100	5	10	0,6	12,93	86,17
12	0,2	20	5	10	0,6	2,43	80,90
13	0,4	60	7	20	1,00	3,46	76,84
14	0,4	60	7	20	1,00	3,46	76,84
15	0,4	60	7	20	1,00	3,45	76,63

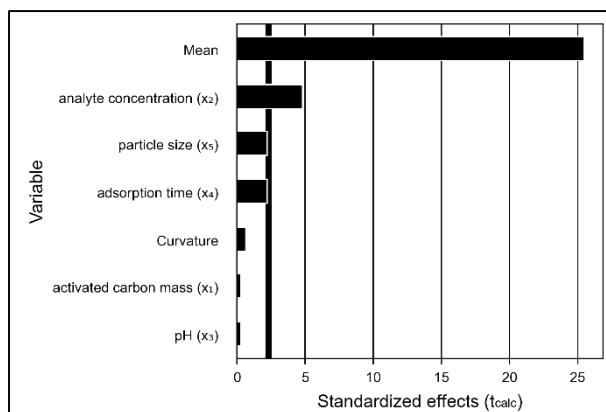


Figura 16 – Diagrama de Pareto da eficiência de remoção de AM pelo CA-SP-700

No processo de adsorção do AM com o CA-SP-800, apenas a concentração da solução de AM não apresentou efeito significativo ($p\text{-valor} > 0,05$). Os fatores, massa de carvão ativado e pH da solução, apresentaram efeito positivo (+3,4 e +2,34, respectivamente), em que o aumento da massa de adsorvente e um aumento de pH provoca um aumento na eficiência de remoção. Os fatores, tempo de adsorção e diâmetro das partículas dos carvões ativados, apresentaram efeito negativo (-1,74 e -3,09, respectivamente), em que o aumento do tempo de adsorção e do diâmetro das partículas do adsorvente não aumentaram a eficiência de remoção do AM, mas sim reduziram (**Tabela 13** e **Figura 17**).

O CA-SP-800 alcançou uma eficiência máxima de remoção de AM de 92,26% e mínima de 76,82%, bem superior ao alcançado pelo CA-SP-700 (**Tabela 14**) e pode ser devido ao seu maior volume de poros ($0,268 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) formados em uma maior temperatura de ativação física (ŞENTORUN-SHALABY *et al.*, 2006).

Assim como observado para os demais carvões ativados produzidos neste trabalho, o pH em que ocorre a remoção máxima de AM é o 9, ou seja, superior ao pH_{pcz} de 6,95.

Tabela 13 – Coeficientes de regressão para eficiência de remoção (%) do AM usando o CA-SP-800 como adsorvente

Fatores	Eficiência de remoção (%)			
	Efeito	Erro padrão	t calculado	p-valor
Média	86,136	0,374	230,574	0,000
Curvatura	-18,629	1,671	-11,151	0,000
Massa de carvão (g)	3,400	0,747	4,551	0,002**
Concentração do analito (mg L^{-1})	-0,110	0,747	-0,147	0,886*
pH	2,341	0,747	3,133	0,014**
Tempo de adsorção (min)	-1,738	0,747	-2,326	0,048**
Diâmetro do carvão (mm)	-3,085	0,747	-4,129	0,003**

*Não significativo ao nível de 5% de significância ($p\text{-valor} > 0,05$)

**Significativo ao nível de 5% de significância ($p\text{-valor} < 0,05$)

Tabela 14 - Resultados dos experimentos empregados no planejamento PB - teste de azul de metileno do CA-SP-800

Ordem dos experimentos	Massa de carvão (g)	Concentração (mg L ⁻¹)	pH	Tempo (min)	Diâmetro (mm)	Razão de adsorção (mg.g ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
1	0,6	20	9	10	0,6	0,92	92,26
2	0,6	100	5	30	0,6	4,30	86,09
3	0,2	100	9	10	1,18	12,91	86,09
4	0,6	20	9	30	0,6	0,90	90,28
5	0,6	100	5	30	1,18	4,30	86,09
6	0,6	100	9	10	1,18	4,30	86,09
7	0,2	100	9	30	0,6	12,91	86,07
8	0,2	20	9	30	1,18	2,49	83,05
9	0,2	20	5	30	1,18	2,40	80,02
10	0,6	20	5	10	1,18	0,86	86,21
11	0,2	100	5	10	0,6	12,91	86,05
12	0,2	20	5	10	0,6	2,56	85,33
13	0,4	60	7	20	1,00	3,45	76,78
14	0,4	60	7	20	1,00	3,46	76,86
15	0,4	60	7	20	1,00	3,46	76,82

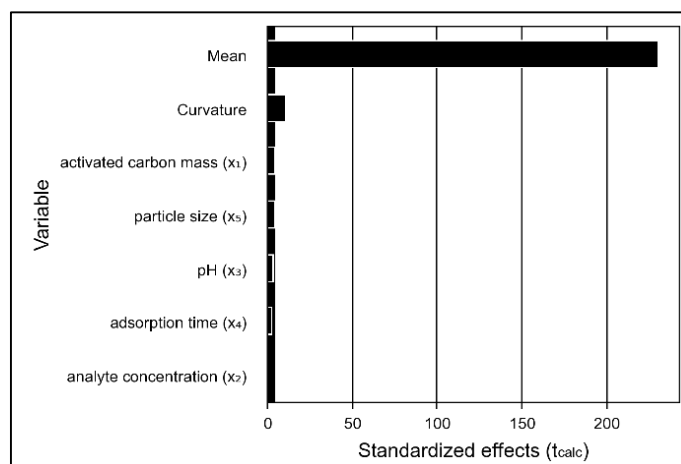


Figura 17 – Diagrama de Pareto da eficiência de remoção de AM pelo CA-SP-800

Ao observar a capacidade máxima de adsorção (q) de todos os carvões ativados produzidos no presente trabalho, percebe-se que o valor máximo alcançado foi de aproximadamente 13 mg g^{-1} . Avelar *et al* (2010) alcançou uma capacidade de adsorção de AM superior ($34,87 \text{ mg g}^{-1}$) em um carvão ativado fisicamente com CO_2 a 850°C , a partir da fibra da piassava, apesar de possuir área BET ($475 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume total de poros ($0,207 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) aproximados ao encontrado no CA-SM-800 e no CA-SP-800, o que reforça a teoria de que outras propriedades dos carvões ativados podem exercer grande influência no processo de adsorção do AM e não apenas a porosidade (SALAME; BANDOSZ, 2001). Nota-se também, neste mesmo trabalho, que a ativação física com vapor d'água foi capaz de produzir a partir da fibra da piassava, carvões ativados com

capacidade de adsorção de AM cinco vezes superior ao carvão ativado fisicamente com CO_2 , para a mesma temperatura de ativação (**Tabela 6**).

4 Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho conclui-se que as sementes do murumuru e do patauí são precursores promissores para a produção de carvão ativado com vapor d'água, sendo obtidos rendimentos acima de 20%, tanto para a ativação a 700 quanto a 800 °C. O aumento da temperatura de ativação de 700 para 800 °C ocasionou uma redução significativa no rendimento de carvão ativado quando foi utilizada a semente do murumuru como precursor.

O aumento da temperatura de ativação teve como consequência um aumento da porosidade em todos os carvões ativados produzidos, entretanto, os carvões ativados produzidos a partir do murumuru possuem área superficial específica e volume total de poros superior aos produzidos a partir do patauí, para as duas temperaturas de ativação.

Quanto ao tamanho médio dos poros, todos os carvões ativados produzidos puderam ser classificados como mesoporosos. E quanto a carga de superfície, todos os carvões ativados produzidos possuem $\text{pH}_{\text{PCZ}} > 6$, e, portanto, podem ser utilizados como adsorventes eficientes na adsorção de espécies químicas de carga positiva em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$. Com relação aos grupos funcionais de superfície, todos possuem tanto grupos funcionais hidrofílicos (C-O), quanto hidrofóbicos (C=C e C-H).

Os carvões ativados obtidos possuem superfícies irregulares, esburacadas e com rachaduras, além da presença de micro cristais, que podem estar associados a substâncias inorgânicas presentes na biomassa precursora.

Todos os carvões ativados produzidos a 800 °C apresentaram maior estabilidade térmica a temperaturas elevadas.

Quanto à capacidade de remoção do corante catiônico azul de metileno em solução, notou-se que com todos os carvões ativados produzidos, o valor máximo alcançado foi de aproximadamente 13 mg g^{-1} e eficiência superior a 88%.

Desta forma, as sementes do murumuru e do patauí são biomassas precursores potenciais para a produção de carvão ativado com vapor d'água, eficientes na remoção do corante orgânico azul de metileno em fase aquosa.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem sinceramente a disponibilidade do LARSEN - Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética), do IFTO - Instituto Federal do Tocantins e do LABTAM - Laboratório de Biotecnologia da

Amazônia, da UEAP - Universidade Estadual do Amapá, pelo preparo do carvão ativado e pela realização das análises de caracterização.

Referências

AHMAD, T.; DANISH, M.; RAFATULLAH, M.; GHAZALI, A.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; IBRAHIM, M.N.M. The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 5, p. 1464-1484, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0709-8>

ALI, I. The quest for active carbon adsorbent substitutes: inexpensive adsorbents for toxic metal ions removal from wastewater. **Separation & Purification Reviews**, v. 39, n. 3-4, p. 95-171, 2010. <https://doi.org/10.1080/15422119.2010.527802>

ANGIN, D. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions. **Bioresource technology**, v. 168, p. 259-266, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.100>

ASTM (2021) American Society for Testing Materials. **D5291-21: Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants**. ASTM International, Philadelphia

AVELAR, F.F.; BIANCHI, M.L.; GONÇALVES, M.; DA MOTA, E.G. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4639-4645, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.103>

BAKATULA, E.N.; RICHARD, D.; NECULITA, C.M.; ZAGURY, G.J. Determination of point of zero charge of natural organic materials. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 8, p. 7823-7833, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7>

BANSAL, Roop Chand; GOYAL, Meenakshi. **Activated carbon adsorption**. CRC press, 2005.

BOONAMNUAYVITAYA, V.; SAE-UNG, S.; TANTHAPANICHAKOON, W. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. **Separation and Purification Technology**, v. 42, n. 2, p. 159-168, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.07.007>

COSTA, R.L.T.; DO NASCIMENTO, R.A.; DE ARAÚJO, R.C.S.; VIEIRA, M.G.A.; DA SILVA, M.G.C.; DE CARVALHO, S.M.L.; DE FARIA, L.J.G. Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) from water with activated carbons synthesized from waste murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.): Characterization and adsorption studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 343, p. 116980, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116980>

COTOS, M.R.C.; HAMEED, I.H.; ESCAJADILLO, S.B.E.; LLICA, E.R.; FIGUEROA, M.G.R.; GARCIA, J.E.O. Macronutrients, Polyphenols and Antioxidant capacity of the Peel and Pulp of the fruit *Oenocarpus bataua* Mart." Ungurahui". **Research Journal of Pharmacy and Technology**, v. 13, n. 5, p. 2192-2198, 2020. <https://doi.org/10.5958/0974-360X.2020.00394.7>

- CRUZ, O.M.; DE SOUZA, R.L.F.; DE FREITAS, R. R.; DE SOUZA, L. M.; MAFRA, E.R.M.L.; DA SILVA E SILVA, B.M.; BUFALINO, L. The properties of the mesocarp fibers of patauá, a multiple-use palm from the Amazonia forest. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 11, p. 1-5, 2019. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1366-7>
- DAUD, W.M.A.W.; ALI, W.S.W.; SULAIMAN, M.Z. The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon. **Carbon**, v. 38, n. 14, p. 1925-1932, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00028-2)
- DE PAULA PROTÁSIO, T.; DA COSTA, J. S.; SCATOLINO, M.V.; LIMA, M.D.R.; DE ASSIS, M.R.; DA SILVA, M.G.; TRUGILHO, P.F. Revealing the influence of chemical compounds on the pyrolysis of lignocellulosic wastes from the Amazonian production chains. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 5, p. 4491-4508, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03416-w>
- GHAEDI, M.; MAZAHARI, H.; KHODADOUST, S.; HAJATI, S.; PURKAIT, M.K. Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb²⁺ ions by walnut wood activated carbon. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 135, p. 479-490, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.138>
- GIRGIS, B.S.; YUNIS, S.S.; SOLIMAN, A.M. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. **Materials Letters**, v. 57, n. 1, p. 164-172, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00724-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00724-3)
- GONZÁLEZ, P.G.; PLIEGO-CUERVO, Y.B. Physicochemical and microtextural characterization of activated carbons produced from water steam activation of three bamboo species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 32-39, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.004>
- GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393-1414, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>
- GONZÁLEZ-GARCÍA, P.; CENTENO, T.A.; URONES-GARROTE, E.; ÁVILA-BRANDE, D.; OTERO-DÍAZ, L.C. Microstructure and surface properties of lignocellulosic-based activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 731-737, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.092>
- HIDALGO, P.S.; NUNOMURA, R.D.C.S.; NUNOMURA, S.M. Amazon oilseeds: chemistry and antioxidant activity of patawa (*Oenocarpus bataua* Mart.). **Volume 8, Número 1, Pags. 130-140**, 2016. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160009>
- IBIAPINA, A.; GUALBERTO, L.D.S.; DIAS, B.B.; FREITAS, B.C.B.; MARTINS, G.A.D.S.; MELO FILHO, A.A. Essential and fixed oils from Amazonian fruits: proprieties and applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, p. 1-13, 2021. <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1935702>
- International Standards Organization (1981) **ISO 1171:1981, Methods of analysis of coal and coke. Determination of ash**. Geneva, Switzerland: ISO

International Standards Organization (1981) **ISO 562:1981: Methods of analysis of coal and coke: Determination of the volatile matter content**. Geneva, Switzerland: ISO

International Standards Organization (1981) **ISO 589:1981: Methods of analysis of coal and coke: Determination of total moisture in hard coal**. Geneva, Switzerland: ISO

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>

JAIN, A.; XU, C.; JAYARAMAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R.; LEE, J. Y.; SRINIVASAN, M. P. Mesoporous activated carbons with enhanced porosity by optimal hydrothermal pre-treatment of biomass for supercapacitor applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 218, p. 55-61, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.06.041>

JARAMILLO-VIVANCO, T.; BALSLEV, H.; MONTÚFAR, R.; CÁMARA, R.M.; GIAMPIERI, F.; BATTINO, M.; ALVAREZ-SUAREZ, J.M. Three Amazonian palms as underestimated and little-known sources of nutrients, bioactive compounds and edible insects. **Food Chemistry**, v. 372, p. 131273, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131273>

LI, W.; YANG, K.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S.; XIA, H. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. **Industrial Crops and Products**, v. 28, n. 2, p. 190-198, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.02.012>

LIU, D.; ZHANG, W.; LIN, H.; LI, Y.; LU, H.; WANG, Y. A green technology for the preparation of high capacitance rice husk-based activated carbon. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 1190-1198, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.005>

LUA, A.C.; LAU, F.Y.; GUO, J. Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, n. 1-2, p. 96-102, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.08.001>

MA, G.; YANG, Q.; SUN, K.; PENG, H.; RAN, F.; ZHAO, X.; LEI, Z. Nitrogen-doped porous carbon derived from biomass waste for high-performance supercapacitor. **Bioresource Technology**, v. 197, p. 137-142, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.100>

MAFRA, E.R.M.L.; DE PAULA PROTÁSIO, T.; BEZERRA BEZERRA, J.; PEDROZA, M. M.; BARBOSA, D. B.; VIANA, M. F.; BUFALINO, L. Comparative analysis of seed biomass from Amazonian fruits for activated carbon production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-15, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03348-6>

MAHMOOD, T., SADDIQUE, M. T., NAEEM, A., WESTERHOFF, P., MUSTAFA, S., ALUM, A. Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 17, p. 10017-10023, 2011. <https://doi.org/10.1021/ie200271d>

MARSH, H.; REINOSO, F. R. **Activated carbon**. Elsevier, 2006.

- MENDES PEDROZA, M.; DE OLIVEIRA, M.C.C.R.; DA CUNHA SILVA PAZ, E.; ARRUDA, M. G.; JÚNIOR, J. C. Z.; DO NASCIMENTO LÔBO, R. Mass balance and characterization of bio-oil from sludge pyrolysis generated in the treatment of effluent from the biodiesel industry. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, p. 1-11, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10163-022-01478-7>
- NATH, H.; SAIKIA, A.; GOUTAM, P.J.; SAIKIA, B.K.; SAIKIA, N. Removal of methylene blue from water using okra (*Abelmoschus esculentus* L.) mucilage modified biochar. **Bioresource Technology Reports**, v. 14, p. 100689, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100689>
- NAVARRO-VALDEZ, K.; CAPILO-HERRERA, N.; CALIXTO-COTOS, M.R.; SANTISTEBAN-ROJAS, O.P. Extracción y microencapsulación de compuestos antioxidantes de la semilla de *Oenocarpus bataua* Mart. **Scientia Agropecuaria**, v. 11, n. 4, p. 547-554, 2020. <https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2020.04.10>
- NOR, N.M.; LAU, L. C.; LEE, K. T.; MOHAMED, A.R. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 658-666, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.017>
- ÖZÇİMEN, D.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. Adsorption of copper (II) ions onto hazelnut shell and apricot stone activated carbons. **Adsorption Science & Technology**, v. 28, n. 4, p. 327-340, 2010. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.28.4>
- PATRICK, J.W. (Ed.). **Porosity in carbons: characterization and applications**. Wiley, 1995.
- PAZ, E.C.S.; PASCHOALATO, C.F.; ARRUDA, M.G.; SILVA, G.G.; SANTOS, M.L.G.; PEDROZA, M.M.; OLIVEIRA, L.R.A. Production and characterization of the solid product of coconut pyrolysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-13, 2021. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01561-3>
- PEREIRA, E.; PEREIRA, D.T.V.; FERREIRA, M.C.; MARTÍNEZ, J.; MEIRELLES, A.J.; MAXIMO, G.J. Deacidification of Amazonian Pracaxi (*Pentaclethra macroloba*) and Patawa (*Oenocarpus bataua*) oils: experimental and modeling of liquid–liquid extraction using alcoholic solvents. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 37, n. 4, p. 783-794, 2020. <https://doi.org/10.1007/s43153-020-00051-9>
- PLACKETT, R.L.; BURMAN, J.P. The design of optimum multifactorial experiments. **Biometrika**, v. 33, n. 4, p. 305-325, 1946. <https://doi.org/10.2307/2332195>
- RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C. D.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, p. 1139-1143, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000500011>
- RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos. 2005.
- SALAME, I.I.; BANDOSZ, T.J. Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations.

Journal of Colloid and Interface Science, v. 240, n. 1, p. 252-258, 2001.
<https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7596>

SALVADOR, F.; SÁNCHEZ-MONTERO, M.J.; IZQUIERDO, C. C/H₂O reaction under supercritical conditions and their repercussions in the preparation of activated carbon. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 37, p. 14011-14020, 2007.
<https://doi.org/10.1021/jp073723e>

SANTOS, D.D.C.; COSTA, T.N.D.; FRANCO, F.B.; CASTRO, R.D.C.; FERREIRA, J.P.D.L.; SOUZA, M.A.D.S., SANTOS, J.C.P. Drying kinetics and thermodynamic properties of patawa pulp (*Oenocarpus bataua* Mart.). **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 22, 2019.. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.30518>

SANTOS, R.M.; BISPO, D.F.; GRANJA, H.S.; SUSSUCHI, E.M.; RAMOS, A.LD.; FREITAS, L.S. Pyrolysis of the Caupi Bean Pod (*Vigna unguiculata*): Characterization of biomass and bio-oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 1125-1136, 2020. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190277>

SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; PORKODI, K.; VARADARAJAN, P.R.; SUBBURAAM, C.V. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. **Bioresource technology**, v. 97, n. 14, p. 1618-1625, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.08.001>

ŞENTORUN-SHALABY, Ç.; UÇAK-ASTARLIOĞ˘LU, M. G.; ARTOK, L.; SARICI, C. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, n. 1-3, p. 126-134, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.09.003>

SPOSITO, Garrison. The chemistry of soils. Oxford university press, 2008.

VARGAS, J.E.; GUTIERREZ, L.G.; MORENO-PIRAJÁN, J.C. Preparation of activated carbons from seeds of *Mucuna mutisiana* by physical activation with steam. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 2, p. 307-312, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.09.009>

WALTON, K.S.; SNURR, R.Q. Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal– organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 27, p. 8552-8556, 2007. <https://doi.org/10.1021/ja071174k>

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 1002-1022, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>

WEBB, Paul A.; ORR, Clyde. **Analytical methods in fine particle technology**. Micromeritics Instrument Corporation, 1997.

YAHYA, M.A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C.Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218-235, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>

ZHANG, Y.J.; XING, Z.J.; DUAN, Z.K.; LI, M.; WANG, Y. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. **Applied Surface Science**, v. 315, p. 279-286, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.126>

4 CONCLUSÃO GERAL

As características termoquímicas das sementes do murumuru e do pataúá demonstraram sua adequação para conversão em carvão ativado, sendo as propriedades químicas das sementes do pataúá e murumuru determinantes para as características do carvão gerado a partir delas.

Foram produzidos carvões ativados com vapor d'água a 700 e 800 °C a partir das sementes do pataúá e do murumuru, que confirmaram o seu potencial para a produção de carvão ativado fisicamente, classificado como mesoporoso e com área superficial mais elevada quando a ativação ocorreu a 800°C.

Os carvões ativados produzidos possuem características físico-químicas e texturais adequadas ao processo de adsorção, sendo eficientes na remoção do composto orgânico azul de metileno.

REFERÊNCIAS

AHMAD, T.; DANISH, M.; RAFATULLAH, M.; GHAZALI, A.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; IBRAHIM, M.N.M. The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 5, p. 1464-1484, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0709-8>

ALMEIDA, S.S.D.; AMARAL, D.D.D.; SILVA, A.S.L.D. Análise Florística e Estrutura de Florestas de Várzea no Estuário Amazônico. **Acta Amazonica**, v. 34, p. 513-524, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0044-59672004000400005>

ARAÚJO, M.D.S.; DA SILVA, L. L.; FRARE, L. A.; LEITE, H.M. F.; MOTA, L.D.S. Composting process based in Murumuru (*Astrocaryum* spp.) and its use as an agricultural substrate. **Agrotrópica**, v. 30, n. 2, p. 109-118, 2018. <https://doi.org/10.21757/0103-3816.2018v30n2p109-118>

AZMI, N. Z. M.; BUTHIYAPPAN, A.; RAMAN, A. A. A.; PATAH, M. F. A.; SUFIAN, S. Recent Advances in Biomass Based Activated Carbon for Carbon Dioxide Capture-A Review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 116, p. 1-20, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.08.021>

BANSAL, R.C., GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. CRC press, 2005. p. 520

BENTES-GAMA, M.D.M.; SILVA, M.L.D.; VILCAHUAMÁN, L.J.M.; LOCATELLI, M. Análise econômica de sistemas agroflorestais na Amazônia Ocidental, Machadinho D'Oeste-RO. **Revista Árvore**, v. 29, p. 401-411, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622005000300007>

BENTSEN, N.S.; FELBY, C.; THORSEN, B.J. Agricultural residue production and potentials for energy and materials services. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 40, p. 59-73, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2013.09.003>

BEZERRA, V.S. Considerações sobre a palmeira murumuruzeiro (*Astrocaryum murumuru* Mart.). **Embrapa Amapá-Comunicado Técnico** (INFOTECA-E), 2012. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br>, Acesso em: 10/11/2022.

CHA, J. S.; PARK, S. H.; JUNG, S. C.; RYU, C.; JEON, J. K.; SHIN, M. C.; PARK, Y. K. Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1-15, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>

COSTA, R.L.T.; DO NASCIMENTO, R. A.; DE ARAÚJO, R.C.S.; VIEIRA, M.G.A.; DA SILVA, M.G.C.; DE CARVALHO, S.M.L.; DE FARIA, L.J.G. Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) from water with activated carbons synthesized from waste murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.): Characterization and adsorption studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 343, p. 116980, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116980>

COTOS, M.R.C.; HAMEED, I.H.; ESCAJADILLO, S.B.E.; LLICA, E.R.; FIGUEROA, M.G.R.; GARCIA, J.E.O. Macronutrients, Polyphenols and Antioxidant capacity of the Peel and Pulp of the fruit *Oenocarpus bataua* Mart." Ungurahui". **Research Journal of Pharmacy and Technology**, v. 13, n. 5, p. 2192-2198, 2020. <https://doi.org/10.5958/0974-360X.2020.00394.7>

DAI, L.; WANG, Y.; LIU, Y.; RUAN, R.; H.E, C.; YU, Z.; TIAN, X. Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 20-36, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.015>

DE QUEIROZ, J.A.L.; MOCHIUTTI, S.; DO AMARAL MACHADO, S.; GALVÃO, F. Composição florística e estrutura de floresta em várzea alta estuarina Amazônica. **Floresta**, v. 35, n. 1, 2005. <http://dx.doi.org/10.5380/ufv.v35i1.2430>

DE QUEIROZ, J.A.L.; BEZERRA, V. S.; MOCHIUTTI, S. A palmeira murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.) no estuário do rio Amazonas no Estado do Amapá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 5.; CLÍNICA TECNOLÓGICA EM BIODIESEL, 2., 2008, Lavras. Biodiesel: tecnologia limpa: **anais completos**. Lavras: UFLA, 2008.

FERREIRA, E.J.L. Caracterização anatômica das pinas foliares de *Astrocaryum murumuru* Mart. (Arecaceae). **Anais/Resumos** da 63ª Reunião Anual da SBPC, 2011.

GIRGIS, B.S.; YUNIS, S.S.; SOLIMAN, A.M. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. **Materials Letters**, v. 57, n. 1, p. 164-172, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00724-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00724-3)

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393-1414, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>

HADI, P.; XU, M.; NING, C.; LIN, C.S.K.; MCKAY, G. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 895-906, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.088>

HEIDARINEJAD, Z., DEHGHANI, M. H., HEIDARI, M., JAVEDAN, G., ALI, I., SILLANPÄÄ, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, 18(2), 393–415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>

HENDERSON, A.; SCARIOT, A. A flórmula da reserva Ducke, I: Palmae (Arecaceae). **Acta Amazonica**, v. 23, p. 349-369, 1993. <https://doi.org/10.1590/1809-43921993234369>

HIDALGO, P.S.; NUNOMURA, R.D.C.S.; NUNOMURA, S.M. Plantas oleaginosas amazônicas: Química e atividade antioxidante de patauá (*Oenocarpus bataua* Mart.). **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 1, p. 130-140, 2016. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160009>

HOORN, C.; WESSELINGH, F. P.; TER STEEGE, H.; BERMUDEZ, M. A.; MORA, A.; SEVINK, J.; ANTONELLI, A. Amazonia through time: Andean uplift, climate change, landscape evolution, and biodiversity. **Science**, v. 330, n. 6006, p. 927-931, 2010. <https://doi.org/10.1126/science.1194585>

IBIAPINA, A.; GUALBERTO, L.D.S.; DIAS, B.B.; FREITAS, B.C.B.; MARTINS, G.A.D.S.; MELO FILHO, A.A. Essential and fixed oils from Amazonian fruits: proprieties and applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, p. 1-13, 2021. <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1935702>

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A.; ANTONAKOU, E.V.; PAPAZISI, K.M.; LAPPAS, A.A.; ATHANASSIOU, C. Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 4, p. 750-762, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.01.004>

JARAMILLO-VIVANCO, T.; BALSLEV, H.; MONTÚFAR, R.; CÁMARA, R.M.; GIAMPIERI, F.; BATTINO, M.; CÁMARA, M.; ALVAREZ-SUAREZ, J.M. Three Amazonian palms as underestimated and little-known sources of nutrients, bioactive compounds and edible insects. **Food Chemistry**, v. 372, p. 131273, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131273>

KOSHELEVA, R.I.; MITROPOULOS, A.C.; KYZAS, G.Z. Synthesis of activated carbon from food waste. **Environ Chem Lett**, v. 17, p. 429–438, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0817-5>

KIM, D.J.; LEE, H.I.; YIE, J.E.; KIM, S.J.; KIM, J.M. Ordered mesoporous carbons: Implication of surface chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan. **Carbon**, v. 43, n. 9, p. 1868-1873, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.035>

LAURANCE, W.F.; COCHRANE, M.A.; BERGEN, S.; FEARNSIDE, P.M.; DELAMÔNICA, P.; BARBER, C.; FERNANDES, T. (2001). The future of the Brazilian Amazon. **Science**, v. 291, p. 438-439. <https://doi.org/10.1126/science.291.5503.438>

LI, J.; QIAO, Y.; ZONG, P.; QIN, S.; WANG, C.; TIAN, Y. Fast pyrolysis characteristics of two typical coastal zone biomass fuels by thermal gravimetric analyzer and down tube reactor. **Bioresource Technology**, v. 283, p. 96-105, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.097>

LI, Y.; XING, B.; DING, Y.; HAN, X.; WANG, S. A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 312, p. 123614, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123614>

MARSH, Harry; REINOSO, Francisco Rodríguez. **Activated carbon**. Elsevier, 2006.

MONTÚFAR, R.; LAFFARGUE, A.; PINTAUD, J. C.; HAMON, S.; AVALLONE, S.; DUSSERT, S. *Oenocarpus bataua* Mart. (Arecaceae): rediscovering a source of high oleic vegetable oil from Amazonia. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, n. 2, p. 167-172, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1490-4>

MOLINA-SABIO, M.; GONZALEZ, M. T.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. **Carbon**, v. 34(4), p. 505–509, 1996. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00006-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00006-1)

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>

NASCIMENTO, R.F.D.; LIMA, A.C.A.D.; VIDAL, C.B.; MELO, D.D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014.

NAVARRO-VALDEZ, K.; CAPILLO-HERRERA, N.; CALIXTO-COTOS, M.R.; SANTISTEBAN-ROJAS, O.P. Extracción y microencapsulación de compuestos antioxidantes de la semilla de *Oenocarpus bataua* Mart. **Scientia Agropecuaria**, v. 11, n. 4, p. 547-554, 2020. <https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2020.04.10>

OLIVEIRA, M.; SOUSA, T.S.; BRANDÃO, C.P. **Divergência entre indivíduos de *Oenocarpus distichus* Mart. (bacaba-de-leque) numa população de Belém, PA, por meio de caracteres morfoagronômicos**. Embrapa Amazônia Oriental-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E), 2019.

OUYANG, J.; ZHOU, L.; LIU, Z.; HENG, J. Y. Y.; CHEN, W. Biomass-derived activated carbons for the removal of pharmaceutical micropollutants from wastewater: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 253, p. 117536, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117536>

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon

dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 64–73, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04>

PANDEY, D.; DAVEREY, A.; ARUNACHALAM, K. Biochar: Production, properties and emerging role as a support for enzyme immobilization. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 120267, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120267>

PEREIRA, E.; PEREIRA, D.T.V.; FERREIRA, M.C.; MARTÍNEZ, J.; MEIRELLES, A. J.A.; MAXIMO, G.J. Deacidification of Amazonian Pracaxi (*Pentaclethra macroloba*) and Patawa (*Oenocarpus bataua*) oils: experimental and modeling of liquid–liquid extraction using alcoholic solvents. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 37, n. 4, p. 783-794, 2020. <https://doi.org/10.1007/s43153-020-00051-9>

SALVADOR, F.; SÁNCHEZ-MONTERO, M.J.; IZQUIERDO, C. C/H₂O reaction under supercritical conditions and their repercussions in the preparation of activated carbon. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 37, p. 14011-14020, 2007. <https://doi.org/10.1021/jp073723e>

SANTOS, D.D.C.; COSTA, T.N.D.; FRANCO, F.B.; CASTRO, R.D.C.; FERREIRA, J.P.D.L.; SOUZA, M.A.D.S.; SANTOS, J.C.P. (2019). Drying kinetics and thermodynamic properties of patawa pulp (*Oenocarpus bataua* Mart.). **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 22, 2019. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.30518>

SCHOLTEN, J.J.F. **Porous carbon solids**. RL Bond. Academic Press: London, 1967. p. 352.

SMITH, Nigel. *Oenocarpus bataua*. In: **Palms and People in the Amazon**. Springer, Cham, 2015. p. 401-412. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05509-1_50

SOUSA, J.A. de; RAPOUSO, A.; SOUZA, M. de M.M.; MIRANDA, E.M. de; SILVA, J.M.M. da; MAGALHÃES, V.B. **Manejo de Murmuru (*Astrocaryum* spp.) para produção de frutos**. Rio Branco, AC: Secretaria de Extrativismo e Produção Familiar, 2004. 30 p. (Documento técnico, 1). Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/498165/manejo-de-murmuru-astrocaryum-spp-para-producao-de-frutos>, Acesso em: 11/11/2022.

TAUCHEN, J.; BORTL, L.; HUML, L.; MIKSATKOVA, P.; DOSKOCIL, I.; MARSIK, P.; KOKOSKA, L. Phenolic composition, antioxidant and anti-proliferative activities of edible and medicinal plants from the Peruvian Amazon. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 26, n. 6, p. 728-737, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.bjp.2016.03.016>

TAY, Turgay; UCAR, Suat; KARAGÖZ, Selhan. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 481-485, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.011>

VESES, A.; PUÉRTOLAS, B.; LÓPEZ, J. M.; CALLÉN, M. S.; SOLSONA, B.; GARCIA, T. Promoting deoxygenation of bio-oil by metal-loaded hierarchical ZSM-5 zeolites. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 3, p. 1653-1660, 2016. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01606>

WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33-86, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>

WANG, Shurong; LUO, Zhongyang. Pyrolysis of biomass. In: **Pyrolysis of Biomass**. De Gruyter, 2016.

YAASHIKAA, P. R. et al. Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. **Bioresource Technology**, v. 292, p. 122030, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122030>

YAHYA, M.A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C.Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218-235, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>

ZHANG, Y. J.; XING, Z. J.; DUAN, Z. K.; LI, M.; WANG, Y. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. **Applied Surface Science**, v. 315, p. 279-286, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.126>

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Norcross: Micromeritics Instrument Corp., 1997. p. 291.