



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE HIDROCARVÕES A PARTIR DE RESÍDUOS
LIGNOCELULÓSICOS AMAZÔNICOS E SUA APLICAÇÃO PARA A
REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM EFLUENTES SINTÉTICOS**

RAILANE INÁCIO LIRA DOS SANTOS
DOUTORADO

Manaus - AM
2025

RAILANE INÁCIO LIRA DOS SANTOS

**PRODUÇÃO DE HIDROCARVÕES A PARTIR DE RESÍDUOS
LIGNOCELULÓSICOS AMAZÔNICOS E SUA APLICAÇÃO PARA A
REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM EFLUENTES SINTÉTICOS**

Tese de Doutorado apresentada como requisito para obtenção de grau de Dr^a. em Química ao Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ, da Universidade Federal do Amazonas – UFAM.

Dr. FLÁVIO AUGUSTO DE FREITAS

Orientador

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

- S237h Santos , Railane Inácio Lira dos
Produção de hidrocarvões a partir de resíduos lignocelulósicos amazônicos e sua aplicação para a remoção de contaminantes em efluentes sintéticos / Railane Inácio Lira dos Santos . - 2025.
167 f. : il., color. ; 31 cm.
- Orientador(a): Flávio Augusto de Freitas .
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Química, Manaus , 2025.
1. Resíduo lignocelulósico. 2. carbonização hidrotérmica. 3. adsorção . 4. açai . 5. curauá . I. Freitas, Flávio Augusto de. II. Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título
-

PRODUÇÃO DE HIDROCARVÔES A PARTIR DE RESÍDUOS
LIGNOCELULÓSICOS AMAZÔNICOS E SUA APLICAÇÃO PARA A REMOÇÃO
DE CONTAMINANTES EM EFLUENTES SINTÉTICOS

RAILANE INÁCIO LIRA DOS SANTOS

Tese de Doutorado apresentada como requisito para obtenção de grau de Doutora em Química ao Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ da Universidade Federal do Amazonas – UFAM.

Banca examinadora:

Flávio Augusto de Freitas (PPGQ/CBA)
Presidente/Orientador.

Paulo Rogério da Costa Couceiro (PPGQ/UFAM)
Membro Interno.

Walter Ricardo Brito (PPGQ/UFAM)
Membro Interno.

Içamira Costa Nogueira (UFAM)
Membro Externo.

Daniel Valadão Silva(UFERSA)
Membro Externo.

Universidade Federal do Amazonas – Manaus,
25 de setembro de 2025.

Agradecimentos

Expresso meus mais sinceros agradecimentos a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta tese.

Ao meu orientador, Dr. Flávio Augusto de Freitas, por sua orientação firme e generosa, pelos ensinamentos transmitidos com paciência, pela confiança depositada em meu trabalho e pelo apoio ao longo de toda a caminhada.

Ao meu amado esposo, Luís Fernando Lira Souto, pela paciência e compreensão quando eu precisei me ausentar, pelo seu carinho constante que acalmava meu coração e, principalmente, pelo seu suporte emocional inestimável que me deu a certeza de que eu era capaz.

Aos meus pais, Antônia e José, pelo amor incondicional, pelo incentivo constante e por serem a base de tudo que sou.

À minha psicóloga, Anne, pelo acolhimento sensível, pelo profissionalismo exemplar e pelo apoio que me forneceram as ferramentas necessárias para chegar até aqui com a saúde mental e o equilíbrio preservados.

Ao colega Felipe, pela doação da mucilagem de curauá e pela empolgação genuína em contribuir com o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos colegas do Centro de Bionegócios da Amazônia (CBA) - Wyvirlane, Orlando, Airi, Mayane e Willian pela colaboração técnica, pelo apoio nos experimentos e pela parceria sempre presente.

Às minhas alunas de iniciação científica Naty, Ana Clara, Naelly, Beatriz, Eduarda, Talita, Lívia e Vitória pela dedicação, apoio nas atividades de laboratório e por caminharem comigo nesse processo de aprendizado mútuo.

Ao meu amigo e irmão de vida, Fernando Brezovsky. Nos altos e baixos desta trajetória, sua amizade foi farol. Sou profundamente grato por cada conversa, risos, choros e pelo apoio que me reergueu nos momentos de ansiedade e angústia.

A mim mesma, pela coragem, resiliência e determinação em seguir até o fim, mesmo diante das adversidades.

À Universidade Federal do Amazonas (UFAM) e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), pela oportunidade de crescimento acadêmico e científico.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia (IFRO), pela confiança e apoio institucional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido através da bolsa de doutorado, que possibilitou a realização desta pesquisa.

Ao Centro de Bionegócios da Amazônia (CBA), pela infraestrutura e disponibilidade para a realização dos experimentos.

Aos professores membros da banca examinadora, pelo tempo dedicado à leitura e pelas contribuições valiosas para o aprimoramento deste trabalho.

A todos, minha profunda gratidão.

“Uma das condições necessárias a pensar certo é não estarmos demasiado certos de nossas certezas”.

Paulo Freire.

RESUMO

A crescente industrialização e urbanização têm elevado os níveis de poluentes nos ecossistemas aquáticos, especialmente metais tóxicos e corantes sintéticos. A adsorção, utilizando materiais de baixo custo, surge como um método eficiente para a remediação desses contaminantes. Nesse contexto, esse trabalho propôs a produção de hidrocarvões a partir de dois resíduos lignocelulósicos abundantes na Amazônia, o caroço de açaí e a mucilagem de curauá, e avaliou sua aplicação para a remoção do corante azul de metileno (AM) e de cromo hexavalente (Cr(VI)). Os hidrocarvões modificados com NaOH e H₃PO₄ e não modificados foram sintetizados a 126 e 220 °C. O aumento da temperatura para 220 °C, combinado à modificação ácida, resultou em materiais com maior teor de carbono, elevada aromaticidade e área superficial (~34,36 m² g⁻¹). Em contrapartida, a síntese a 126 °C preservou maior densidade de grupos funcionais oxigenados e obteve os maiores rendimentos (~60%). Com relação à adsorção de AM, esta foi mais eficiente em pH alcalino (8-10), com remoções superiores a 95%. A cinética de adsorção teve o melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem e as isotermas ao modelo de Langmuir, indicando um processo de quimissorção em monocamada, termodinamicamente espontâneo e favorável. Para a adsorção do cromo (VI), o processo foi favorecido em meio ácido (pH 2), com remoções superiores a 90%. O planejamento fatorial confirmou o pH como a variável de maior significância estatística. O melhor ajuste cinético foi ao modelo pseudo-segunda ordem e a termodinâmica indicou um processo espontâneo. A capacidade máxima de adsorção de Cr(VI) atingiu 110,81 mg g⁻¹ para o hidrocarvão de curauá tratado com ácido a 45 °C. Os resultados validam os hidrocarvões derivados de açaí e curauá como adsorventes promissores para remediação de águas contaminadas e corroboram com o potencial da bioeconomia circular na região amazônica.

Palavras – chave: Resíduo lignocelulósico; carbonização hidrotérmica; azul de metileno; cromo (VI); adsorção; açaí; curauá.

ABSTRACT

Increasing industrialization and urbanization have increased pollutant levels in aquatic ecosystems, especially toxic metals and synthetic dyes. Adsorption, using low-cost materials, has emerged as an efficient method for remediating these contaminants. In this context, this study proposed the production of hydrochars from two lignocellulosic residues abundant in the Amazon: açai seeds and curauá mucilage. It evaluated their application for the removal of methylene blue (AM) and hexavalent chromium (Cr(VI)). The hydrochars, modified with NaOH and H₃PO₄, and unmodified hydrochars, were synthesized at 126 and 220 °C. Increasing the temperature to 220 °C, combined with acid modification, resulted in materials with higher carbon content, high aromaticity, and surface area (~34.36 m² g⁻¹). In contrast, the synthesis at 126 °C preserved a higher density of oxygenated functional groups and obtained the highest yields (~60%). Regarding AM adsorption, it was most efficient at alkaline pH (8-10), with removals greater than 95%. The adsorption kinetics best fit the pseudo-second-order model and the isotherms the Langmuir model, indicating a thermodynamically spontaneous and favorable monolayer chemisorption process. For chromium (VI) adsorption, the process was favored in an acidic medium (pH 2), with removals greater than 90%. The factorial design confirmed pH as the variable of greatest statistical significance. The best kinetic fit was to the pseudo-second-order model, and the thermodynamics indicated a spontaneous process. The maximum Cr(VI) adsorption capacity reached 110.81 mg g⁻¹ for the curauá hydrochar treated with acid at 45°C. The results validate the açai and curauá-derived hydrochars as promising adsorbents for contaminated water remediation and corroborate the potential of a circular bioeconomy in the Amazon region.

Keywords: Lignocellulosic residue; hydrothermal carbonization; methylene blue; chromium (VI); adsorption; açai; curauá.

LISTA DE FÓRMULAS SIGLAS

AA - hidrocarvão de açaí tratado com ácido obtido a 126°C
AAR - hidrocarvão de açaí tratado com ácido obtido a 220°C
AB - hidrocarvão de açaí tratado com base a 126°C
ABR - hidrocarvão de açaí tratado com base a 220°C
AM - azul de metileno
AW - hidrocarvão de açaí não tratado a 126°C
AWR - hidrocarvão de açaí não tratado a 220°C
BET - Brunauer, Emmet e Teller
CA - hidrocarvão de mucilagem de curauá tratado com ácido obtido a 126°C
CAR - hidrocarvão de mucilagem de curauá tratado com ácido obtido a 220°C
CB - hidrocarvão de mucilagem de curauá tratado com base obtido a 126°C
CBR - hidrocarvão de mucilagem de curauá tratado com base obtido a 220°C
CHN - Carbono, Hidrogênio, Oxigênio
CHT- Carbonização hidrotérmica
Cr(VI)- Cromo hexavalente
CW - hidrocarvão de mucilagem de curauá não tratado obtido a 126°C
CWR - hidrocarvão de mucilagem de curauá não tratado obtido a 220°C
FTIR - (Fourier Transform Infrared) – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
H₃PO₄ - ácido fosfórico
HC - hidrocarvão
MEV - microscopia eletrônica de varredura
Na₂CO₃ - Carbonato de sódio
NaCl - Cloreto de sódio
NaHCO₃ – Bicarbonato de sódio
NaOH - Hidróxido de sódio
PCZ - Ponto de Carga Zero
RPM -Rotação por minuto
UV-Vis - Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

- Ca – Concentração de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg L^{-1})
- Ce – Concentração de adsorvato em equilíbrio (mg L^{-1})
- Ci – Concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1})
- CT – Concentração do titulante (mol L^{-1})
- k_1 – Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo primeira ordem (min^{-1})
- k_2 – Constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)
- K_C – Constante de equilíbrio
- K_b – Coeficiente de distribuição
- KL – Constante de Langmuir relacionada à capacidade de adsorção (L mg^{-1})
- KF – Constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção (L/mg)
- m – Massa de adsorvente (g)
- n – Constante de Freundlich relacionada com a heterogeneidade da energia do sistema e da intensidade de adsorção
- Q – Quantificação dos grupos superficiais (mmol g^{-1})
- q_1 – Quantidade adsorvida de corante no equilíbrio para pseudo-primeira ordem (mg g^{-1})
- q_2 – Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio para pseudo segunda ordem (mg g^{-1})
- q_{max} – Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
- q_t – Quantidade de corante/cromo (VI) adsorvida pelo bioadsorvente no instante de tempo t (mg g^{-1})
- q_e – Quantidade adsorvida na condição de equilíbrio (mg g^{-1})
- R – Constante de gás universal ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- R^2 – Coeficiente de correlação
- R_L – Fator de separação adimensional, o qual assume valores entre 0 e 1
- T – Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
- V – Volume da solução de corante usada (L)
- VB – Volume do branco (mL)
- VG – Volume gasto para titular (mL)
- ΔG – Variação da Energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
- ΔH – Variação da Entalpia (kJ mol^{-1})
- ΔS – Variação da Entropia ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo e estrutura da molécula do corante AM.....	12
Figura 2. Termos fundamentais dos processos de adsorção.....	17
Figura 3. Mecanismos de fisissorção e quimissorção	18
Figura 4. Etapas de transferência de massa na adsorção.	28
Figura 5. Principais adsorventes utilizados para remoção de poluentes aquáticos.	30
Figura 6. Resíduos de sementes de açaí coletados na cidade de Manaus.....	43
Figura 7. a) folhas de Curauá b) Processo de desfibramento c) Mucilagem de curauá úmida.	44
Figura 8. Biomassa antes do ir a autoclave: a) semente de açaí b) mucilagem de curauá.	47
Figura 9. Processo de preparo dos hidrocarvões em reator hidrotérmico.	48
Figura 10. Esquema resumido do processo de preparo dos hidrocarvões de açaí e mucilagem de curauá a 126 e 220°C.....	49
Figura 11. Hidrocarvões de açaí e mucilagem de curauá sintetizados em diferentes temperaturas.....	61
Figura 12. Rendimento (%) dos hidrocarvões produzidos a partir dos resíduos de açaí com diferentes agentes ativantes (água, ácido e base) em dois níveis de temperatura: a) 126 °C, b) 220 °C.....	62
Figura 13. Rendimento (%) dos hidrocarvões produzidos a partir dos resíduos de mucilagem de curauá com diferentes agentes ativantes (água, ácido e base) em dois níveis de temperatura: a) 126 °C, b) 220 °C).....	63
Figura 14. Diagrama de Van Krevelen mostrando as relações H/C e O/C para os hidrocarvões sob diferentes tratamentos.....	66
Figura 15. pH _{pcz} dos hidrocarvões de açaí 126 °C: AW (sem tratamento), AA (tratamento ácido), AB (tratamento básico) e 220 °C: AWR (sem tratamento), AAR (tratamento ácido).	68
Figura 16. pH _{pcz} dos hidrocarvões de curauá 126 °C: CW (sem tratamento), CA (tratamento ácido), CB (tratamento básico) e 220 °C: AWR (sem tratamento), AAR (tratamento ácido).	69
Figura 17. Espectros de FTIR dos hidrocarvões de resíduos de açaí.	73
Figura 18. Espectros FTIR dos hidrocarvões de curauá.....	73

Figura 19. Termogramas TGA /DTG das amostras de hidrocarvão obtidas a 126 °C. a) açai sem tratamento, b) açai tratado com H ₃ PO ₄ , c) curauá sem tratamento e d) curauá tratado com H ₃ PO ₄	75
Figura 20. Termogramas TGA /DTG das amostras de hidrocarvão obtidas a 220°C. a) açai sem tratamento, b) açai tratado com H ₃ PO ₄ , c) curauá sem tratamento e d) curauá tratado com H ₃ PO ₄	76
Figura 21. Imagem MEV dos hidrocarvões sintetizados à 126 °C: açai: AW, AA e AB (acima); e curauá: CW, CA e CB (abaixo).....	78
Figura 22. Imagem MEV dos hidrocarvões sintetizados à 220°C: açai: AWR, AAR (acima); e curauá: CWR, CAR (abaixo).....	78
Figura 23. Influência do pH na adsorção do corante AM pelos hidrocarvões de açai (AW, AA, AB) e mucilagem de curauá (CW, CA, CB). Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg L ⁻¹ , 100 mg de adsorvente, 25 °C e tempo de contato 24 h... 81	81
Figura 24. Estrutura molecular e diagrama de especiação do AM.....	82
Figura 25. Efeito da dosagem dos hidrocarvões de açai (AW, AA, AB) e mucilagem de curauá CW, CA, CB) na adsorção de AM. Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg L ⁻¹ , pH 6 (AA, AB, CA), pH 8 (AW, CW) pH 4 (CB), 25 °C e 24 h de contato.	84
Figura 26. Efeito do tempo de contato na remoção de AM pelo hidrocarvões de açai (esquerda) e curauá (direita). Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg L ⁻¹ , 75 mg de adsorvente, 110 rpm, pH 6 (AA, AB, CB).	85
Figura 27. Linearização do modelo cinético pseudo-primeira ordem para adsorção de hidrocarvões de açai (esquerda) e mucilagem de curauá (direita).....	86
Figura 28. Linearização do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de hidrocarvões de açai (esquerda) e mucilagem de curauá (direita).....	86
Figura 29. Ajustes dos dados experimentais às isotermas de Freundlich e Langmuir para os hidrocarvões AW, AA e AB nas temperaturas de 15, 25 e 35°C.....	88
Figura 30. Ajustes dos dados experimentais às isotermas de Freundlich e Langmuir para os hidrocarvões AW, AA e AB nas temperaturas de 15, 25 e 35°C.....	89
Figura 31. Superfície de resposta com predição da remoção de AM por hidrocarvão AWR a) Conc x m, b) pH x Conc, c) pH x m. Hidrocarvão AAR, d) Conc x m, e) pH x Conc, e f) pH x m. Onde: m = massa de hidrochar (mg) e Conc é a concentração de AM (mg. L ⁻¹)..	98

Figura 32. Superfície de resposta com predição da remoção de AM pelos hidrocarvões CWR: a) Conc x m, b) pH x Conc, c) pH x m. e hidrocarvão CAR d) Conc x m, e) pH x Conc, and f) pHxm. Onde: m = massa de hidrochar (mg) e Conc é a concentração de AM	99
Figura 33. a) Modelo pseudo-primeira ordem ajustado aos dados experimentais de adsorção de AM nos hidrocarvões AWR (pontos pretos), CWR (pontos vermelhos), CAR (pontos azuis) e b) AAR (pontos verdes).	101
Figura 34. a) Modelo pseudo-segunda ordem ajustado aos dados experimentais de adsorção de AM nos hidrocarvões AWR (pontos pretos), CWR (pontos vermelhos), CAR (pontos azuis) e b) AAR (pontos verdes).	102
Figura 35. a) Modelo Elovich ajustado aos dados experimentais de adsorção de AM nos hidrocarvões AWR (pontos pretos), CWR (pontos vermelhos), CAR (pontos azuis) e b) AAR (pontos verdes).	102
Figura 36. Isotermas de adsorção de AM em hidrocarvões testados: a) AWR em pH = 8, m = 50 mg, e 120 min, b) AAR em pH = 8, m = 50 mg e 240 min, c) CWR em pH = 8, m = 150 mg e 40 min e d) CAR em pH = 8, m = 150 mg e 120 min.	104
Figura 37. Isotermas de adsorção e curvas de ajuste de AWR: a) 25 °C, b) 35 °C, c) 45 °C. Condições: pH = 8, m = 50 mg, e 120 min.....	105
Figura 38. Isotermas de adsorção e curvas de ajuste de AAR a) 25 °C, b) 35 °C, c) 45 °C. Condições: pH = 8, m = 50 mg, e 240 min.....	106
Figura 39. Isotermas de adsorção e curvas de ajuste de CWR : a) 25 °C, b) 35 °C, c) 45 °C. Condições: pH = 8, m = 150 mg, e 40 min.....	106
Figura 40. Isotermas de adsorção e curvas de ajuste de CAR a) 25 °C, b) 35 °C, e c) 45 °C. Condições: pH = 8, m = 150 mg, 120 min.	107
Figura 41. Gráfico de Pareto para a variável resposta ($\alpha = 0,05$), onde: m = massa do hidrocarvão (mg) e Conc. é a concentração do Cr VI (mg.L^{-1}).....	119
Figura 42. Gráfico de Pareto para a variável resposta ($\alpha = 0,05$), onde: m = massa do hidrocarvão (mg) e Conc. é a concentração do Cr VI (mg.L^{-1}).....	120
Figura 43. Distribuição de espécies (VI) em um sistema aquoso.....	123
Figura 44. Cinética de adsorção de Cr(VI) para os hidrocarvões obtidos a 126 °C (à esquerda) e 220 °C (à direita). (Todos os experimentos foram realizados nas condições	

ótimas estabelecidas pelo planejamento experimental a 25°C e tempo de contato 1440 min.

..... 125

Figura 45. Isotermas de adsorção de Cr(VI) em AW, AA, CW e CA em diferentes temperaturas..... 128

Figura 46. Isotermas de adsorção de Cr(VI) em AWR, AAR, CWR e CAR em diferentes temperaturas..... 129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais metais, fonte de contaminação em águas residuais industriais e seus efeitos tóxicos em seres humanos.....	6
Tabela 2. Classificação dos corantes com base em sua estrutura química.	11
Tabela 3. Outras propriedades físico-químicas do corante AM.	12
Tabela 4. Cronologia do uso da adsorção.	15
Tabela 5. Tipos de isotermas de adsorção.	25
Tabela 6. Principais equações de isotermas de adsorção de dois e três parâmetros.	27
Tabela 7. Modelos cinéticos comuns usados nos processos de adsorção.....	28
Tabela 8. Comparação entre biocarvão e hidrocarvão.....	32
Tabela 9. Hidrocarvões derivados de diferentes biomassas e suas respectivas capacidades de remoção.....	35
Tabela 10. Hidrocarvões de diferentes biomassas e condições de síntese hidrotérmica. ...	40
Tabela 11. Valores reais e codificados para as variáveis analisadas na adsorção de AM pelos hidrocarvões AWR, AAR, CWR, CAR.	54
Tabela 12. Valores reais e codificados para as variáveis analisadas na adsorção de Cr (VI) pelos hidrocarvões de açaí (AW, AA, AWR, AAR) e curauá (CW, CA, CWR, CAR).....	55
Tabela 13. Teores relacionados à composição dos resíduos lignocelulósicos.....	59
Tabela 14. Análise elementar, razão atômica e área superficial específica dos hidrocarvões obtidos sob diferentes condições.	65
Tabela 15. Grupos superficiais dos hidrocarvões de resíduos de açaí e mucilagem de curauá.	71
Tabela 16. Parâmetros para a cinética dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os hidrocarvões de açaí e curauá produzidos a 126 °C.	87
Tabela 17. Parâmetros ajustados dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de AM sobre os hidrocarvões derivados de açaí.	90
Tabela 18. Parâmetros ajustados dos modelos de Langmuir, Freundlich para a adsorção de AM pelos hidrocarvões derivados de curauá.....	90
Tabela 19. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do AM sobre os hidrochars derivados de resíduos de açaí (AW, AA AB) e curauá (CW CA e CB).	92
Tabela 20. Matriz do planejamento experimental da remoção de AM pelos hidrocarvões de açaí (AWR e AAR) e mucilagem de curauá (CWR e CAR) obtidos a 220°C.....	94

Tabela 21. Efeitos das variáveis e suas interações na adsorção de AM pelos hidrocarvões de açai e curauá obtidos a 220°C, onde m = dosagem do hidrocarvão (g) e Conc é a concentração de AM (mg.L ⁻¹).....	95
Tabela 22. Modelos matemáticos codificados para adsorção de AM pelos hidrocarvões de açai (AWR e AAR) e de mucilagem de curauá (CWR e CAR).....	97
Tabela 23. Condições ótimas para remoção de AM pelos hidrocarvões AWR, AAR, CWR e CAR.	100
Tabela 24. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de AM nos hidrocarvões AWR, AAR, CWR e CAR.....	103
Tabela 25. Parâmetros isotérmicos para adsorção de AM por AWR, AAR, CWR e CAR 25 °C.....	107
Tabela 26. Parâmetros isotérmicos para adsorção de AM por AWR, AAR, CWR e CAR, 35 °C.....	108
Tabela 27. Parâmetros isotérmicos para adsorção de AM por AWR, AAR, CWR e CAR 45 °C.....	109
Tabela 28. Capacidade máxima de adsorção (q _{max}) medida para adsorção de AM em vários adsorventes.	110
Tabela 29. Parâmetros termodinâmicos relacionados ao processo de adsorção de AM pelos hidrocarvões AWR, AAR, CWR e CAR.....	111
Tabela 30. Matriz com os valores reais do planejamento fatorial e resultados experimentais da adsorção de Cr (VI) pelos hidrocarvões de açai (AW, AA) e mucilagem de curauá (CW, CA), obtidos a 126 °C.	114
Tabela 31. Matriz com os valores reais do planejamento fatorial e resultados experimentais da adsorção de Cr (VI) pelos hidrocarvões de açai (AWR, AAR) e mucilagem de curauá (CWR, CAR), obtidos a 220°C.	115
Tabela 32. Efeitos das variáveis e suas interações na adsorção de Cr(VI) pelos hidrocarvões de açai e curauá obtidos a 126°C. Onde m = massa do hidrocarvão (g) e Conc é a concentração do Cr (VI) (mg.L ⁻¹).....	116
Tabela 33. Efeitos da variáveis e suas interações na adsorção de Cr(VI) pelos hidrocarvões de açai e curauá obtidos a 220°C. Onde m = massa do hidrocarvão (mg) e Conc é a concentração do Cr (VI) (mg.L ⁻¹).....	117

Tabela 34. Modelos matemáticos codificados para a remoção de Cr(VI) pelos hidrocarvões de açaí (AW, AA, AWR e AAR) e de mucilagem de curauá (CW, CA, CWR e CAR)...	121
Tabela 35. Condições ótimas para remoção de Cr(VI) por cada hidrocarvão.....	122
Tabela 36. Parâmetros cinéticos da adsorção de Cr(VI) em hidrocarvões para modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	126
Tabela 37. Parâmetros ajustados dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção de Cr(VI) pelos hidrocarvões obtidos a 126°C a 45 °C.....	130
Tabela 38. Parâmetros ajustados dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção de Cr(VI) pelos hidrocarvões obtidos a 220°C a 35 °C.....	130
Tabela 39. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cr(VI) pelos hidrocarvões.....	132

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivos	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3. Revisão bibliográfica	4
3.1 Poluentes e o meio ambiente	4
3.2 Tipos de poluentes em ecossistemas aquáticos	5
3.2.1 Metais tóxicos.....	5
3.2.2 Corantes sintéticos.....	9
3.3 Técnicas para remoção de poluentes em efluentes aquáticos.....	14
3.3.1 Adsorção.....	14
<i>Influência da temperatura</i>	21
<i>Influência da concentração inicial do adsorvato</i>	22
<i>Propriedades dos adsorventes</i>	23
3.4 Hidrocarvão produzido a partir da carbonização hidrotérmica de biomassa.....	30
3.4.1 Processo de carbonização hidrotérmica (CHT).....	30
3.4.2 Hidrocarvão como adsorvente	33
3.5 Fatores que influenciam no desempenho de adsorção de hidrocarvões	34
3.5.1 Tipo de biomassa.....	34
3.5.2 Temperatura de reação hidrotérmica	36
3.5 Resíduos lignocelulósicos como precursores de hidrocarvão	41
3.5.1 Açaí (<i>Euterpe precatoria</i> Mart.).....	42
3.5.2 Curauá (<i>Ananas erectifolius</i> LBSm).....	43
4. Materiais e métodos	44
4.1 Reagentes e soluções	44
4.2 Coleta e processamento das biomassas	45
4.3 Caracterização inicial das biomassas.....	45
4.3.1 Determinação do teor de cinzas.....	45
4.3.2 Determinação da umidade	45
4.3.2 Quantificação de extrativos	45

4.3.2	Determinação de lignina.....	46
4.3.3	Determinação de celulose, alfacelulose e hemiceluloses	46
4.4	Síntese dos hidrocarbões	46
4.4.1	Carbonização hidrotérmica em autoclave vertical.....	46
4.4.2	Carbonização hidrotérmica em reator de aço inoxidável	47
4.5	Caracterização físico-química dos hidrocarbões	50
4.5.1	Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	50
4.5.2	Análise de grupos funcionais superficiais	50
4.5.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	51
4.5.5	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
4.5.5	Análises Termogravimétricas (TG/DTG).....	51
4.5.6	Área superficial específica (S_{BET}).....	51
4.5.7	Análise elementar (CHN)	52
4.6	Determinação espectrofotométrica e construção das curvas de calibração	52
4.6.1	Azul de metileno (AM).....	52
4.6.2	Cromo (VI)	52
4.7	Ensaio de Adsorção.....	52
4.7.1	Corante azul de metileno	52
4.7.2	Capacidade de adsorção e percentual de remoção.....	53
4.7.3	Influência do pH	53
4.7.4	Efeito da dosagem do hidrocarbão	53
4.7.5	Planejamento fatorial experimental 2^3	54
4.8	Testes de adsorção para Cromo (VI)	55
4.8.1	Planejamento fatorial.....	55
4.9	Cinética de adsorção	56
4.10	Parâmetros isotérmicos.....	56
4.11	Parâmetros termodinâmicos	57
5.	Resultados e discussão	58
5.1	Caracterização das biomassas de açai e mucilagem de curauá	58
5.2	Caracterização dos hidrocarbões	60
5.2.1	Aspectos físicos	60
5.2.2	Rendimento do hidrocarbões	62

5.2.3 Área superficial específica e composição elementar	64
5.2.4 Ponto de carga zero (pH _{PCZ})	68
5.2.5 Determinação dos grupos superficiais	70
5.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier com reflectância atenuada (FTIR-ATR).....	72
5.5.7 Análises termogravimétricas (TGA/DTG)	75
5.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	77
5.4 Ensaio de adsorção para o corante azul de metileno (AM) com hidrocarvões sintetizados a 126 °C.....	81
5.4.1 Influência do pH	81
5.4.2 Dosagem do hidrocarvão	83
5.4.3 Cinética de adsorção.....	85
5.4.4 Isoterma de adsorção	87
5.4.5 Estudo termodinâmico	92
5.5 Ensaio de adsorção para o corante azul de metileno (AM) com hidrocarvões sintetizados a 220 °C	94
5.5.1 Planejamento fatorial.....	94
5.5.2 Modelos matemáticos	96
5.5.3 Condições ótimas de adsorção: influência do pH, massa e concentração	98
5.5.3 Cinética de adsorção.....	101
5.5.4 Isotermas de adsorção.....	104
5.5.5 Modelos de isotermas	105
5.5.6 Parâmetros termodinâmicos	111
5.6 Ensaio de adsorção para Cr(VI).....	113
5.6.1 Planejamento fatorial.....	113
5.6.3 Cinética de adsorção.....	125
5.6.4 Estudo de isotermas de adsorção	127
5.6.5 Parâmetros termodinâmicos	132
6. Conclusões	136
Referências	136
Anexo.....	164

1. Introdução

O crescimento acelerado da industrialização e da urbanização aumentou significativamente os níveis de vários poluentes na água, no ar e no solo, tornando a poluição ambiental um problema global e uma das principais causas de morbidade e mortalidade (Deveci; Kar, 2013; Ukaogo; Ewuzie; Onwuka, 2020). Os ambientes aquáticos, especialmente os ecossistemas de água doce, estão entre os mais propensos à contaminação (Naggar; Khalil; Ghorab, 2018).

Entre potenciais poluentes dos ecossistemas aquáticos estão alguns metais que, em concentrações elevadas, apresentam toxicidade, persistência e acumulação em organismos vivos (Lima et al., 2015), causando vários distúrbios e doenças (Deveci, Kar 2013). Um dos metais considerados mais tóxicos é o cromo (Cr), especialmente em sua forma hexavalente, Cr (VI), pois possui alta capacidade de penetração nos tecidos do corpo, sendo, assim, considerado uma espécie carcinogênica (Nur-E-Alam et al., 2020).

Outra classe de poluentes considerada perigosa para a vida aquática e para humanos é a dos corantes sintéticos, dentre os quais se destaca o azul de metileno (AM), amplamente utilizado em diversas áreas (Moorthy et al., 2021). Entretanto, o AM é considerado tóxico, ambientalmente persistente, não biodegradável e estável à luz, ao calor, à água e à oxidação (Liu et al., 2023). Sua liberação nos corpos d'água representa um risco significativo para a vida aquática, os animais e, conseqüentemente, para os seres humanos.

Diante disso, a contaminação dos corpos hídricos constitui uma preocupação global, o que tem levado pesquisadores a buscarem estratégias eficazes para a remediação de diferentes tipos de poluentes (Adel et al., 2022). Nesse contexto, a adsorção tem se destacado como um método alternativo e eficiente para o tratamento de águas residuais, especialmente quando os adsorventes utilizados apresentam baixo custo, são facilmente acessíveis e requerem poucos processos de pré-tratamento (Huang et al., 2023a).

Um material que vem ganhando destaque como um adsorvente eficaz para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos é o hidrocarvão, ou *hydrochar* (Güleç et al., 2021b). O hidrocarvão (HC) é um material sólido obtido por meio da técnica de carbonização hidrotérmica (CHT), na qual a biomassa úmida é aquecida a temperaturas inferiores a 300 °C, sob pressão entre 2 e 15 MPa (Babeker; Chen, 2021). A CHT apresenta vantagens em relação ao método convencional de tratamento térmico da biomassa, a pirólise. Dentre as quais se destacam a produção de maior quantidade de carvão com menor consumo

energético. Isso se deve, em parte, ao fato de que a matéria-prima não precisa ser previamente seca, além das temperaturas de operação serem mais baixas (Libra et al., 2011). Outro benefício da CHT é a produção de subprodutos líquidos e gasosos, como o bio-óleo e gás de síntese, que podem ser utilizados como combustíveis ou fontes de moléculas plataforma (Wang et al., 2020). Desse modo, a carbonização hidrotérmica representa um processo termoquímico promissor para a valorização de resíduos lignocelulósicos e a conversão de biomassa em adsorventes de baixo custo (Fang et al., 2008).

A biomassa lignocelulósica proveniente de resíduos agroindustriais é um recurso abundante e renovável, porém ainda bastante subutilizada em escala global (Bian et al., 2019). A queima direta ou o descarte inadequado destes resíduos podem acarretar sérios problemas ambientais. Assim, o gerenciamento adequado desses materiais constitui uma preocupação relevante, sobretudo em cidades com elevada produção (Cordeiro et al., 2019).

Na região amazônica, a cadeia produtiva do açaí possui grande importância econômica. No entanto, os resíduos gerados durante o processamento da fruta têm sido frequentemente descartados no meio ambiente, o que representa riscos à saúde pública em decorrência da contaminação ambiental e da proliferação de agentes patogênicos (Sato et al., 2019).

O curauá, uma bromélia amazônica, têm despertado interesse científico devido às propriedades mecânicas superiores de suas fibras (Spinacé et al., 2011). Para a obtenção dessas fibras, as folhas da planta passam por um processo de desfibramento, gerando uma grande quantidade de resíduo, denominado mucilagem (Freitas et al., 2023). Contudo, essa matéria-prima geralmente é descartada sem nenhuma aplicação (Cordeiro et al., 2019).

Considerando a necessidade de promover o desenvolvimento sustentável baseado na economia circular, é fundamental propor métodos que favoreçam a valorização desses resíduos. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi utilizar dois resíduos lignocelulósicos da região amazônica, a semente de açaí e a mucilagem de curauá, como matéria-prima para a obtenção de hidrocarvão puro e modificado quimicamente, bem como avaliar a capacidade adsorptiva dos hidrocarbões sintetizados na remoção de um poluente orgânico (corante azul de metileno) e um inorgânico (cromo hexavalente) e otimizar os processos de adsorção.

1. Objetivos

1.1 Objetivo geral

Desenvolver hidrocarvões a partir dos resíduos lignocelulósicos amazônicos, sementes de açai (*Euterpe precatoria* Mart.) e mucilagem de curauá (*Ananas erectifolius* L.B. Sm), por meio da carbonização hidrotérmica, e avaliar sua eficiência como adsorventes para a remoção de poluentes orgânico e inorgânico de soluções aquosas.

1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar as biomassas utilizadas (sementes de açai e mucilagem de curauá);
- Sintetizar hidrocarvões em diferentes temperaturas por meio da carbonização hidrotérmica;
- Produzir hidrocarvões puro e modificado quimicamente;
- Caracterizar os hidrocarvões produzidos por meio de técnicas físico-químicas, incluindo ponto de carga zero, titulação de Boehm, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG) e análise elementar (CHN);
- Avaliar a capacidade adsortiva dos hidrocarvões produzidos para a remoção do corante azul de metileno e do íon Cr(VI) em efluentes sintéticos;
- Verificar a influência dos parâmetros operacionais (pH, massa do adsorvente, temperatura, tempo de contato e concentração do adsorvato) no desempenho adsortivo de cada hidrocarvão;
- Determinar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo de adsorção dos contaminantes sobre os hidrocarvões;
- Ajustar os dados de equilíbrio experimental aos modelos isotérmicos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

2. Revisão bibliográfica

3.1 Poluentes e o meio ambiente

O meio ambiente é composto pelo conjunto de organismos vivos e microrganismos (meio biótico), além da hidrosfera, litosfera, atmosfera (meio abiótico) (Manisalidis et al., 2020). As diversas atividades humanas que resultam na degradação ou depreciação da qualidade desse ambiente natural são consideradas formas de poluição (Ukaogo; Ewuzie; Onwuka, 2020).

Com o crescimento global, aumentou-se significativamente os níveis de diversos poluentes na água, no ar e no solo (Deveci, Kar 2013). A poluição ambiental tornou-se um dos maiores problemas globais enfrentados pela humanidade, sendo a principal causa ambiental de morbidade e mortalidade (Ukaogo; Ewuzie; Onwuka, 2020).

Segundo Fuller et al (2022), a poluição dos ambientes atmosféricos e aquáticos é responsável por mortes prematuras em todo o mundo, sendo causa de uma em cada seis mortes globais. Além dos efeitos negativos sobre a saúde humana, os impactos da degradação ambiental também afetam animais aquáticos e terrestres, incluindo microrganismos essenciais à manutenção da vida na Terra (Malik et al., 2020).

Entre os fatores que contribuem para a poluição do meio ambiente estão a alta densidade populacional (Liang; Wang; Li, 2019), a queima de combustíveis fósseis, o aumento do desmatamento (Raihan et al., 2022), o despejo de resíduos agrícolas, industriais e domésticos em corpos d'água (Brad et al., 2022), o uso de produtos químicos na agricultura (Tudi et al., 2021) e o descarte inadequado de resíduos eletrônicos (Ghulam; Abushammala, 2023). A descarga de águas residuais provenientes de indústrias, atividades agrícolas, águas residuais municipais, alterações ambientais e globais são consideradas as principais fontes de contaminação da água (Singh et al., 2023).

Nesse contexto, a presença de metais pesados e corantes, mesmo em quantidades vestigiais, pode ser extremamente perigosa para a saúde humana, para os ecossistemas aquáticos e para o ambiente como um todo (Crini et al., 2019).

3.2 Tipos de poluentes em ecossistemas aquáticos

3.2.1 Metais tóxicos

Metais são substâncias com alta condutividade elétrica, maleabilidade e brilho, que perdem facilmente seus elétrons para formar cátions (Atkins, 2018). Estão presentes naturalmente na crosta terrestre, com composições e concentrações que variam conforme a localidade (Jaishankar et al., 2014). Alguns metais, como manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu) e zinco (Zn) são considerados essenciais por desempenharem diversas funções bioquímicas e fisiológicas nos organismos vivos, quando presentes em concentrações muito baixas. Contudo, tornam-se nocivos quando excedem certos limites de concentração (Ali; Khan, 2019).

A classificação de certos elementos como “metais pesados” é uma prática comum na literatura para se referir àqueles com potencial de toxicidade (Sharma et al., 2025). Contudo, essa terminologia é controversa e considerada ambígua, uma vez que não possui uma definição única baseada em propriedades físico-químicas. Apesar de sua imprecisão, o termo permanece amplamente associado a contextos de poluição e efeitos adversos à saúde (Jomova et al., 2025).

Uma das definições mais utilizadas classifica como metais pesados aqueles que possuem densidade acima de 5 g/cm^3 , como cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), cobalto (Co), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb), estanho (Sn) e zinco (Zn) (El-Sharkawy et al., 2025). Devido à ambiguidade do termo original, terminologias como "elementos potencialmente tóxicos" (EPTs) têm sido propostas como alternativas mais precisas, englobando tanto os metais de alta densidade quanto outros elementos tóxicos, como os metaloides (Guo; Najafi; Zhang, 2025). Independentemente da nomenclatura, esses elementos constituem uma classe relevante de poluentes. Suas principais características são a toxicidade, a persistência no ambiente e a capacidade de se acumularem em organismos vivos, águas e solos, podendo causar diversos distúrbios e doenças (Hamad et al., 2024).

As fontes desses metais podem ter origem natural, incluindo vulcões, erosão do solo e desintegração de rochas (Hamad et al., 2024). Contudo, a rápida industrialização e urbanização intensificaram a liberação de grandes volumes de águas residuais contendo esses metais, representando sérias ameaças ao meio ambiente e à saúde (Aziz et al., 2025).

A contaminação de origem antrópica geralmente está associada à atividades industriais, incluindo mineração, refino de petróleo, galvanoplastia, processos fotográficos,

produção de pesticidas, fabricação de corantes têxteis, tintas, pigmentos e descartes inadequado de produtos eletrônicos (Ghulam; Abushammala, 2023; Ukaogo; Ewuzie; Onwuka, 2020).

Cerca de vinte metais são apontados como tóxicos aos seres humanos, incluindo mercúrio (Hg), cádmio (Cd), chumbo (Pb), Arsênio (As), Manganês (Mn), Tálcio (Tl), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Selênio (Se), Telúrio (Te), Antimônio (Sb), Berílio (Be), Cobalto (Co), Molibdênio (Mo), Estanho (Sn), Tungstênio (W) e Vanádio (V). Destes, os dez primeiros estão entre os mais estudados sob a perspectiva do seu nível toxicológico (Chakraborty et al., 2014).

Uma vez dentro do corpo, os metais tóxicos interrompem as funções celulares, induzindo estresse oxidativo, interferindo na atividade enzimática e se ligando a biomoléculas como proteínas e DNA (Fatima; Raza; Dhole, 2025). As consequências para a saúde são graves, afetando múltiplos sistemas orgânicos, podendo levar ao desenvolvimento de diferentes doenças e problemas de saúde, tais como distúrbios neurológicos, nefropatia, osteoporose e osteomalácia, desregulação endócrina, câncer, mutações, defeitos congênitos, dentre outros (Ali; Khan, 2019; Razzak et al., 2022). Na Tabela 1 são mostrados os principais metais, bem como a fonte de contaminação e seus efeitos tóxicos.

Tabela 1. Principais metais, fonte de contaminação em águas residuais industriais e seus efeitos tóxicos em seres humanos.

Metais	Principais fontes	Limites máximo de concentração (mg/L)	Efeitos tóxicos
Arsênio (As)	Fundição, mineração, sedimentação de rochas, pesticidas.	0.01	Manifestações cutâneas, cânceres viscerais, doenças vasculares.
Chumbo (Pb)	Galvanoplastia, pigmentos, mineração, tintas, queima de carvão, fabricação de baterias.	0.015	Danos cerebrais, anemia, mal-estar, perda de apetite, anorexia, danos no fígado e rins, retardo mental em crianças, danos gastrointestinais.
Cobre (Cu)	Polimento de cobre, chapeamento, operações de impressão, pintura.	1.30	Toxicidade aguda e neurotoxicidade, diarreia, tontura, doença de Wilson, insônia.

Mercúrio (Hg)	Mineração, indústrias de tintas, indústria de papel, baterias.	0.002	Danos nos rins, corrosivo para a pele, olhos, danos ao sistema nervoso, e músculos, envenenamento por protoplasma, dermatite.
Cromo (Cr)	Processamento e acabamento de couro, na produção de aço refratário, galvanoplastia, fabricação catalítica e na produção de ácido crômico.	0.01	Danos no fígado, dor de cabeça, diarreia, náusea, vômito, cancerígeno.
Zinco (Zn)	Refinarias, fabricação de latão, mineração.	5.00	Letargia, sinais neurológicos e aumento da sede, febre de fumo metálico de curta duração.
Níquel (Ni)	Galvanoplastia, esmaltagem de porcelana, formulação de tintas, metais não ferrosos.	0.01	Câncer de pulmão, bronquite crônica, função pulmonar reduzida.
Cádmio (Cd)	Refino, mineração, soldagem, plástico, pesticidas, fertilizantes.	0.005	Perda de peso, distúrbio renal, lesão renal, bronquite, distúrbio gastrointestinal, carcinógeno humano, doença de Itai-Itai, hipertensão, medula óssea, insuficiência pulmonar, câncer.

Fonte: Adaptado de Razzak et al., 2022.

Os metais tóxicos presentes nos ambientes apresentam propriedades de bioacumulação, biomagnificação e persistência na cadeia alimentar (Naggar; Khalil; Ghorab, 2018). A bioacumulação e a biomagnificação transformam concentrações inicialmente consideradas seguras em níveis tóxicos para diferentes espécies da biota e também para os seres humanos (Razzak et al., 2022). Já a persistência garante efeitos de longo prazo mesmo após a interrupção das emissões (Alzain, 2023).

Dentre os diversos metais tóxicos o cromo é amplamente utilizado pela indústria e apresenta elevada toxicidade, mesmo em baixas concentrações em corpos d'água, representando uma ameaça significativa aos ecossistemas aquáticos, à qualidade da água e à saúde pública (Juturu; Selvaraj; Murty, 2024).

3.2.1.1 Cromo

O cromo (Cr), um metal de transição encontrado em rochas, solo e poeira vulcânica, apresenta propriedades únicas, como resistência à corrosão, alto ponto de fusão, habilidades de mudança de cor (Juturu; Selvaraj; Murty, 2024). Ele também apresenta várias formas de

oxidação, variando de -IV a +VI, prevalecendo na natureza nas formas de cromo hexavalente (Cr (VI)) e trivalente (Cr (III)) (Sampaio et al., 2015).

O cromo liberado no ar, na água e no solo pode ser transportado entre os diversos compartimentos ambientais por meio de processos de transporte intermediário. Uma vez no ambiente, ele pode ser absorvido por receptores humanos e ecológicos (Kimbrough et al., 2010). Nesse sentido, a toxicidade está diretamente relacionada ao seu estado de oxidação, sendo as formas Cr(VI) e Cr(III) as mais estáveis, e sua relação com a exposição humana é de grande interesse (Liu et al., 2023).

Traços de Cr(III) são considerados essenciais como suplemento nutricional para humanos e animais, desempenhando um papel importante no metabolismo da glicose (Katsas et al., 2024). Entretanto, pode se tornar prejudicial quando presente em excesso (Saad; El-Sikaily; Kassem, 2016).

O Cr(III) geralmente é encontrado sob a forma de complexos com ligantes inorgânicos (Cl^- , NO_3^- , etc.) ou orgânicos (R-COOH, etc.), ligados à matéria orgânica no solo e em ambientes aquáticos (Ghanim et al., 2022; Hossini et al., 2022).

O Cr(VI), por sua vez, encontra-se na forma de oxianions (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), os quais são solúveis em água e facilmente transportáveis, sendo portanto, um agente poluidor de diversos ambientes (Sampaio et al., 2015). Esta forma hexavalente do cromo pode ser até 500 vezes mais tóxica que sua forma trivalente, devido à sua elevada solubilidade e mobilidade (Nur-E-Alam et al., 2020).

Compostos de Cr(VI), como cromato de cálcio, cromatos de zinco, cromato de estrôncio e cromatos de chumbo, são altamente tóxicos e cancerígenos por natureza (Jaishankar et al., 2014). A exposição crônica e a bioacumulação de cromo, podem resultar em toxicidade e diversos efeitos fisiopatológicos, incluindo reações alérgicas, anemia, queimação e feridas, especialmente no estômago e intestino delgado, além de danos ao sistema reprodutor masculino e efeitos adversos sobre vários sistemas biológicos (Hossini et al., 2022). Além disso, a capacidade do Cr(VI) de penetrar os tecidos humanos pode causar danos ao DNA, estresse oxidativo, doenças degenerativas e aumento do risco para vários tipos de câncer (Miranda et al., 2023).

Em uma investigação sobre a neurotoxicidade do Cr(VI), foi observado que o metal é capaz de induzir danos oxidativos generalizados no cérebro, afetando o neurodesenvolvimento, sendo mais tóxico para neurônios imaturos. Crianças expostas

podem apresentar problemas de desenvolvimento neurológico, e gestantes expostas têm risco aumentado de dar à luz crianças com autismo (Wise et al., 2022).

Nas plantas, o Cr(VI), é capaz de afetar o crescimento e desenvolvimento, interferindo no processo de germinação, no crescimento de raízes, caules e folhas. Também provoca efeitos deletérios em processos fisiológicos, como fotossíntese, relações hídricas, nutrição mineral e metabolismo (Shanker et al., 2005).

A presença de Cr(VI) em peixes pode acarretar alterações hematológicas e citotoxicidade, modificando o comportamento das espécies. Dentre os efeitos observados estão hipertrofia e paraplegia no epitélio branquial, natação irregular e suspensão da alimentação (Aslam; Yousafzai, 2017; Garai et al., 2021).

Altas concentrações de Cr(VI) podem ser encontrados nos ambientes receptores como resultado das inúmeras intervenções humanas associadas à industrialização, tais como curtimento de peles, polimento de metais, produção de aço refratário, fabricação de tintas, galvanoplastia, produção de celulose, refino de petróleo e preservação de madeira (Ghanim et al., 2022, Liu et al., 2023).

Notoriamente, as atividades antropogênicas levaram à contaminação generalizada dos ambientes por este metal e aumentaram a sua biodisponibilidade e biomobilidade (Deveci; Kar, 2013). Como consequência, os ambientes aquáticos são diretamente impactados pela descarga de resíduos industriais com altas concentrações de Cr (VI), e a toxicidade do cromo na biota, bem como sua bioacumulação em certos organismos, pode causar desequilíbrios em todo o ecossistema (Aslam; Yousafzai, 2017).

Diante do exposto, a implementação de estratégias eficazes de tratamento de águas residuais contaminadas com cromo é crucial para mitigar seus efeitos adversos ao meio ambiente e à saúde humana.

3.2.2 Corantes sintéticos

Os corantes sintéticos representam uma fonte potencial de poluição em ecossistemas aquáticos. As águas residuais geradas por indústrias como têxteis, papel, borracha, impressão, couro e tecidos são os principais contribuintes da contaminação desses ambientes por corantes (Crini et al., 2019). Estima-se que aproximadamente 800.000 toneladas de corantes sintéticos sejam produzidos anualmente, sendo amplamente utilizados nas indústrias supramencionadas (Senguttuvan et al., 2022).

As indústrias têxtil e de vestuário são as maiores responsáveis pela descarga da grande quantidade de águas residuais contendo corantes, respondendo por mais da metade dos efluentes corantes lançados no meio ambiente em todo o mundo (Katheresan; Kansedo; Lau, 2018). Esses efluentes, frequentemente descartados sem tratamento adequado, apresentam sérios riscos ao meio ambiente devido à toxicidade e à aparência desagradável dessas substâncias químicas (Mashkoor; Nasar, 2020).

Nos sistemas aquáticos, os corantes podem reduzir a penetração de luz solar na água, comprometendo o processo de fotossíntese, reduz o teor de oxigênio da água, causando estresse metabólico, necrose floral, morte e diminuição do crescimento da fauna (Alzain, 2023). Isso afetaria diretamente a produção e a sobrevivência de fitoplâncton, base da cadeia alimentar aquática, podendo desencadear o colapso de todo o ecossistema (Moorthy et al., 2021). Além disso, os corantes, seus intermediários sintéticos e produtos de degradação podem formar compostos aromáticos altamente tóxicos, com propriedades mutagênicas e potencialmente carcinogênicas. Esses compostos também podem causar doenças respiratórias, dermatite de contato, irritações cutâneas e nas mucosas (Oladoye et al., 2022).

A maioria dos corantes apresenta baixa biodegradabilidade e, em geral, não são eliminados durante os processos convencionais de tratamento de água (Kummerer, 2010). Sua persistência no ambiente está relacionada à elevada estabilidade térmica, fotoquímica e à resistência por agentes químicos como sabões e detergentes (Rápó; Tonk, 2021).

As moléculas dos corantes normalmente são compostas por dois componentes principais: os cromóforos, responsáveis pela produção da cor, e os auxocromos, que podem não apenas complementar o cromóforo, mas também tornar a molécula solúvel em água (Gupta; Suhas, 2009). Os cromóforos contêm átomos, como nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S), incorporados em grupos azo (-N=N-), carbonila (=C=O), sulfeto (C=S), nitroso (NO ou N-OH) e nitro (-NO₂ ou NO-OH). Estes grupos cromóforos são insaturados e consistem em heteroátomos ou grupos de heteroátomos nos quais há um arranjo sucessivo de ligações simples e duplas que ressoam, permitindo a absorção de luz visível (Alzain et al., 2023).

A maioria dos corantes possui grupos auxocromos, que não são responsáveis pela cor, mas aumentam a intensidade da cor. Esses grupos incluem hidroxilas (-OH), aminas (-NH₃), carboxilas (-COOH) e sulfonatos (HSO₃). A maioria dos cromóforos são aceptores de elétrons, enquanto os grupos auxocromos são geralmente aceptores de elétrons no lado

oposto da molécula (Alzain et al., 2023). Outra parte crucial da molécula do corante é o cromógeno, uma estrutura aromática, geralmente benzeno, naftaleno ou antraceno. Devido à sua complexidade estrutural, os corantes podem ser classificados com base na estrutura química em: corantes diretos, básicos, solventes, reativos e de cuba (Saeed et al., 2022). A Tabela 2 apresenta essa classificação.

Tabela 2. Classificação dos corantes com base em sua estrutura química.

Corantes Diretos	Corantes Básicos	Corantes solventes	Corantes reativos	Corantes de cuba
Compostos poliazóicos	Hemicianina	Compostos azo	Azo metálico	Antraquinonas
Estilbenos	Triarilmetano	Antraquinonas	Trifendioxazina	<i>In gold</i>
Ftalocianinas	Cianina	Ftalocianina	Ftalocianina	
oxazinas	Tiazina	Triarilmetano	Formazan	
	Oxazina		Antraquinonas	
	Acidina			

Fonte: Adaptado de Saeed et al (2022).

Ocasionalmente, os corantes podem também ser classificados conforme sua aplicação ou solubilidade. Por exemplo, corantes ácidos, básicos, diretos, mordentes e reativos são geralmente solúveis, enquanto os corantes azo, dispersos, sulfurosos e de cuba são, em geral insolúveis (Katheresan; Kandedo; Lau, 2018).

A potencial toxicidade dos corantes e de seus precursores têm gerado constante preocupação. Sua alta estabilidade à luz, calor, agentes oxidantes torna o tratamento de efluentes contendo esses compostos um grande desafio (Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020).

3.2.2.1 Azul de metileno (AM)

O corante azul de metileno (AM) é classificado como um corante catiônico, tiazínico e primário (Khan et al., 2022). Trata-se de um composto aromático heterocíclico, de fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl$, peso molecular de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ e que apresenta máxima absorção de luz em torno de 664 nm (Oladoye et al., 2022).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o nome químico do azul de metileno é cloreto de 3,7-bis (dimetilamino) fenotiazina, também

conhecido como cloreto de tetra metilitionina (Khan et al., 2022). A Figura 1 ilustra a estrutura química do azul de metileno, enquanto a Tabela 3 apresenta suas principais propriedades físico-químicas.

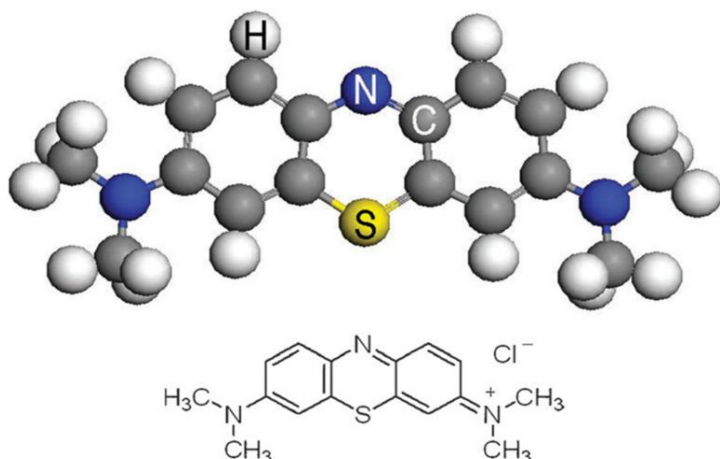


Figura 1. Modelo e estrutura da molécula do corante AM.

Fonte:(Khan et al., 2022).

Tabela 3. Outras propriedades físico-químicas do corante AM.

Parâmetros	Valores/nomes
Comprimento de onda máximo de absorção (λ máx.)	664nm
Outro nome	Azul suíço
Ionização	Básico
Grau de solubilidade	3.55%
Nome do índice de cores	Azul básico 9
Número de índice de cores	52015
pH aquoso	Fortemente ácido entre pH 2,0–3,5

Fonte: Adaptado de Oladoye et al., (2022).

O azul de metileno é amplamente utilizado como corante em papéis, lã, seda e algodão (Genli et al., 2022). Além disso, é empregado pelas indústrias alimentícia, cosmética

e farmacêutica (Oladoye et al., 2022). Na área médica, é utilizado como marcador e indicador em procedimentos cirúrgicos, auxílio no tratamento de doenças dermatológicas, como herpes labial, eczema herpético, candidíase oral e leishmaniose cutânea e no tratamento de vasoplegia no pós-operatório de cirurgia cardíaca (Levin et al., 2004).

Entretanto, o descarte inadequado de AM em corpos hídricos representa um risco para a saúde humana, podendo causar cianose, necrose tecidual, formação de corpos de Heinz, vômitos, icterícia, choque e aumento da frequência cardíaca (Mashkoor; Nasar, 2020). Em temperatura ambiente, o corante é altamente solúvel em água, sendo bastante estável em soluções aquosas (Saraswathi; Makeswari, 2020). Apresenta ainda elevado coeficiente de absorção molar, aproximadamente $8,4 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, o que pode resultar em uma atenuação da transmitância da luz solar e, assim, impedir que a iluminação penetre no corpo aquático (Hassan; Carr, 2018), afetando negativamente o processo de fotossíntese, a demanda química de oxigênio (DQO), a demanda biológica de oxigênio (DBO) e, por consequência, a disponibilidade de oxigênio no ambiente aquático (Sahu; Poler, 2024).

O AM é considerado tóxico, ambientalmente persistente, não biodegradável e estável à luz, ao calor, à água e a oxidação, o que o torna uma ameaça significativa à vida aquática, à fauna e, indiretamente, à saúde humana (Rehman et al., 2024).

Um estudo sobre a toxicidade de AM em microalgas revelou que o corante inibiu seu crescimento e reduziu a oxigenação da água, devido à inibição da fotossíntese. Como as microalgas são os produtores primários essenciais nos ecossistemas aquáticos, sua redução pode levar à instabilidade ecológica e à eutrofização (Moorthy et al., 2021).

Outro estudo analisou os efeitos tóxicos agudos e crônicos do AM no zooplâncton *Daphnia magna*. Os resultados indicaram que valores superiores a $4 \mu\text{g/L}$ afetaram negativamente a frequência cardíaca, os batimentos dos membros torácicos e a capacidade reprodutiva desses organismos (Li et al., 2023).

Devido à complexidade estrutural e à resistência química do AM, ele é reconhecido como um dos corantes mais desafiadores no tratamento de efluentes (Anushree; Philip, 2019; Singh et al., 2023). Portanto, são urgentes o desenvolvimento e a implementação de métodos ecológicos e eficazes para o tratamento, manejo e purificação de efluentes contaminados por esse corante antes do seu descarte em corpos aquáticos.

3.3 Técnicas para remoção de poluentes em efluentes aquáticos

A água é considerada um recurso essencial para a vida e o desenvolvimento sustentável, sendo também um componente relevante para a manutenção dos ecossistemas e da saúde humana (Jan et al., 2023; Wato; Amare, 2020). Entretanto, atividades antrópicas, como práticas agrícolas, processos industriais e o crescimento populacional, têm intensificado a contaminação dos corpos hídricos com substâncias como resíduos farmacêuticos, pesticidas, corantes e metais pesados (Bochynska et al., 2024; Srivastava et al., 2020). A presença desses poluentes representa sérios riscos ambientais e à saúde pública, sendo um dos principais desafios globais na gestão de recursos hídricos (Malik et al., 2020; Satyam; Patra, 2024). Como resposta, diversas estratégias de remediação têm sido desenvolvidas na intenção de eliminar ou reduzir a presença desses compostos.

Dentre os métodos utilizados para o tratamento de águas contaminadas, destacam-se técnicas físicas, químicas e biológicas, como ultrafiltração (Yang et al., 2022), troca iônica (Fu et al., 2022), eletrodialise (Yi et al., 2023), osmose reversa ((Alkhanjaf et al., 2024), coagulação-floculação (Ihaddaden et al., 2022), precipitação química (Ko, 2024) e fitorremediação (Liu et al., 2024). Apesar de eficientes, essas abordagens apresentam limitações relacionadas ao alto custo, elevado consumo de energia e reagentes, além da geração de resíduos secundários, e mesmo limitações na remoção de níveis de traços e ultratraços de metais (Adel et al., 2022).

Nesse cenário, a adsorção surge como uma alternativa promissora por reunir simplicidade operacional, alta eficiência, baixo custo e possibilidade de regeneração do material adsorvente (Huang et al., 2023b; Zhang et al., 2023). Além disso, a adsorção pode ser particularmente atrativa quando se utilizam adsorventes derivados de resíduos naturais, os quais são abundantes, economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis (Zhao et al., 2025).

3.3.1 Adsorção

3.3.1.1 Fundamentos da adsorção

A ciência da adsorção e o desenvolvimento de adsorventes vêm sendo estudados há várias décadas, com registros históricos de sua aplicação desde a antiguidade ((Dąbrowski, 2001). Egípcios e sumérios já usavam carvão por volta de 3.750 a.C., inicialmente na metalurgia, em aplicações medicinais e purificação de água (Kammerer; Carle; Kammerer,

2011). O termo “adsorção” foi proposto por du Bois-Reymond, mas introduzido na literatura por Kayser em 1881, que também propôs os conceitos de “isotermas” e “curva isotérmica”, fundamentais para o entendimento do processo adsorptivo (Dąbrowski, 2001). A Tabela 4 resume os principais marcos históricos no desenvolvimento da ciência da adsorção.

Tabela 4. Cronologia do uso da adsorção.

Data	Explorador	Significado
3750 a.C.	Egípcios sumérios	Utilização de carvão vegetal para redução de minérios de cobre, zinco e estanho para a fabricação de bronze.
1550 a.C.	Egípcios	Aplicação de carvão vegetal para fins medicinais para adsorver vapores odoríferos de feridas putrefativas e do intestino
460 a.C.	Hipócrates e Plínio	Introduziu o uso de carvão para tratar uma ampla gama de afecções, incluindo epilepsia, clorose e antraz.
460 a.C.	Fenícios	Primeira aplicação registrada de filtros de carvão para purificação de água potável.
157 d.C	Cláudio Galeno	Introduziu o uso de carbonos de origem vegetal e animal para tratar uma ampla gama de reclamações.
1773/1777	Scheele/Fontana	Relatou alguns experimentos de absorção de gases pelo carvão e argilas derivadas de várias fontes.
1786/1788	Lowitz	Uso de carvão para descoloração de soluções de ácido tartárico como resultado da adsorção de impurezas orgânicas.
1793	Kehl	Utilidade do carvão para remoção de odores de úlcera gangrenosa e carvões aplicados de origem animal para remoção de cores do açúcar.
1794		O carvão era utilizado na indústria açucareira na Inglaterra como agente descolorante de xaropes de açúcar.
1814	De Saussure	Iniciou estudos sistemáticos de adsorção de vários gases por substâncias porosas como espuma do mar, cortiça, carvão e amianto. Ele descobriu o caráter exotérmico dos processos adsorptivos.
1881	Kayser	Termos introduzidos “adsorção”, “isotérmica” ele também desenvolveu alguns conceitos teóricos que se tornaram básicos à teoria da adsorção monomolecular.
1879/1883	Chapuis	Fez as primeiras medições calorimétricas de geração de calor durante o umedecimento de vários carbonos por líquidos
1901	Ostreyko	Definição base para o desenvolvimento comercial de carvões ativados através de processos que envolvem a incorporação de cloretos metálicos com materiais carbonáceos antes da carbonização. Início de uma nova

		técnica analítica, mas também a origem de um novo campo da ciência de superfície.
1904	Dewar	Foi encontrada adsorção seletiva de oxigênio de sua mistura com nitrogênio, durante a absorção de ar pelo carvão.
1909	McBain	Propôs o termo “adsorção” para determinar um processo muito mais lento. Propôs o termo “sorção” tanto para adsorção quanto para absorção.
1911		Foi fundada a fábrica NORIT em Amsterdã, hoje uma das mais avançadas fabricantes internacionais de carbonos ativos.
1911		Foi construída uma instalação de destilação de madeira em Hajnówka (Leste da Polônia), inicialmente fabricando carbonos ativos exclusivamente a partir de materiais de madeira.
		A Primeira Guerra Mundial introduziu o problema da proteção dos humanos nas vias respiratórias de agentes tóxicos de guerra.
1915	Zelinsky	O professor da Universidade de Moscou foi o primeiro a sugerir e aplicar o uso de carvões ativos como meio de adsorção de gás em máscaras.
1956	Barrer/Breck	Inventaram o método de síntese de zeólita. Neste ano, a norte-americana Linde Company iniciou a produção de zeólitas sintéticas em escala comercial.

Fonte: Adaptado de Dąbrowsk (2021).

Nas últimas décadas, a adsorção consolidou-se como uma das técnicas mais eficazes para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos da água (Adel et al., 2022; Isaeva et al., 2021). Isso deve-se principalmente ao avanço no desempenho dos adsorventes e ao maior entendimento dos mecanismos envolvidos nos processos adsorptivos (Anwar et al., 2009; Worch, 2012).

De forma geral, a adsorção pode ser descrita como um acúmulo de espécies químicas na interface entre uma fase fluida (líquida ou gasosa) e uma superfície sólida ou líquida (Worch, 2012). Segundo a IUPAC, trata-se do aumento da concentração de uma substância na interface entre duas fases devido à atuação de forças de superfície (Majd et al., 2022).

Mais especificamente, a adsorção é um fenômeno baseado na transferência de massa, no qual certos sólidos ou líquidos são capazes de reter em suas superfícies moléculas presentes na fase fluida, promovendo a separação dos constituintes desta fase. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorbato ou adsorvato, enquanto a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula chama-se adsorbente ou adsorvente (Nascimento et al., 2020).

Modificações nas propriedades da fase fluida, como pH, temperatura ou concentração, podem provocar a liberação do adsorvato da superfície do adsorvente e transferir de volta para a fase fluida, esse processo reverso é chamado de dessorção (Worch, 2012). Na Figura 2 estão ilustrados os termos fundamentais envolvidos no processo de adsorção.

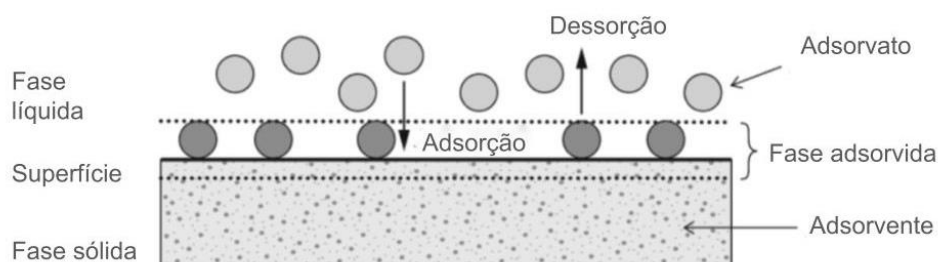


Figura 2. Termos fundamentais dos processos de adsorção.

Adaptado de Worch (2021).

A adsorção pode ser classificada em dois tipos principais, conforme a natureza da interação entre o adsorvente e o adsorvato (Li et al., 2020):

- **Adsorção física (fisissorção):** é caracterizada por interações eletrostáticas fracas, incluindo forças de London, forças dipolo-dipolo e interações de Van der Waals, geralmente inferiores a 50 kJ/mol. Trata-se de um processo reversível e não seletivo, que ocorre próximo da temperatura crítica do adsorvato, sendo assim um método espontâneo e exotérmico por natureza (Kainth; Sharma; Pandey, 2024; Mashkoor; Nasar, 2020). Os mecanismos associados à fisissorção dependem do volume de poros, distribuição de tamanho de poros e área de superfície específica, ocorrendo tipicamente com formação de multicamadas (Dong et al., 2024).
- **Adsorção química (quimissorção):** envolve a formação de ligações químicas, iônicas ou covalentes, que se formam entre o adsorvato e o adsorvente por meio do compartilhamento ou transferência de elétrons, as quais possuem energias significativamente mais elevadas (60 a 450 kJ/mol) (Al-Ghouti; Da'ana, 2020). A quimissorção resulta na formação de uma monocamada de adsorvato e pode ocorrer em todas as temperaturas, sendo irreversível e seletiva (Mashkoor; Nasar, 2020). Esses dois mecanismos estão representados esquematicamente na Figura 3.

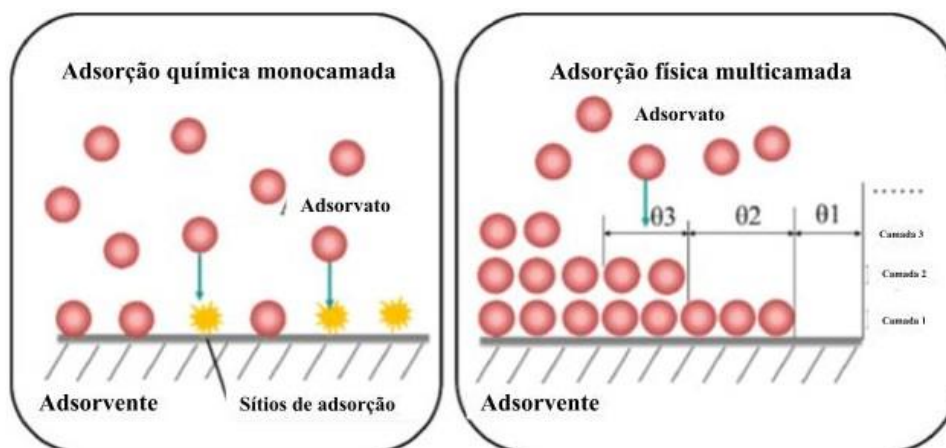


Figura 3. Mecanismos de fisissorção e quimissorção

Adaptado de Wang; Guo (2020).

O conhecimento sobre os mecanismos de adsorção é fundamental para o planejamento dos adsorventes e dos sistemas de adsorção, pois pode levar a um melhor desempenho do adsorvente e à remoção mais precisa do contaminante (Kainth; Sharma; Pandey, 2024).

3.3.1.2 Condições que influenciam o processo de adsorção

A eficiência da adsorção depende de vários fatores relacionados tanto ao adsorvente quanto ao adsorvato, além das condições operacionais do sistema. Entre as características dos adsorventes que mais influenciam no desempenho da adsorção estão a área superficial específica, o volume e distribuição dos poros, a presença de grupos funcionais e a natureza química do material (Worch, 2012). Quanto ao adsorvato, parâmetros como pH, solubilidade e polaridade podem influenciar drasticamente a adsorção (Nascimento et al., 2020). Outros parâmetros operacionais, como temperatura do sistema, tempo de contato entre as fases, concentração inicial do adsorvato, dosagem do adsorvente e velocidade de agitação, também podem exercer um papel importante na eficiência do processo (Somashekara; Mulky, 2023).

Estudos apontam, por exemplo, que a adsorção de azul de metileno em águas residuais é fortemente influenciada pelo pH, dosagem do adsorvente, temperatura e concentração inicial do corante (Oladoye et al. 2022). No caso de metais, o pH inicial, a

temperatura, a dosagem do adsorvente e o tempo de contato também são fatores críticos (Rajendran et al., 2022).

Considerando a diversidade de variáveis, nesta seção são abordados apenas os principais fatores com maior impacto sobre a eficiência dos processos adsorptivos.

Influência do pH

O pH exerce influência determinante sobre os processos de adsorção, afetando tanto as propriedades do adsorvente quanto as do adsorvato (Çesko et al., 2025). Ele é capaz de influenciar a magnitude das cargas eletrostáticas, o grau de ionização e a química superficial dos adsorventes, além de interferir na forma iônica ou na polaridade das moléculas adsorvidas (Tan et al., 2015).

No caso da adsorção de corantes, observa-se uma tendência na qual em soluções ácidas ($\text{pH} < 7$), a eficiência de remoção de corantes catiônicos costuma diminuir, enquanto a de corantes aniônicos tende a aumentar (Chen et al., 2023). Por outro lado, em condições alcalinas ($\text{pH} > 7$), o comportamento se inverte e a eficiência de remoção de corantes catiônicos aumenta, enquanto a adsorção de corantes aniônicos diminui (Al-Asadi et al., 2023). Esse padrão foi evidenciado na remoção de azul de metileno, um corante catiônico, por carvão ativado derivado de casca de *Quercus cerris*. Os resultados indicaram que, em pH 10 ou superior, a taxa de remoção atingiu 99,64%, enquanto, em pH mais baixos, essa eficiência foi drasticamente reduzida (Çesko et al., 2025). Esse comportamento pode ser atribuído à intensificação da atração eletrostática entre a superfície carregada negativamente do adsorvente e a molécula do corante, carregada positivamente, à medida que meio se torna mais alcalino (Saha et al., 2020).

Em relação à íons metálicos, o pH também é um parâmetro crítico, pois interfere na ionização, na especiação e na solubilidade desses íons, afetando diretamente a capacidade adsorptiva (Khanzada et al., 2024; Wibowo et al., 2024). Essas alterações podem modificar os mecanismos de interação entre os metais e os adsorventes por meio de atração eletrostática, complexação e reações redox (Luu et al., 2022). Por exemplo, no estudo da remoção de Se(VI) e Cr(VI) por hidrocarvão derivado de uma mistura de biomassa (quitosana, cebola, galhos de salgueiro), observou-se que, em pH 2 e 5, a eficiência de remoção de Se (VI) foi próxima de 99%, reduzindo para 90% em pH 7. A remoção de Cr

(VI) seguiu tendência semelhante, com remoções próximas a 97,8% em pH entre 3 e 7 (Zhen et al., 2025).

Portanto, entender o efeito do pH é fundamental para a otimização dos sistemas adsorptivos e alcançar a remoção eficaz de poluentes. No entanto, uma avaliação mais precisa da afinidade entre o adsorvato e a superfície do adsorvente pode ser obtida por meio um parâmetro mais refinado, conhecido como ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é um parâmetro fundamental na determinação do pH ideal para otimizar os processos de adsorção (Saha; Saba; Reza, 2019). O pH_{PCZ} corresponde ao valor de pH no qual a carga da superfície do adsorvente assume um valor zero, ou seja, os sítios ativos carregados positivamente e negativamente estão em equilíbrio (Fiol; Villaescusa, 2009). Nesse ponto, a superfície do adsorvente atua como um tampão, mantendo o pH da solução praticamente constante, independentemente do pH inicial (Silva et al., 2020).

A base teórica que sustenta a determinação do ponto de carga zero parte do pressuposto que os íons hidrogênio (H^+) e hidroxila (OH^-) são determinantes do potencial de carga superficial. Em meio aquoso, o adsorvente pode interagir com esses íons, e a carga superficial de suas partículas será diretamente influenciada pelo pH da solução (Nascimento et al., 2020). Os grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente podem se protonar ou desprotonar, dependendo das características químicas da superfície do adsorvente (Alghamdi; El Mannoubi, 2021). Quando o pH da solução é superior ao pH_{PCZ} , a superfície do adsorvente tende a se desprotonar, adquirindo carga negativa, condição favorável à adsorção de espécies catiônicas. Em pH inferior ao pH_{PCZ} , ocorre a protonação dos grupos funcionais, o que favorece a adsorção de espécies aniônicas (Escobar et al., 2021; Lobo et al., 2024).

Portanto, a compreensão do pH_{pcz} permite levantar hipóteses sobre a ionização de grupos funcionais suas interações com espécies em solução e definir as propriedades eletrocinéticas da superfície adsorvente (Rajapaksha et al., 2022; Saha et al., 2020), sendo assim, essencial para interpretar os mecanismos de adsorção, prever interações entre adsorventes e adsorvatos, e otimizar o desempenho dos sistemas de remoção de contaminantes.

Influência da temperatura

A temperatura influencia diretamente os parâmetros termodinâmicos da adsorção, sendo capaz de alterar o equilíbrio do processo conforme a natureza da interação entre adsorvente e adsorvato, exotérmica ou endotérmica (Mei; Zhuang; Wang, 2025). De modo geral, o aumento da temperatura favorece processos endotérmicos, indicando maior capacidade de adsorção devido ao aumento da energia cinética das moléculas e da taxa de difusão dos solutos de adsorvato (Sen, 2023). Em contrapartida, uma redução na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura caracteriza um processo exotérmico, decorrente da diminuição nas forças atrativas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (Lan et al., 2022).

O aumento da temperatura pode intensificar a constante de velocidade da adsorção, aumentar a mobilidade das espécies do adsorvato e a taxa de difusão intrapartícula, facilitando a penetração do adsorvato nos poros dos adsorventes (Nascimento et al., 2020). Além disso, temperaturas mais altas tendem a diminuir a viscosidade da solução, o que acelera o transporte das moléculas por toda a camada limite, tanto externa quanto interna adsorvente. Em alguns casos, também pode ocorrer a desobstrução de poros, permitindo a penetração de moléculas maiores (Nascimento et al., 2020).

Quando o processo adsorptivo ocorre por quimisorção, temperaturas elevadas geralmente aumentam a eficiência da adsorção, em função da ativação da energia necessária para ligações químicas (Rápó; Tonk, 2021). Entretanto, em processos dominados por fisissorção, o aumento da temperatura tende a prejudicar a adsorção, uma vez que o acréscimo na energia cinética reduz a afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente (Pour; Mamaghani; Hashisho, 2025). De modo geral, a elevação da temperatura pode reduzir a força motriz da adsorção, especialmente em sistemas exotérmicos (Mei; Zhuang; Wang, 2025).

A natureza do processo pode ser identificada experimentalmente. Por exemplo, na remoção de Cr (VI) por hidrocarvão feito de resíduos da avicultura (cama de frango), observou-se um aumento na capacidade de adsorção de 20,76 para 25,42 mg g⁻¹ com a elevação da temperatura de 20 para 74 °C, evidenciando um comportamento endotérmico. A maior mobilidade dos íons Cr (VI) e a possível exposição de grupos funcionais em temperaturas mais altas explicam esse resultado (Ghanim et al., 2022). Em contraste, estudos com adsorventes feitos de casca de laranja mostraram a redução na capacidade de adsorção

de azul de metileno e alaranjado de metila nas temperaturas entre ~25 e 50 °C, indicando um processo exotérmico, tipicamente associado a fenômenos de fisissorção (Hamad et al., 2024).

Em certos casos, no entanto, a temperatura pode não exercer influência significativa. No estudo com biochar para remoção de Cd (II), não foram observadas variações notáveis com a alteração da temperatura (Tan et al., 2015).

As variações de temperatura refletem-se nos parâmetros termodinâmicos, de modo que, a equação da energia livre de Gibbs, descreve a relação entre a energia livre de Gibbs (ΔG^0), a entalpia (ΔH^0), e entropia (ΔS^0) e a temperatura (T):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

A energia livre de Gibbs (ΔG^0) indica a espontaneidade do processo, assim valores negativos de ΔG^0 são associados a reações espontâneas (Duan et al., 2020). Já um valor positivo de ΔH^0 caracteriza um processo endotérmico, como observado na adsorção de certos metais, cuja eficiência aumenta com a elevação da temperatura (Chen et al. 2022).

Influência da concentração inicial do adsorvato

A concentração inicial do adsorvato desempenha um papel crucial na eficiência de processos de adsorção, uma vez que pode afetar o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato no sistema (Deveci, Kar 2013). Esse parâmetro modula a capacidade de remoção de íons metálicos e corantes em solução aquosa, podendo alterar significativamente o desempenho adsorvativo (Bilal et al., 2022).

Em sistemas com corantes, observa-se frequentemente que a capacidade de adsorção do adsorvente diminui com o aumento da concentração inicial do adsorvato. Esse comportamento se deve à saturação progressiva dos sítios ativos superficiais (Oladoye et al. 2022). Uma vez que, a eficiência de remoção depende da interação imediata desses sítios em relação à quantidade de moléculas de adsorvato presente (Bulut; Aydin, 2006). Essa tendência foi demonstrada na adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal por carvão ativado modificado. À medida que a concentração inicial dos corantes aumentou de 50 para 250 mg L⁻¹, a eficiência de remoção do azul de metileno caiu de 99 para 16%, enquanto a do violeta cristal reduziu de 96 para 10% (Gohr et al., 2022).

De forma semelhante, na adsorção de íons metálicos, a concentração inicial do soluto também influencia diretamente a eficiência do processo. Em menores concentrações, há maior disponibilidade de sítios livres, portanto, maior probabilidade de interação entre os íons e a superfície do adsorvente (Bilal et al., 2022). Esse padrão foi observado em um estudo sobre remoção de Pb(II), utilizando cascas de semente de *Mangifera indica*, no qual se constatou um rápido aumento na adsorção durante os primeiros 30 minutos, associado à maior disponibilidade de sítios de ligação livres. Com o tempo, a taxa de adsorção passou a diminuir gradualmente, em decorrência da ocupação progressiva desses sítios e da consequente redução da concentração dos íons em solução (Moyo; Pakade; Modise, 2017).

Propriedades dos adsorventes

O adsorvente é considerado crucial e constitui a base do processo de adsorção. Os adsorventes utilizados no tratamento de água devem apresentar não apenas boa eficiência de adsorção, custo-benefício e propriedades ecológicas, mas também propriedades de separação simples e reprodutibilidade (Somashekara; Mulky, 2023). Portanto, as características intrínsecas dos adsorventes exercem papel fundamental na eficiência dos processos de adsorção. Entre as propriedades mais relevantes destacam-se: área superficial, porosidade, grupos funcionais de superfície, distribuição de poros e capacidade de troca catiônica (Bilal et al., 2022).

A porosidade dos adsorventes é uma característica mais determinante. O tamanho dos poros, em particular, influencia diretamente a eficiência de adsorção, visto que forças tendem a aumentar com redução do diâmetro dos poros, intensificando os pontos de contato entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (Li; Quinlivan; Knappe, 2002), 2002). Em estudo com adsorvente derivado de casca de limão para a remoção de azul de metileno, observou-se que redução no tamanho dos poros elevou a eficiência de remoção de 93,5 para 98,2%, reflexo do aumento da área superficial disponível (Shakoor; Nasar, 2016).

Os poros em materiais adsorventes são geralmente classificados como macroporos (> 50 nm), mesoporos (2-50 nm) e microporos (< 2 nm), sendo que os microporos concentram a maioria dos sítios ativos, enquanto os mesoporos favorecem a difusão intrapartícula (Sotomayor; Cychosz; Thommes, 2018). Assim, uma boa distribuição de poros, combinando microporos para adsorção e mesoporos para acessibilidade, é ideal para um desempenho adsorativo eficiente (Liu; Zheng; Wang, 2011). Adsorventes com poros de

diâmetro reduzido, porosidade razoável, alto volume de microporos e uma rede de poros maiores, demonstram alta capacidade adsortiva (Al-Ghouti, Da'ana 2020).

A presença de grupos funcionais é outra característica importante. Em geral, os adsorventes possuem diversos grupos funcionais como amino, carbonila, carboxila, hidroxila, que atuam como sítios de ligação com poluentes, incluindo metais tóxicos e corantes (Bilal et al., 2022). Por exemplo, grupos carboxílicos mostraram-se eficazes na adsorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} , enquanto grupos lactônicos favoreceram a adsorção de Cd^{2+} (Pathirana et al., 2019). Devido a interação eletrostática entre íons metálicos e grupos funcionais carregados negativamente é um dos principais mecanismos envolvidos. Adicionalmente, outras interações como as forças de *Van der Waals*, ligações de hidrogênio e forças hidrofóbicas também podem contribuir (Liu et al., 2023; Rohman et al., 2024).

Outro fator crucial para se ter resultados favoráveis no processo de adsorção é a dosagem de adsorvente. A quantidade aplicada influencia diretamente a eficiência de remoção, sendo importante para otimizar o processo em termos técnicos e econômicos (Deveci, Kar 2013). Em geral, o aumento da dosagem resulta em maior número de sítios ativos e, conseqüentemente, em maior remoção do adsorvato (Oladoye et al., 2022). Contudo, após certo ponto, o aumento da dosagem pode não resultar em ganhos proporcionais de eficiência, devido à sobreposição e agregação das partículas, o que limita a disponibilidade efetiva dos sítios ativos de adsorção (Ofomaja, 2008; Tan et al., 2015).

Portanto, avaliar os efeitos da dosagem do adsorvente no processo de adsorção evidencia a necessidade de um equilíbrio entre a quantidade de adsorvente e a eficiência de remoção (Kainth; Sharma; Pandey, 2024; Kallel et al., 2016).

3.3.1.3 Isotermas de adsorção

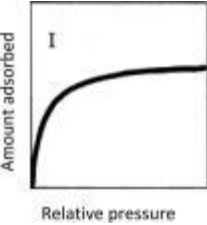
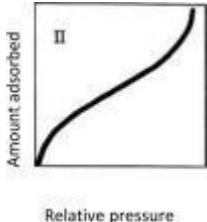
A capacidade adsortiva de um processo é comumente descrita como uma isoterma, a partir da qual é possível compreender o equilíbrio de adsorção e as interações entre os sistemas adsorbato-adsorvente (Lan et al., 2022). As isotermas ilustram a retenção do composto em um adsorvente em comparação com a concentração deste composto ainda na solução, enquanto todos os parâmetros físico-químicos são constantes e especificados (Al-Ghouti; Da'ana, 2020; Vieira et al., 2020). Ou seja, a isoterma de adsorção refere-se à relação

entre as concentrações de adsorvato em equilíbrio na fase líquida e a quantidade de adsorção em equilíbrio na fase sólida a uma determinada temperatura (Mechnou et al., 2024).

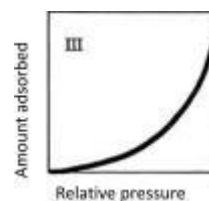
Nesse sentido, a partir da modelagem dos dados de adsorção em equilíbrio pela isoterma é possível investigar as informações de adsorção, tais como os mecanismos de adsorção, a capacidade máxima de adsorção e as propriedades dos processos (Wang; Guo, 2023), contribuindo para a otimização dos processos, caracterização das superfícies dos adsorventes e dimensionamento dos sistemas de tratamento.

Os modelos de isotermas de adsorção, levam em consideração os dados de equilíbrio e as propriedades de adsorção e descrevem os mecanismos de interação entre os poluentes e materiais adsorventes (Majd et al., 2022). Conforme a classificação da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), as isotermas de adsorção podem ser categorizadas em seis tipos com base na forma da isoterma dos pares adsorvato-adsorvente (Ehiomogbe; Ahuchaogu; Ahaneku, 2021), conforme Tabela 5.

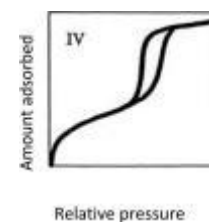
Tabela 5. Tipos de isotermas de adsorção.

Tipo de isotermas	Descrição	Exemplo de gráfico
Isotermas tipo I (convexas para cima)	Caracterizado por um platô horizontal no qual se mantém pressões de gás muito elevadas, podendo ser descrito pela equação de Langmuir.	
Isotermas tipo II	Descreve a adsorção em materiais mesoporosos de monocamada a baixa pressão e em materiais mesoporosos multicamadas a alta pressão, perto da saturação, sem histerese. Tem um ponto de inflexão. Além disso, é observado apenas em sólidos microporosos, não porosos ou dispersos com diâmetro de poro > 50 nm.	

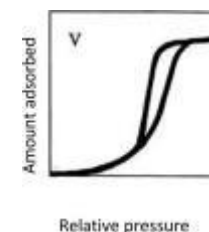
Isotermas tipo III (côncava para cima) Este tipo ocorre onde a interação adsorvato-adsorvato é grande em comparação com a interação adsorvato-adsorvente.



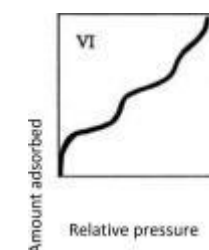
Isotermas tipo IV Este tipo descreve o comportamento específico de adsorção de materiais mesoporosos mostrando a condensação dos poros e a histerese que ocorre entre a dessorção e a adsorção. Possui 2 pontos de inflexão.



Isotermas tipo V Este tipo indica a presença de mesoporos em mudança de fase, podendo ocorrer condensação de poros. Tem um ponto de inflexão.



Isotermas tipo VI Em baixas temperaturas, as camadas se tornarão mais pronunciadas e as isotermas apresentarão adsorvatos multicamadas escalonadas. Possui vários pontos de inflexão.



Fonte: Adaptado de (Al-Ghouti and Da'ana 2020).

Diversas equações empíricas são utilizadas para a investigação do processo de adsorção. Para a adsorção de metais e corantes, alguns modelos foram empregados ao longo dos anos, a saber, Langmuir (Langmuir, 1918), Freundlich (Freundlich, 1907), Temkin (Temkin, Pyzhev 1940), Sips (Sips, 1948) e Dubinin-Redushckevich, sendo os dois primeiros os mais difundidos para a modelagem dos processos. No entanto, destacam-se as equações de dois parâmetros: Langmuir, Freundlich, Temkin, Jovanovic e Harkins-Jura; as

de três parâmetros como Sips, Toth, Hill, Redlich - Paterson e Radke - Prausnit, conforme resumido na Tabela 6.

Tabela 6. Principais equações de isotermas de adsorção de dois e três parâmetros.

Isotermas de dois parâmetros		Isotermas de três parâmetros	
Langmuir	$q_e = \frac{q_e K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Sips	$q_e = \frac{q_s K_s C_e^{1/m}}{1 + K_s C_e^{1/m}}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Toth	$q_e = \frac{q_T C_e}{(1/K_T + K_s C_e^{m_T})^{1/m_T}}$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{B_T} \ln(K_T \times C_e)$	Hill	$q_e = \frac{q_H C_e^{m_H}}{K_H + C_e^{m_H}}$
Jovanovic	$q_e = q_J (1 - e^{-(K_J C_e)})$	Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + A_R C_e^\beta}$
Harkins-Jura	$q_e = \left(\frac{A_{HJ}}{B_{HJ} - \log C_e} \right)^{1/2}$	Radke-Prausnit	$q_e = \frac{q_e K_R C_e}{1 + K_R C_e^{m_R}}$

Fonte: (Ahmed, 2016).

3.3.1.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é geralmente utilizada para avaliar a eficiência do processo de adsorção e prever o tempo de equilíbrio (Lan et al., 2022). Os parâmetros cinéticos são úteis para a previsão da taxa de adsorção, fornecendo informações importantes para projetar e modelar os processos, além de permitir a determinação do mecanismo de adsorção e das possíveis etapas limitantes da taxa de adsorção (Ahmed, 2016).

A cinética de transferência de massa de adsorção inclui três etapas principais (Figura 4). A primeira etapa é a difusão externa, na qual o adsorvato é transferido através do filme líquido que envolve o adsorvente. A força motriz dessa etapa é a diferença de concentrações entre a solução e a superfície do adsorvente. A segunda etapa é a difusão interna, que representa o movimento do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente. Por fim, a terceira

etapa corresponde à adsorção do adsorvato nos sítios ativos do adsorvente (Wang; Guo, 2020).

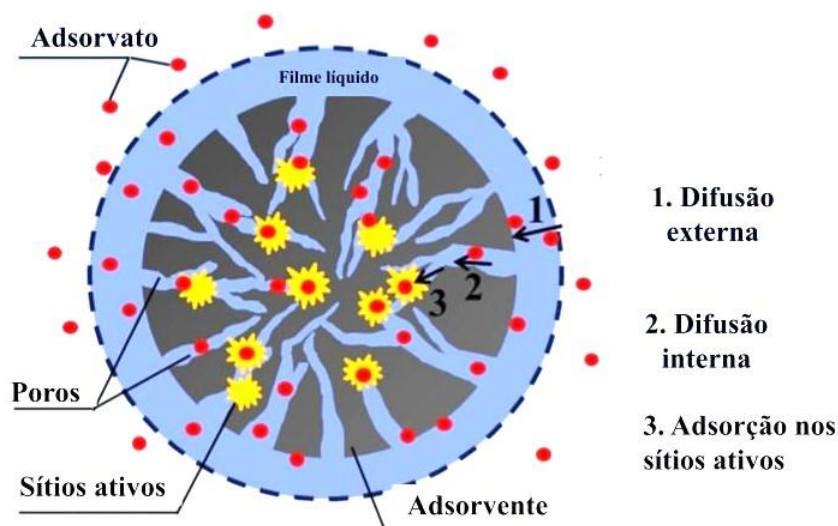


Figura 4. Etapas de transferência de massa na adsorção.

Adaptado de Wang; Guo, (2020).

Para estudar o mecanismo de controle e as possíveis etapas limitantes da taxa de adsorção, diversos modelos cinéticos têm sido aplicados para a compreensão do processo, conforme listado na Tabela 7.

Tabela 7. Modelos cinéticos comuns usados nos processos de adsorção.

Modelo cinético	Equação	Modelo cinético	Equação
Pseudo-primeira ordem	$\ln(q_t - q_e) = \ln(q_e) - K_1 t$	Avram	$\frac{q_t}{q_e} = (1 - e^{(-K_A t)^{n_A}})$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{1}{q_e}$	Freundlich modificado	$q_t = K_m C_0 t^{1/m}$

Difusão intrapartícula	$q_t = K_3 t^{1/2} + C$	Equação BWS	$\frac{q_t}{q_e} = [1 - (1 + (n - 1)(\frac{t}{\tau})^{\alpha-1/n-1})]$
Elovich	$q_t = \frac{1}{b} \ln(a \times b) + \frac{1}{b} \ln(t)$	Bangham	$\log \log \left(\frac{C_t}{C_0 - q_t m} \right) = \beta + \alpha \log t$
Difusão de filmes	$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = -K_4 t + A$	Difusão de filmes de Boyd	$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 B t}$

Fonte: Ahmed (2016).

3.3.1.5. Materiais adsorventes aplicados à remoção de poluentes

O uso da adsorção como método de remoção de corantes e metais tóxicos de ambientes aquáticos ao longo do tempo tem mostrado sua eficácia e vários adsorventes, naturais ou sintéticos, têm sido testados para essa finalidade (Shakoor; Nasar, 2016; Singh et al., 2018), dentre os quais estão, o carvão ativado (Farkhan et al., 2025), biochar (Abdel Azim et al., 2024), nanotubos de carbono (Lan et al., 2025), nanocompósitos (Shaghaleh et al., 2025), argilas (Kouda et al., 2025), zeólitas (Salih, 2025), polímeros (Ma et al., 2025) e outros.

Os adsorventes podem ser considerados sintéticos ou de origem natural. A síntese de íons metálicos e nanopartículas são exemplos de adsorventes sintéticos cuja origem química não é de organismos vivos ou da natureza. Por outro lado, adsorventes naturais são sorventes que vêm da natureza, como resíduos agrícolas, microrganismos, argilas, dentre outros; e esses materiais são conhecidos por seus baixos custos (Husien et al., 2022). Ademais, os adsorventes também podem ser classificados em adsorventes comerciais e materiais de baixo custo, que se referem a materiais derivados de fontes naturais (Singh et al., 2018). Vários adsorventes foram indicados para remoção de poluentes de águas poluídas, como mostrado na Figura 5.

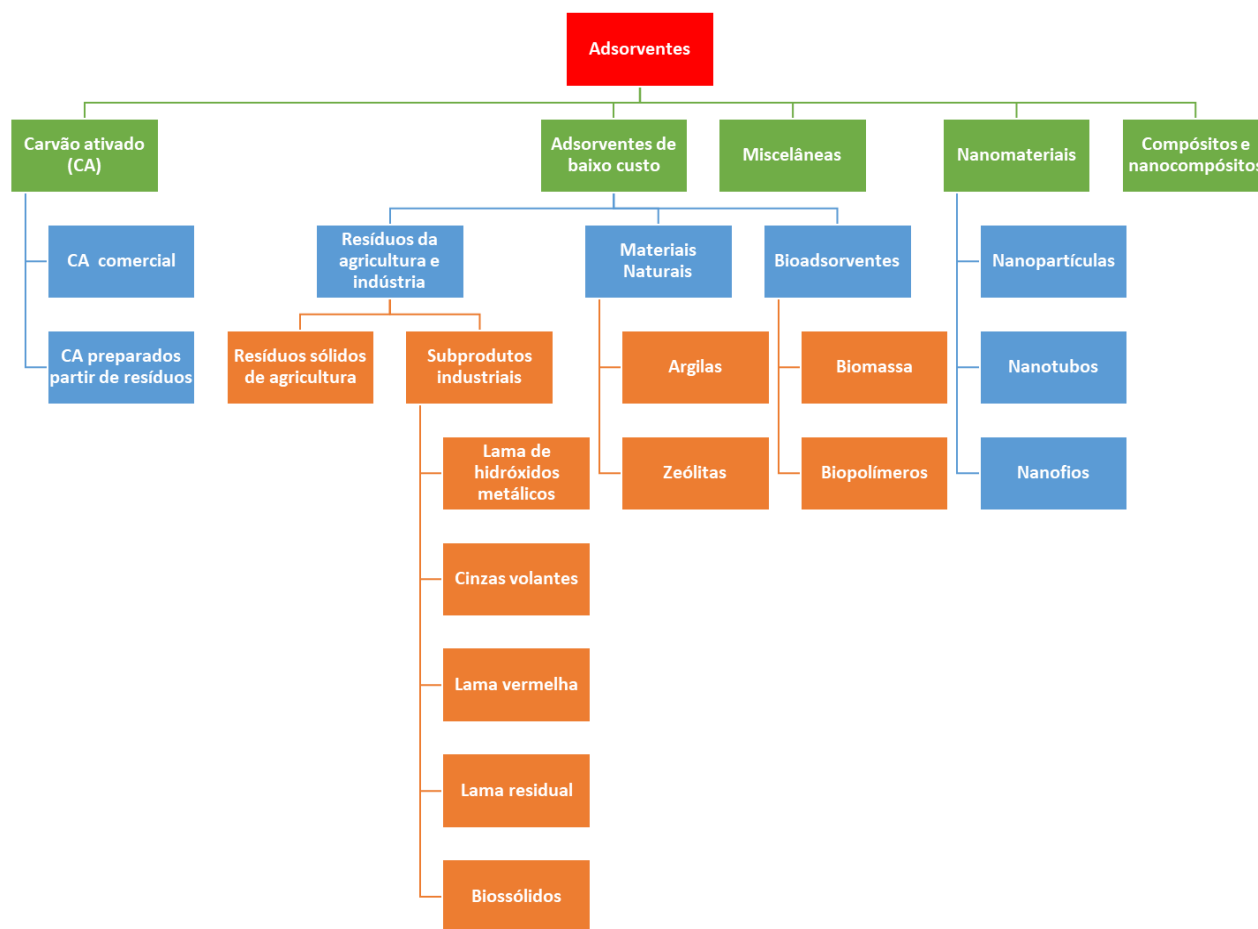


Figura 5. Principais adsorventes utilizados para remoção de poluentes aquáticos.

Fonte: (Singh et al., 2018).

Bioadsorventes derivados de diferentes biomassas residuais têm sido extensivamente explorados para remoção de diferentes contaminantes (Kainth; Sharma; Pandey, 2024; Wang; Chen, 2009). Dentre estes, o hidrocarvão, um material derivado de biomassa e obtido via carbonização hidrotérmica (CHT), vem ganhando destaque como adsorvente (Cavali et al., 2023; Díaz-Maroto et al., 2024).

3.4 Hidrocarvão produzido a partir da carbonização hidrotérmica de biomassa

3.4.1 Processo de carbonização hidrotérmica (CHT)

A carbonização hidrotérmica (CHT) é caracterizada como uma tecnologia de conversão termoquímica que opera em temperaturas relativamente baixas (<300 °C) e sob pressão autógena, com tempo de residência que pode variar de alguns minutos a várias horas

(Maniscalco; Volpe; Messineo, 2020). A CHT converte a biomassa em um material sólido, chamado de hidrocarvão (HC), produtos de fase aquosa e uma pequena quantidade de gás (Gong et al., 2025).

Durante os processos hidrotérmicos, o material sólido é cercado por água durante a reação, que é mantida em estado líquido permitindo que a pressão aumente com a pressão do vapor em reatores de (alta) pressão (Libra et al., 2011). Adicionalmente, a presença de água, além de atuar como meio reacional, reduz a temperatura necessária para ativar as reações químicas envolvidas (Shi et al., 2023). No entanto, as condições operacionais da CHT influenciam significativamente as características do hidrocarvão, da água do processo e do gás obtidos, os quais variam de acordo com a natureza da matéria-prima, tempo de residência, temperatura, pH, qualidade da água e carga sólida (Khanzada et al., 2024).

Na CHT a biomassa sofre reações termoquímicas em condições subcríticas, onde a água adicionada e a umidade natural da biomassa catalisam as reações de hidrólise, promovendo reações exotérmicas, intensificando a carbonização e elevando a pressão no reator, que pode atingir entre 2 e 15 MPa (Ali Babeker et al., 2024). À medida que o valor da constante dielétrica da água diminui com o aumento da temperatura, há um aumento na taxa de reação e na solubilidade de compostos orgânicos (Sharma; Sarmah; Dubey, 2020).

A estrutura da biomassa é alterada por reações como hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação (Wang et al., 2018b). Embora presentes também na pirólise, a hidrólise predomina na CHT e ocorre com menor energia de ativação e por isso o produto sólido desse processo é chamado de hidrocarvão (Fang et al., 2018; Zhang; Lin; Zhao, 2014).

O hidrocarvão apresenta composição química e aparência diferentes da matéria-prima original, devido à reorganização estrutural promovida pelas reações citadas (Kambo; Dutta, 2015). Entretanto, esse processo ainda não é totalmente compreendido, mas sabe-se que, na presença de água subcrítica, a hidrólise de biomacromoléculas origina compostos como oligossacarídeos, glicose, frutose, xilose e fragmentos de lignina dissolvida (Fakkaew; Koottatep; Polprasert, 2015; Libra et al., 2011). Esses compostos passam por isomerização, desidratação e fragmentação, formando intermediários, como o 5-HMF (5-hidroximetilfurfural), furfural e derivados fenólicos (Sharma; Sarmah; Dubey, 2020; Zhang et al., 2019a). Os quais por sua vez, participam de reações de condensação e polimerização,

e podem resultar na formação de nanopartículas carbonáceas esféricas com tamanhos entre 0,5 e 5 μm (Kambo; Dutta, 2015; Wang et al., 2020).

Uma das principais vantagens da CHT é sua capacidade de processar biomassa úmida sem a necessidade de pré-tratamento (Ighalo et al., 2025). Técnicas tradicionais de conversão de biomassa, como a pirólise, normalmente exigem secagem para remover a umidade, o que aumenta o gasto energético e os custos operacionais (Sharma; Sarmah; Dubey, 2020; Wang et al., 2018b). Além disso, o uso de água subcrítica em HTC fornece uma alta concentração de íons de hidrogênio (H^+), tornando-a um meio eficiente para promover reações catalisadas por ácido de compostos orgânicos e produção de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do hidrocarvão (Gong et al., 2025).

O material sólido obtido pelo método de pirólise é conhecido como biocarvão (Zhang et al., 2022). Embora semelhantes, é importante ressaltar que biocarvão e hidrocarvão diferem quanto ao método de produção, às condições de pré-tratamento e características físico-químicas (Kambo; Dutta, 2015). Na Tabela 8 é possível observar as principais características e diferenças entre os dois materiais.

Tabela 8. Comparação entre biocarvão e hidrocarvão.

Propriedade	Biocarvão (<i>Biochar</i>)	Hidrocarvão (<i>Hydrochar</i>)
Processo de produção	Pirólise (em ambiente com pouco ou nenhum oxigênio)	Carbonização hidrotérmica (CHT)
Estado da biomassa	Seca	Úmida (pode conter até 90% de água)
Temperatura	Alta (>300 °C)	Baixa (<300 °C)
Ambiente de reação	Atmosfera inerte	Meio aquoso (subcrítico)
Produto final	Sólido seco (pó ou granulado)	Pasta bifásica (sólido-líquido)
Principais reações	Desidratação, aromatização, recondensação	Hidrólise predominante + demais reações termoquímicas
Energia de ativação	Alta	Menor
Custo operacional	Alto (necessidade de secagem e energia para aquecimento)	Menor (dispensa secagem prévia e usa menos energia)
Pressão de operação	Atmosférica	Elevada (2 a 15 MPa)
Aromaticidade	Contém grupos aromáticos	Contém frações alquílicas
Área superficial específica	100-400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	10-200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
pH	Principalmente alcalino	Principalmente ácido

Morfologia	Camadas semelhantes a grafite	Forma esférica
Razão molar O/C	>0,7	>1,7
Razão molar H/C	>1,5	>2,3
Conteúdo de carbono total	60-80	58-64
Aplicações	Adsorção de poluentes, solo, energia, compósitos	Idênticas + captura de CO ₂ , catálise, digestão anaeróbia

Fonte: Adaptado de (Ighalo et al. 2025).

Além das características observadas na Tabela 8, os hidrocarvões podem apresentar alto poder calorífico e baixo teor de cinzas sendo uma alternativa viável ao carvão para fins combustíveis (Mau; Gross, 2018) e produção de energia (Maniscalco; Volpe; Messineo, 2020). Outra característica notável é a abundância de grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio, o que aumenta sua reatividade em um espectro de processos químicos, tais como correção do solo (Islam et al., 2021), captura de CO₂ (Zubbri et al., 2021), produção de compósitos (Zhang et al., 2022), transporte de energia, agente de sequestro de carbono e materiais catalíticos (Wang et al., 2024a). Ademais, hidrocarvões com alta porosidade e a substancial área superficial específica apresentam um potencial significativo para aplicações de adsorção (Adawiyah; Hanifah; Palapa, 2025; Wu et al., 2023; Zhong et al., 2025).

3.4.2 Hidrocarvão como adsorvente

A diversificada funcionalidade de superfície do hidrocarvão confere-lhe capacidades superiores de adsorção, especialmente para a remoção de metais tóxicos (Babeker; Chen, 2021), corantes (Hamad et al., 2024) e poluentes orgânicos ambientes aquáticos (Oumabady et al., 2022).

A porosidade estrutural e a grande área de superfície específica do hidrocarvão fornecem os sítios de adsorção para várias moléculas (Liu et al., 2023; Saini et al., 2024) Ao entrar no espaço poroso do hidrocarvão, as moléculas-alvo são adsorvidas nas paredes dos poros por meio da tensão superficial e das forças de van der Waals, com a atração eletrostática intensificando ainda mais esse processo (Gong et al., 2025). A força da atração eletrostática depende da carga da superfície do hidrocarvão e das propriedades do adsorvato. Em soluções com pH abaixo do ponto de carga zero (pH_{pcz}), a superfície do hidrocarvão torna-se carregada positivamente, facilitando assim a adsorção de moléculas carregadas

negativamente (aniônicas) (Saha et al., 2020). Por outro lado, em soluções com pH acima do pH_{pzc}, a superfície do hidrocarvão torna-se carregada negativamente, aumentando a adsorção de moléculas carregadas positivamente (catiônicas) (Saha et al., 2020).

A presença de grupos funcionais contendo oxigênio, como hidroxilas, fenólicos, carbonilas e carboxílicos têm contribuição significativa no desempenho de adsorção do hidrocarvão (Maniscalco; Volpe; Messineo, 2020). Uma vez que, esses grupos favorecem os mecanismos de adsorção de troca iônica, ligação de hidrogênio, formação de complexos de superfície e interações cátion- π (Chen et al., 2021; Li et al., 2021a).

A capacidade de sorção do hidrocarvão é influenciada pela estrutura de poros e pelo tipo e quantidade de grupos funcionais de superfície presentes, o que pode estar diretamente relacionado às matérias-primas empregadas às condições de produção empregadas na CHT (Zhou et al., 2023).

Qian et al. (2018), por exemplo, relataram a produção de HC a partir de bambu, modificado com ácido e NaOH. O material apresentou alta área superficial e aumento significativo na quantidade de grupos oxigenados na superfície, resultando em uma capacidade de adsorção de 655,76 mg g⁻¹ para azul de metileno. De forma semelhante, Hua et al. (2020) desenvolveram HC a partir de resíduos de serragem submetidos à modificação biológica, que demonstrou elevada capacidade de adsorção de íons Cd²⁺. Tal desempenho foi atribuído à combinação entre a grande área superficial, elevada porosidade e presença de grupos funcionais, como -COOH.

Nesse sentido, selecionar estrategicamente a biomassa ou empregar técnicas de modificação adequadas, pode otimizar a estrutura dos poros e modular as características dos grupos funcionais de superfície do hidrocarvão de modo a melhorar a capacidade de adsorção e seletividade para o poluente alvo (Ighalo et al., 2025; Khazada et al., 2024; Sharma; Sarmah; Dubey, 2020).

3.5 Fatores que influenciam no desempenho de adsorção de hidrocarvões

3.5.1 Tipo de biomassa

Matérias-primas comuns para CHT normalmente incluem biomassa lignocelulósica e não lignocelulósica (Kang et al., 2012; Oumabady et al., 2022).

A biomassa lignocelulósica inclui subprodutos e resíduos vegetais, compostos principalmente por lignina, celulose e hemiceluloses, além de extrativos e minerais

(Cherubini; Strømman, 2011; Freitas et al., 2024). Já a biomassa não lignocelulósica, como lodo de esgoto e dejetos animais, é predominantemente composta por proteínas, ácidos graxos e pequenas quantidades componentes lignocelulósicos (Li; Jiang, 2017).

Considerando esses componentes variáveis, a capacidade de adsorção dos hidrocarbões a partir de diferentes matérias-primas de biomassa varia bastante (Zhou et al., 2023). Na Tabela 9 é possível observar diferentes hidrocarbões de biomassas diversas e suas respectivas capacidades de remoção para diferentes contaminantes.

Tabela 9. Hidrocarbões derivados de diferentes biomassas e suas respectivas capacidades de remoção.

Biomassa	Poluente	Cap. Máx. (mg g⁻¹)	Referências
Microalgas <i>Nannochloropsis</i> sp	Cu	14,96 - 34,13	(Saber;Takahashi; Yoshikawa, 2018)
Cascas de banana	Pb	241	(Zhou et al., 2017)
Resíduos de criação de aves	Cr (VI)	26,2	(Ghanim et al. 2022)
Bambu	Cr(IV)	424,09	(Zhang et al. 2022)
Caroço de azeitona	As	4.1	(Capobianco et al., 2020)
Palha de milho	Rodamina B	30,7	(Islam et al. 2022)
Cascas de uva	AM	66,23	(Saha et al. 2020)
Cascas de laranja	AM	28,57	(Saha et al. 2020)
Noz de areca (<i>areca catechu</i>)	AM	324,4 - 429,6	(Tabassum et al., 2020)
Bambu	AM	558	(Supee, Zaini 2022)
Lodo de esgoto	AM	64,3	(Ferrentino et al., 2020)

Bagaco de cana	AM	5.1204	(Lestari et al. 2022) 2022)
Cascas de <i>Salacca zalacca</i>	Vermelho congo	133,33	(Hasanah et al., 2022)
Madeira de pinho	Azul Brilhante Remazol R.	218,3	(Elsayed et al. 2022)
Madeira de pinho	Preto Reativo	182,7	(Elsayed et al. 2022)
Cascas de avelã	Violeta Cristal	32,7	(Saleh et al., 2021)
Bamboo	Alaranjado de Metila	202,02	(Liu et al. 2022)

A matéria-prima de biomassa exerce uma influência crucial nas estruturas dos poros, grupos funcionais de superfície e composição elementar do hidrocarvão, o que pode determinar ainda mais sua função e eficiência de remoção (Saha; Saba; Reza, 2019; Wang et al., 2023). Por exemplo, em um estudo sobre a adsorção de azul de metileno por hidrocarvões de cascas de seis frutas diferentes (melância, pitaya, lichia, romã, mangostim e kiwi). Os resultados indicaram que os hidrocarvões de casca de mangostim e romã apresentaram estruturas mesoporosas e as maiores áreas superficiais, além da maior densidade grupos C=C e C=O. Isso explicou a capacidade de adsorção comparativamente maior dos dois hidrocarvões em relação aos outros (Kousar et al., 2024).

De acordo com Gong et al. (2025), hidrocarvões derivados de biomassas com alto teor de celulose e hemicelulose podem apresentar um desempenho superior de adsorção, devido a facilidade de formação de um esqueleto de carbono robusto. Adicionalmente, esses componentes são abundantes em grupos hidroxila e aprimoram a superfície do hidrocarvão com vários grupos funcionais, os quais contribuem para suas propriedades de adsorção superiores (Gong et al., 2025).

3.5.2 Temperatura de reação hidrotérmica

A temperatura exerce influência decisiva no processo CHT, pois regula a conversão de matéria orgânica em hidrocarvões, podendo afetar a área superficial, a porosidade, a

densidade de grupos funcionais, e conseqüentemente a eficiência de adsorção (Nzediegwu; Naeth; Chang, 2021). Ademais, a temperatura também afeta o rendimento, a estabilidade térmica e o conteúdo energético dos hidrocarvões (Cavali et al., 2023).

Cabe ressaltar que, na CHT, temperatura e pressão estão interligadas. O aumento da temperatura eleva a pressão interna do sistema, influenciando a degradação térmica da biomassa. Assim, torna-se difícil isolar os efeitos específicos de cada variável, pois a alteração de uma afeta diretamente a outra (Yu et al., 2022).

À medida que a temperatura aumenta, as propriedades da água no processo CHT mudam, permitindo que ela penetre no meio poroso com mais eficiência e acelerando a decomposição da biomassa (Gong et al., 2025). Quando a energia ultrapassa a energia de ativação, as ligações químicas nas macromoléculas orgânicas da biomassa se rompem, iniciando o processo de degradação (Wang et al., 2018a; Zhou et al., 2023).

Os componentes principais das biomassas lignocelulósicas (lignina, celulose e hemicelulose) sofrem processos de degradação em diferentes graus de acordo com as condições do processo (Yang et al., 2007). O primeiro componente que é submetido à hidrólise é a hemicelulose, que começa a se degradar em temperaturas entre 180 e 200 °C, seguida pela despolimerização da celulose (acima de 210 °C) e amolecimento da lignina (Maniscalco; Volpe; Messineo, 2020). Assim, a temperatura pode influenciar, por exemplo, no rendimento dos hidrocarvões, que, no geral, é reduzido quando a temperatura da CHT é maior (Babeker; Chen, 2021), uma vez que altas temperaturas promovem uma maior liberação de voláteis e intensificam as reações de desidratação e descarboxilação (Guo et al., 2016). Foi relatado nos resultados sobre os rendimentos de hidrocarvões derivados de plantas pantanosas, os quais reduziram de 46,0-46,5% para 22,8-29,2% com o aumento da temperatura hidrotérmica de 200 para 260 °C. Essa diminuição no rendimento foi atribuída à degradação dependente da temperatura dos polímeros de biomassa (principalmente hemiceluloses e celulose) durante os processos CHT (Cui et al., 2020).

Liu, Yu, e Guo (2017) estudaram a influência da temperatura (200 - 240 °C) em hidrocarvões provenientes de resíduos florestais e fibras de madeiras. E os resultados demonstraram que o grau de aromatização, a densidade de grupos funcionais contendo oxigênio, o conteúdo energético e a termoestabilidade dos hidrocarvões melhoram consideravelmente com o aumento da temperatura de CHT.

Cavali et al. (2023) relatam que ao aumentar a temperatura e o tempo de reação, tanto a área superficial quanto o volume de poros do hidrocarvão podem ser aumentados, até um limiar, a partir do qual esses parâmetros começaram a reduzir. Esse comportamento foi demonstrado com hidrocarvões produzidos a 240 °C a partir de celulose, glicose e palha de centeio, os quais apresentaram área superficial significativamente maior do que aqueles obtidos a 180 e 280 °C (Falco et al., 2013).

Geralmente, a capacidade e a eficiência de adsorção dos adsorvente são aumentadas por uma área superficial maior, o que facilita o acesso do adsorvato aos sítios de adsorção (Khazada et al., 2024). Portanto, as modificações relacionadas à temperatura do processo CHT irá influenciar diretamente na eficiência de adsorção dos hidrocarvões, uma vez que, o efeito combinado da estrutura dos poros e dos grupos funcionais de superfície contendo oxigênio desempenha um papel fundamental na capacidade de adsorção por hidrocarvão (Wang et al., 2022; Yu et al., 2024).

Gong et al. (2025) ao avaliarem o efeito da temperatura CHT em hidrocarvões para a adsorção de azul de metileno, revelam que a eficiência de adsorção tende a aumentar inicialmente e depois diminuir com o aumento da temperatura. Fato que pode ser explicado pelo colapso dos poros causados pela temperatura excessiva, o que levou a uma redução na área de superfície específica.

A temperatura da CHT também causa efeitos similares na quantidade de grupos superficiais oxigenados dos hidrocarvões. Jain; Balasubramanian; Srinivasan (2016) investigaram o efeito da temperatura de carbonização hidrotérmica (200, 275, 315 e 350 °C) na formação de grupos superficiais oxigenados em hidrocarvões à base de casca de coco. Observou-se que um máximo em grupos superficiais oxigenados foi observado a 275 °C, seguido por uma diminuição a 315 e 350 °C devido à maior extensão da decomposição e formação de produtos gasosos em temperaturas mais altas.

Embora a temperatura do tratamento hidrotérmico possa ser ajustada para melhorar as características de adsorção dos hidrocarvões, essas modificações dependem também do tipo de material de partida, do tempo de residência e das concentrações de substrato utilizadas e/ou do uso de catalisadores (Jain; Balasubramanian; Srinivasan, 2016; Liu; Yu; Guo, 2017; Zhou et al., 2023).

Modificações aplicadas aos hidrocarvões

O hidrocarvão puro geralmente apresenta capacidades de adsorção limitadas devido à sua área de superfície específica e volume de poros relativamente baixos, resultantes do processo CHH (Hua et al., 2020; Ighalo et al., 2025). Nesse sentido, o termo “hidrocarvão ativado” é utilizado para demonstrar que os hidrocarvões sofreram ativação, de modo que o reconhecimento tanto de sua origem quanto do aprimoramento de suas propriedades por meio da ativação sejam distinguidos e identificados (Zhang et al., 2020).

Dentre as técnicas de ativação estão as modificações físicas e térmicas, que incluem técnicas de secagem e umedecimento alternados, congelamento e descongelamento e uso de gases reativos (por exemplo, CO₂, O₂ ou vapor) como agente de ativação (Shen et al., 2021; Zhang et al., 2019b).

As modificações químicas, por outro lado, compreendem os tratamentos com ácidos, bases, agentes oxidantes e sais metálicos (Masoumi et al., 2021). Na ativação ácida, os compostos mais utilizados são os ácidos clorídrico (HCl) e fosfórico (H₃PO₄) (Zhou et al., 2023), enquanto o hidróxido de potássio (KOH) é o principal agente para ativação alcalina (Yu et al., 2019). Outros sais comumente empregados incluem, bicarbonato de potássio (KHCO₃), oxalato de potássio (K₂C₂O₄) e cloreto de zinco (ZnCl₂) (Zhou et al., 2023).

A ativação química, em geral, promove aumento da porosidade e da área superficial, uma vez que, sob temperaturas elevadas, os agentes de ativação induzem maior degradação e formação de estruturas porosas (Kambo; Dutta, 2015). Esse efeito foi observado em hidrocarvões derivados de lodo de esgoto e casca de coco ativadas com KOH, os quais tiveram aumento significativo na estrutura dos poros e sítios ativos de adsorção (Tu et al., 2021). Em outro estudo, ao se compararem hidrocarvões derivados de lodo de esgoto não modificados e modificados com cloreto de ferro (FeCl₃) para remoção de NH₄⁺, observou-se o melhor desempenho adsorptivo para o HC modificado (Nguyen et al., 2021).

As modificações biológicas, por sua vez, englobam técnicas de envelhecimento, como a co-compostagem. Em um estudo com hidrocarvão obtido a partir de serragem de madeira, modificou-se o HC por envelhecimento microbiano, resultando no aumento da área superficial, da carga superficial negativa e da quantidade de grupos funcionais carboxílicos (–COOH). Tais melhorias resultaram em uma maior capacidade de adsorção de íons Cd²⁺ (Hua et al., 2020). Na Tabela 10 é possível observar vários exemplos de hidrocarvões e as modificações aplicadas.

Tabela 10. Hidrocarbões de diferentes biomassas e condições de síntese hidrotérmica.

Biomassa	Temp. (°C)	Modificação	Tempo (h)	Ref.
<i>Hydrocotyle verticillata</i>	200, 220, 240 260	-	2	(Cui <i>et al.</i> , 2020)
<i>Canna indica</i>	200, 220, 240 260	-	2	(Cui <i>et al.</i> , 2020)
<i>Myriophyllum spicatum</i>	200, 220, 240 260	-	2	(Cui <i>et al.</i> , 2020)
Bagaço de cana e vinhaça	230	H ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄	13	(dos Santos <i>et al.</i> , 2021)
Palha de milho	250–350	-	0.5-1	(Mohamed <i>et al.</i> , 2020)
Espiga de milho	190–370	-	1.5	(Zhang <i>et al.</i> , 2015)
Casca de arroz	180	-	0.33	(Hossain <i>et al.</i> , 2020)
Palha de trigo	200–260	Ác. acético/ Hidróxido de Potássio	6	(Reza <i>et al.</i> , 2015)
Palha de trigo	180–260	-	0.17-0.5	(Zhang <i>et al.</i> , 2020)
Cascas de batata doce	180–300	-	0.5-2	(Chen <i>et al.</i> , 2018)
Serragem de <i>Pinus sylvestris</i>	170–290	-	0.5	(Yu <i>et al.</i> , 2020 _a)
Madeira de pinho	180	Ferro magnético/ H ₂ O ₂	20	(Yu, <i>et al.</i> , 2019)
Palha de soja	220	-	4	(Leng <i>et al.</i> , 2020)
Madeira de eucalipto	180–240	-	3	(Martínez <i>et al.</i> , 2021)

Fonte: Autora.

3.5 Resíduos lignocelulósicos como precursores de hidrocarvão

Diante dos desafios atuais relacionados ao desenvolvimento sustentável, às mudanças climáticas e ao esgotamento de combustíveis fósseis, torna-se cada vez mais urgente a busca por soluções fundamentadas em uma bioeconomia circular. Nesse contexto, os resíduos lignocelulósicos despontam como matéria-prima estratégica, dada a sua abundância, baixo custo e notável potencial de conversão em produtos de valor agregado (Ubando; Felix; Chen, 2020)

A bioeconomia propõe o uso de recursos renováveis, como a biomassa lignocelulósica, para produzir energia, insumos químicos e materiais de forma sustentável (Usmani et al., 2021). Essa biomassa inclui resíduos agrícolas e florestais (Zhu et al., 2021), fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (Oliver-Tomas et al., 2019), adubos orgânicos (Cavali et al., 2023) e resíduos de microalgas (Yen et al., 2013), todos estes com alto potencial para serem transformados em hidrocarvão.

O aproveitamento desses resíduos contribui para mitigar o aquecimento global, reduzindo emissões de gases de efeito estufa e promovendo soluções integradas para a gestão de resíduos (Calvo-Flores; Martin-Martinez, 2022). Assim, processos que simultaneamente tratam resíduos e geram energia, produtos químicos ou materiais sustentáveis representam caminhos promissores para o desenvolvimento sustentável (Zhang et al., 2023).

Na região amazônica, há uma grande disponibilidade de biomassa oriunda da enorme diversidade de frutas e hortaliças exploradas pelas agroindústrias. Essa atividade intensiva tem levado à geração significativa de resíduos orgânicos (Oliveira et al., 2021).

Um exemplo emblemático é a cadeia produtiva da polpa de açaí, de grande relevância econômica na Amazônia. A extração da polpa gera grandes volumes de resíduos, que muitas vezes são descartados de forma inadequada, provocando impactos ambientais significativos (Sato et al., 2019). Outro exemplo importante é a extração de fibras naturais, como a fibra do curauá, muito usada pela indústria automotiva. O processo gera um resíduo conhecido como mucilagem, cuja gestão ainda é um desafio (Freitas et al., 2023).

A valorização desses resíduos por meio da produção de hidrocarvão se apresenta como uma alternativa viável para agregar valor, reduzir impactos ambientais e impulsionar a economia circular na região amazônica.

3.5.1 Açaí (*Euterpe precatoria* Mart.)

No Brasil, há duas espécies de palmeira da família *Arecaceae*, a *Euterpe oleracea* Mart. e a *Euterpe precatoria* Mart. Na região Norte, são conhecidas popularmente como açaí, nome de origem tupi que significa “fruto que chora” (Oliveira et al., 2021). A espécie *E. oleracea* predomina na parte oriental da região Norte (Pará, Amapá e Tocantins) e no Maranhão, enquanto a espécie *E. precatoria* é predominante nos estados do Amazonas, Acre, Rondônia e partes do Pará (Brasil, 2023).

Os frutos do açaí são de grande valor energético e nutricional, sendo a polpa é considerada um importante alimento para as populações ribeirinhas e urbanas devido às propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias (Melo et al., 2021).

No estado do Amazonas, o açaizeiro tem alto potencial econômico, seja pelo uso da polpa de seu fruto para preparação de sucos e sorvete, ou pela extração de seu palmito (Galotta; Boaventura, 2005). Estima-se que cada fruto de açaí pese cerca de 1 grama, sendo que apenas 10 a 17% correspondem à polpa com casca. Assim, são necessários aproximadamente 2,5 kg de fruto para produzir um litro de suco de açaí, gerando uma grande quantidade de sementes (Townsend et al., 2001). Avalia-se que o procedimento de despulpa resulte na produção anual de um milhão de toneladas de sementes, sendo esta biomassa o principal subproduto gerado (Neto et al., 2023).

Na cidade de Manaus e em outras áreas do estado, os resíduos da produção do açaí (Figura 6) ainda são frequentemente descartados de forma inadequada, principalmente em rios e zonas urbanas, contribuindo para desequilíbrios ambientais (Miranda et al., 2022).

Diante desse cenário, pesquisadores têm buscado formas de agregar valor a esses resíduos. Por exemplo, as sementes descartadas têm sido utilizadas na produção de biochar com aplicação como condicionador de solo (Sato et al., 2019), além de apresentarem potencial para a extração de fibras e fitoquímicos bioativos com aplicações industriais (Melo et al., 2021).

Além disso, a biomassa residual de açaí também tem sido usada como potencial adsorvente na remediação de ambientes aquáticos, apresentando alto desempenho na

remoção de poluentes emergentes, como corantes (Lobo et al., 2025), fármacos (Santos et al., 2023), pesticidas (Ramirez et al., 2023) e compostos orgânicos (Ribeiro et al., 2018) e inorgânicos (Canteral; Dias; Fernandes, 2023).



Figura 6. Resíduos de sementes de açai coletados na cidade de Manaus.

Fonte: acervo pessoal.

3.5.2 Curauá (*Ananas erectifolius* LBSm)

O curauá (*Ananas comosus* var. *erectifolius* L. B. Smith.) é uma planta da família Bromeliaceae, encontrada na região norte do Brasil e em outros países da América do Sul. Apresenta duas variedades, uma com folhas roxo-avermelhadas, e outra com folhas verdes, conhecidas popularmente como curauá roxo e curauá branco, respectivamente (Azevedo et al., 2020).

Cada planta produz cerca de 24 folhas com comprimento entre 1 e 1,5 m e largura de aproximadamente 4 cm. Desse total, apenas cerca de 6% corresponde à fibra seca, sendo o restante considerado um resíduo (Freitas et al., 2023).

As fibras lignocelulósicas têm ganhado destaque na pesquisa científica e no setor de novos materiais, especialmente na substituição de fibras sintéticas por alternativas vegetais (Pereira et al., 2015). Nesse sentido, as fibras do curauá vêm despertando interesse devido às excelentes propriedades mecânicas, tanto em tração quanto em flexão, superando materiais como coco, sisal e juta (Spinacé et al., 2011) e atingindo parâmetros próximos aos de fibras mais caras, como linho e fibra de vidro (Oliveira; Helfer; Amico, 2012).

O processo de extração das fibras envolve a retirada das folhas próximas ao caule, lavagem em água corrente para remoção de impurezas e, em seguida, o desfibramento, etapa em que as fibras são separadas com o auxílio de um triturador (Figura 7). Durante esse

processo, são gerados dois tipos de resíduos: a mucilagem e o extrato vegetal (soro). Esses resíduos representam 90% do material processado, sendo geralmente descartado (Silveira et al., 2024). O extrato vegetal de curauá apresenta propriedades para uso como herbicida natural e a mucilagem pode ser utilizada na fabricação de papel e como adubo orgânico (Braga et al., 2010).



Figura 7. a) folhas de Curauá b) Processo de desfibramento c) Mucilagem de curauá úmida.

Fonte: acervo pessoal.

Nesse contexto, a conversão desses resíduos em hidrocarvões pode contribuir significativamente para a redução dos impactos ambientais, a valorização de recursos locais e o desenvolvimento de tecnologias limpas voltadas ao tratamento de efluentes. Assim, o aproveitamento dessas biomassas representa uma solução viável, de baixo custo e com elevada relevância social, econômica e ambiental para a região amazônica.

4. Materiais e métodos

4.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada e reagentes de grau analítico. As soluções estoque de cromo (VI) foram obtidas por meio da dissolução de quantidades apropriadas de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$, Merck) em água desionizada, procedimento semelhante aos adotado para a preparação da solução de azul de metileno (Merck).

Os reagentes utilizados neste trabalho foram adquiridos comercialmente e empregados sem purificação adicional, sendo eles: ácido clorídrico (HCl, 37%, Sigma-Aldrich), ácido orto-fosfórico (H_3PO_4 , 85%, Synth), hidróxido de sódio (NaOH, 99%, Synth), cloreto de potássio (KOH, 99,5%, Synth), carbonato de sódio (Na_2CO_3 , 99%, Synth),

bicarbonato de sódio (NaHCO_3 , Neon 99%), Biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, 99,5%, Merck), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-98%, Neon), clorito de sódio (NaClO_2 , Neon, 99%).

4.2 Coleta e processamento das biomassas

As sementes de açaí foram coletadas na cidade de Manaus. Após a coleta, foram lavadas com água destilada para remoção de impurezas e posteriormente secas em estufa a 65 °C, por 24 h. Em seguida, as sementes secas foram trituradas em moinho de facas e peneiradas até a obtenção de partículas com granulometria entre 80 e 100 mesh.

A mucilagem de curauá foi coletada no Centro de Bionegócios da Amazônia (CBA). Após a coleta, o material foi seco em estufa à 65 °C por 24 h. A seguir, foi triturado em moinho de facas para uniformização do tamanho das partículas.

4.3 Caracterização inicial das biomassas

4.3.1 Determinação do teor de cinzas

Para determinar o teor de cinzas, cadinhos limpos e secos foram previamente pesados. Em seguida, as amostras das biomassas (2,0 g) foram colocadas nos respectivos cadinhos e levadas à mufla (Quimis, Q318M), aquecida a 650 °C por 5 h, em atmosfera de ar. Após o resfriamento em dessecador, os cadinhos foram novamente pesados e o teor de cinzas calculado com base na diferença de massa. As análises foram realizadas em triplicata (Morais; Rosa; Marconcini, 2010).

4.3.2 Determinação da umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada passando-se aproximadamente 2,0 g de biomassa seca em cadinhos previamente limpos e pesados. As amostras foram levadas à estufa a 105 °C por cerca de 3 h. Após esse período, os cadinhos foram resfriados em dessecador e novamente pesados. O procedimento foi repetido com intervalos de 30 min até que a massa se mantivesse constante. As análises foram conduzidas em triplicata.

4.3.2 Quantificação de extrativos

Para determinação do teor de extrativos, foram pesados em torno de 4,0 g da amostra em um cartucho de extração. A extração foi realizada no aparelho Soxhlet com etanol 96% por 3 h, a 75 °C. Após o período, os cartuchos com as amostras foram levados para estufa a

70 °C, onde permaneceram por 2 h. Após o resfriamento em dessecador, os cartuchos foram pesados. O procedimento foi realizado em triplicata (Morais; Rosa; Marconcini, 2010).

4.3.2 Determinação de lignina

Para determinação do teor de lignina, 1,0 g da biomassa seca e livre de extrativos foi adicionado a 8,5 mL de ácido sulfúrico (72% v/v) previamente resfriado. A mistura foi agitada por 20 min e deixada em digestão por 24 h. Posteriormente, a solução foi transferida para um balão de 500 mL com adição de 150 mL de água destilada, sendo submetida a refluxo a 70 °C por 5 h. Após esse tempo, o material foi filtrado com funil de vidro sinterizado (poros de 10 µm) e lavado com água destilada até atingir pH próximo ao neutro. O sistema (filtro + lignina) foi seco em estufa a 100 °C até massa constante. O procedimento foi realizado em triplicata (Morais; Rosa; Marconcini, 2010).

4.3.3 Determinação de celulose, alfacelulose e hemiceluloses

Para a quantificação de celulose, adicionou-se em um Erlenmeyer de 500 mL 5,0 g de biomassa livre de extrativos, 1 mL de ácido acético glacial, 5,0 g de clorito de sódio (NaClO₂) e 180 mL de água destilada. A mistura foi mantida a 75 °C com agitação. Após 1 h, foram adicionados mais 1 mL ácido acético glacial e 5,0 g de NaClO₂, permanecendo em reação por mais 1 h. A mistura reagiu por 5 h sob agitação e, em seguida, foi resfriada em banho de gelo por 30 min. O material foi filtrado em funil de Blücher vidro com placa porosa (tipo 2) e água destilada até próximo neutro. Posteriormente, o material resultante foi seco em estufa a 80 °C por 6 h.

Para o teor de alfa-celulose, 1,0 g da celulose extraída foi misturado a 8 mL de solução de hidróxido de sódio a 17,5% p/p em almofariz, sendo macerado por 3 min. A mistura foi filtrada em funil de vidro sinterizado (tipo 2), lavada com água até pH neutro e levada à estufa a 100 °C até massa constante (Morais; Rosa; Marconcini, 2010).

4.4 Síntese dos hidrocarbões

4.4.1 Carbonização hidrotérmica em autoclave vertical

A síntese dos hidrocarbões foi realizada inicialmente em autoclave vertical, operando a 126 °C por 6 h, com uma proporção de 1:10 (m/v) entre o resíduo de biomassa (semente

de açaí ou mucilagem de curauá) e a solução ativadora, conforme Figura 8. Foram utilizados três tipos de ativadores: ácido (H_3PO_4 1 mol L^{-1}), básico (NaOH 1 mol L^{-1}) e água (controle).

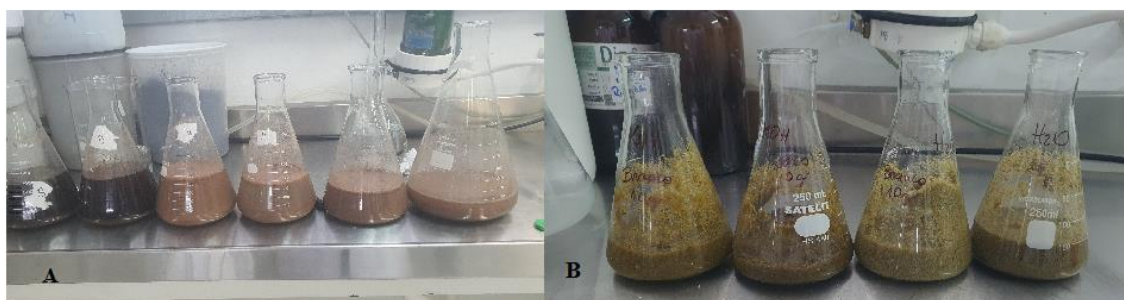


Figura 8. Biomassa antes do ir a autoclave: a) semente de açaí b) mucilagem de curauá.

Fonte: Acervo pessoal.

Após o tempo de reação, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente. As amostras foram então separadas da fase líquida por filtração, lavadas com água destilada até atingirem pH próximo ao neutro, e secas em estufa a 105 °C por 12 h. Em seguida, as amostras secas foram pesadas para determinação do rendimento.

Os hidrocarbões derivados da semente de açaí foram identificados como: AW (água), AA (tratamento ácido) e AB (tratamento básico). Já os hidrocarbões obtidos da mucilagem de curauá foram denominados: CW (água), CA (ácido) e CB (base).

4.4.2 Carbonização hidrotérmica em reator de aço inoxidável

Além da autoclave vertical, também foram conduzidas sínteses em reatores hidrotérmicos de aço inoxidável com volumes de 150 e 250 mL, conforme apresentado na Figura 9. As biomassas foram acondicionadas em copos de Teflon e submetidas à carbonização hidrotérmica a 220 °C por 6 h, utilizando as mesmas de proporção (1:10 m/v) e ativadores (água, H_3PO_4 ou NaOH).



Figura 9. Processo de preparo dos hidrocarbões em reator hidrotérmico.

Fonte: Acervo pessoal.

Após a reação, as amostras foram resfriadas, filtradas e lavadas com água destilada até que o pH do sobrenadante se aproximasse da neutralidade. As amostras foram então secas a 105 °C por 12 e identificadas conforme o tipo de biomassa e ativador utilizado, para o açáí: AWR (água), ABR (base) e AAR (ácido). Para o curauá: CWR (água), CBR (base) e CAR (ácido). Na Figura 10, é possível visualizar um esquema resumido dos procedimentos para obtenção dos hidrocarbões.

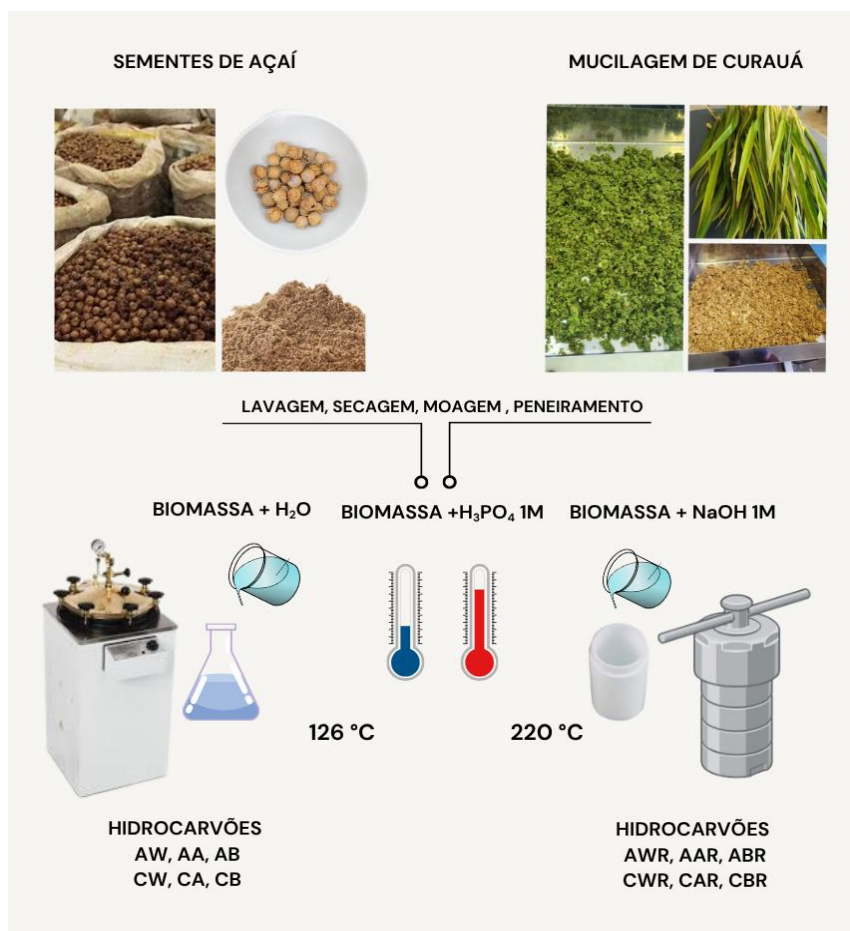


Figura 10. Esquema resumido do processo de preparo dos hidrocarbões de açai e mucilagem de curauá a 126 e 220°C.

Os processos de síntese foram repetidos quantas vezes fossem necessárias até que se obtivesse quantidade suficiente de cada hidrocarbão para realização das análises subsequentes. O rendimento dos hidrocarbões foi calculado com base na Equação 1:

$$R = \left(\frac{m_H}{m_B} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde:

R é o rendimento do hidrocarbão (%),

m_H é a massa do hidrocarbão depois de lavado e seco (g),

m_B é a massa da biomassa utilizada (g).

4.5 Caracterização físico-química dos hidrocarbões

4.5.1 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi realizada pelo método de equilíbrio em batelada, em duplicata (Van Raij 1973). Para isso, 50 mL de solução de KCl 0,01 mol L⁻¹ foram adicionados a Erlenmeyers de 250 mL e, com auxílio de um pHmetro (Ávila Científica, modelo mPA-210), o pH das soluções foi ajustado para 2, 4, 6, 8, 10 e 12, utilizando-se soluções de HCl e NaOH em diferentes concentrações. Posteriormente, 150 mg de hidrocarbão foram adicionados a cada frasco, os quais foram agitados em incubadora shaker (Lucadema, modelo 222) a 120 rpm por 24 h. Após esse período, as amostras foram filtradas e o pH final foi determinado. Com os dados obtidos, foi construído um gráfico de pH inicial *versus* pH final para identificação do ponto de carga zero.

4.5.2 Análise de grupos funcionais superficiais

A quantificação dos grupos funcionais na superfície dos hidrocarbões foi realizada por titulação de Boehm (Boehm 1994). Para isto, foram pesados 250 mg de hidrocarbão e adicionados a Erlenmeyers de 250 mL contendo diferentes soluções: NaHCO₃ (0,1 mol L⁻¹), Na₂CO₃ (0,05 mol L⁻¹), NaOH (0,02 e 0,01 mol L⁻¹) e HCl (0,02 mol L⁻¹), sendo mantidas em contato com os hidrocarbões por 24 h. Após esse período, os hidrocarbões foram filtrados, e os sobrenadantes foram titulados com soluções ácidas ou básicas. A quantidade de grupos superficiais foi calculada pela Equação 2:

$$Q = \frac{(V_b - V_g)C_t}{m} \quad (2)$$

onde:

Q é a quantificação dos grupos superficiais (mmol g⁻¹);

V_B é o volume do branco (mL);

V_G é o volume gasto para titular (mL);

C_T é a concentração do titulante (mol L⁻¹);

m é a massa (g).

4.5.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar grupos funcionais presentes nas superfícies dos hidrocarvões e possíveis alterações na estrutura lignocelulósica decorrentes dos tratamentos químicos. As análises foram realizadas em espectrômetro FTIR (Cary 630, Agilent) com dispositivo de ATR (reflectância total atenuada), na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} com resolução de 8 cm^{-1} .

4.5.5 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As características morfológicas dos hidrocarvões foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde, inicialmente, as amostras foram previamente metalizadas com ouro por 120 s, a 20 °C e 50 mA, utilizando um metalizador BAL-TEC SCD050. Em seguida, as imagens foram obtidas com microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA 3, operando a 30 kV e 25 °C.

4.5.5 Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

A estabilidade térmica e a composição dos hidrocarvões foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA). Para isso, 10 mg de cada amostra foram pesados em cadinho de alumínio e analisados em termoanalisador SHIMADZU, modelo TGA-51. As análises foram conduzidas sob fluxo de nitrogênio (50 mL min^{-1}), com faixa de temperatura de 25 a 900 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

4.5.6 Área superficial específica (S_{BET})

A área superficial específica dos hidrocarvões foi calculada por curvas de adsorção-dessorção de nitrogênio (S_{BET}). As isotermas foram obtidas utilizando um instrumento Micromeritic (TriStar II 3020 V1.03) a -196 °C. Posteriormente, a amostra foi pré-tratada por 2 h a 100 °C (10 °C/min) sob vácuo para remover água e gases fisicamente adsorvidos. Em seguida, as amostras foram transferidas para a unidade de adsorção e o nitrogênio líquido foi exposto à amostra a várias pressões relativas (w/p_0). A equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) permitiu obter a área superficial específica dentro do intervalo de $0,05 < p/p_0 < 0,1$.

4.5.7 Análise elementar (CHN)

A análise elementar (C, H e N) dos hidrocarbões foi realizada em um analisador elementar PE 2400 Série II CHNS/O. O teor de O foi determinado subtraindo os resultados de C, H, e N de 100%.

4.6 Determinação espectrofotométrica e construção das curvas de calibração

4.6.1 Azul de metileno (AM)

Para determinação do comprimento de onda de absorção máxima do corante azul de metileno, foi realizada uma varredura ao longo da faixa espectral utilizando a técnica de espectrofotometria no UV/Vis (190 a 1100 nm) em um espectrofotômetro Bel UV-M51. Após a verificação do comprimento de onda de maior absorbância da radiação (665 nm), foram medidos os valores das absorbâncias das soluções do AM nas concentrações de 0,5 a 10 mg L⁻¹, construindo-se a curva de calibração e obtendo a equação da reta para quantificar os valores das concentrações nas futuras análises.

4.6.2 Cromo (VI)

Para a análise de Cr (VI), utilizou-se soluções de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) e o método colorimétrico da difenilcarbazida (ABNT, 1996). Assim, a determinação do comprimento de onda de absorção máxima de Cr (VI) foi realizada pela varredura ao longo da faixa espectral utilizando a técnica de espectrofotometria no UV/Vis (190 a 1100 nm) em um espectrofotômetro Bel UV-M51. Neste caso, o comprimento de onda de maior absorbância foi 530 nm.

4.7 Ensaios de Adsorção

4.7.1 Corante azul de metileno

Inicialmente, os ensaios de adsorção para o corante azul de metileno (AM) foram realizados em sistema de batelada com os hidrocarbões obtidos a partir das sementes de açaí (AW, AA e AB) e da mucilagem do curauá (CW, CB e CA). Foram avaliados os seguintes parâmetros: pH (2, 4, 6, 8 e 10), massa de adsorvente (50, 75, 100 e 125mg), tempo de contato, concentração inicial do corante (50, 100 e 150 mg L⁻¹) e temperatura (15, 25 e 35 °C). O volume de solução do corante utilizado em todos os experimentos foi de 20 mL. Todas as análises foram feitas em duplicata.

4.7.2 Capacidade de adsorção e percentual de remoção

A quantidade de corante adsorvido (Q_e) e o percentual de remoção do corante (%R) foram determinados após centrifugação e análise do sobrenadante por espectrofotometria no UV-Vis a 665 nm para o corante AM. Os valores foram calculados pela diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio, conforme as equações 3 e 4:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (3)$$

$$\%R = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) 100 \quad (4)$$

onde:

Q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente (mg g^{-1}),

C_i é a concentração inicial do corante (mg L^{-1}),

C_e é a concentração de equilíbrio do corante (mg L^{-1}),

V é o volume da solução de corante usada (L),

m é a massa de adsorvente (g).

4.7.3 Influência do pH

Foram realizados testes em duplicata com 100 mg dos hidrocarbões em soluções de 100 mg L^{-1} de AM, com pH ajustado para 2, 4, 6, 8 e 10. Os sistemas permaneceram em incubadora agitadora (110 rpm, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) por 24 h. Ao final, o sobrenadante foi analisado no espectrofotômetro UV-Vis.

4.7.4 Efeito da dosagem do hidrocarbão

Foram conduzidos testes em duplicata com variação da massa do adsorvente (50, 75, 100 e 125 mg) em 20 mL de solução de AM (100 mg L^{-1}), com pH otimizado para cada amostra. As amostras foram mantidas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação por 24 h. O sobrenadante foi centrifugado e analisado em UV-Vis.

4.7.5 Planejamento fatorial experimental 2³

Com o objetivo de otimizar o processo de adsorção de azul de metileno pelo hidrocarbões obtidos a 220 °C (AWR, AAR, CWR e CAR) foi realizado um planejamento experimental fatorial 2³ com triplicata no ponto central. O delineamento incluiu triplicatas no ponto central, totalizando 11 ensaios realizados de forma aleatória. As variáveis independentes avaliadas foram: pH, massa de hidrocarbão (*m*) e concentração do corante (*Conc*), sendo a porcentagem de remoção considerada como variável resposta. Os valores reais e codificados referentes às variáveis estão apresentados na Tabela 11. A organização dos dados foi realizada com o auxílio do software R-Studio.

Tabela 11. Valores reais e codificados para as variáveis analisadas na adsorção de AM pelos hidrocarbões AWR, AAR, CWR, CAR.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
pH	2,0	6,0	10,0
Massa do hidrocarbão – <i>m</i> (mg)	0,05	0,1	0,15
Concentração de AM - <i>Conc</i> (mg/L)	50	100	150

AWR (não tratado), AAR (açáí com H₃PO₄), CWR (não tratado), CAR (curauá com H₃PO₄)

Os efeitos principais, as interações entre as variáveis e os coeficientes de regressão foram avaliadas pelo t de Student ($\alpha = 0,05$). A validade do modelo foi confirmada por meio de análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 5%. O coeficiente de determinação (R^2) e o teste F também foram utilizados como critérios de validação. Todas as análises estatísticas também foram conduzidas no software R Studio.

Os ensaios de adsorção foram conduzidos com tempo de contato fixo de 24 h. Após esse período, as suspensões foram centrifugadas e a concentração residual do corante (concentração no equilíbrio - C_e) do sobrenadante foi determinada por espectroscopia UV-Vis, com leitura da absorbância a 665 nm, comprimento de onda máximo (λ máx.) característico do azul de metileno. A partir da curva de calibração previamente construída, foram determinadas as concentrações remanescentes de AM. Com base nesses dados, calcularam-se a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e , mg g⁻¹) e a porcentagem de remoção de corante (%R) pelos hidrocarbões, conforme equações 3 e 4.

4.8 Testes de adsorção para Cromo (VI)

4.8.1 Planejamento fatorial

Com o objetivo de otimizar o processo de adsorção de Cr (VI) pelos hidrocarbões de açai (AW, AA, AWR e AAR) e curauá (CW, CA, CWR e CAR) foi conduzido um planejamento experimental fatorial 2^3 completo com duas repetições, totalizando 16 ensaios realizados de forma aleatória para cada uma das amostras. As variáveis independentes avaliadas foram: pH, massa do hidrocarbão (m) e concentração de Cr (VI). A variável resposta considerada foi o percentual de remoção, com todas as análises realizadas em duplicata. Os valores reais e codificados das variáveis estudadas estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Valores reais e codificados para as variáveis analisadas na adsorção de Cr (VI) pelos hidrocarbões de açai (AW, AA, AWR, AAR) e curauá (CW, CA, CWR, CAR).

Variável	Nível -1	Nível +1
pH	2,0	10,0
Massa de hidrocarbão (mg)	0,05	0,15
Concentração do Cr ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	50	150

AW (não tratado, 126°C), AA (açai com H_3PO_4 (126°C), AWR (açai com água, 220°C), AAR (açai com H_3PO_4), CW (não tratado, 126°C); CA (curauá com H_3PO_4 , 126 °C), CWR (não tratado, 220°C), CAR (curauá com H_3PO_4 , 220 °C).

Os efeitos principais, as interações entre as variáveis e os coeficientes de regressão para o modelo linear foram analisadas com base no teste t-Student's ($\alpha = 0,05$). A análise de variância (ANOVA) foi utilizada na validação do modelo ($\alpha = 0,05$). O coeficiente de determinação (R^2) e o teste F foram empregados como critérios de validação ($\alpha = 0,05$) e as análises estatísticas foram realizadas no software R-Studio

Os testes de adsorção foram conduzidos em 16 Erlenmeyers de 250 mL, os quais foram mantidos sob agitação constante em incubadora shaker por 24 h. Após esse tempo de contato, o conteúdo dos frascos foi centrifugado, e o sobrenadante coletado para determinação da concentração de equilíbrio (C_e) de Cr(VI). A análise foi realizada por espectrofotometria UV-Vis, medindo-se a absorbância a 530 nm, de acordo com o método colorimétrico da difenilcarbazida (ABNT, 1996).

A capacidade de adsorção no equilíbrio (Q_e , mg g^{-1}) e a porcentagem de remoção de Cr(VI) (%R) foram calculadas conforme as Equações 3 e 4, previamente descritas.

4.9 Cinética de adsorção

Os estudos da cinética de adsorção foram conduzidos em incubadora shaker (Lucadema, modelo 222) a 25 °C, utilizando a dosagem ótima de hidrocarvão, pH ideal e concentração inicial de AM e Cr(VI) previamente determinados pelo planejamento experimental. As amostras do sobrenadante da mistura adsorvente/adsorvato foram coletadas em intervalos de tempo entre 0 e 1440 min, sendo posteriormente centrifugadas (QUIMIS Q222T2) por 20 min a 3000 rpm. A concentração de equilíbrio do AM ou Cr(VI) foi determinada por espectrofotômetro UV-Vis. Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) (Ghanim et al., 2022), de acordo com as Equações 5 e 6:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

onde:

q_t (mg.g⁻¹) e q_e (mg.g⁻¹) são a capacidade de adsorção de AM/Cr (VI) no tempo t (min) e no equilíbrio, respectivamente.

k_1 (min⁻¹) e k_2 (g.mg⁻¹/min⁻¹) são as constantes de taxa cinética dos modelos PFO e PSO.

4.10 Parâmetros isotérmicos

Diferentes modelos isotérmicos foram aplicados para descrever o comportamento adsorptivo do AM e Cr(VI) sobre os hidrocarvões. Os modelos avaliados incluíram os clássicos: Langmuir (Langmuir, 1917), Freundlich (Freundlich, 1907) e Temkin (Choudhary; Paul, 2018), de acordo com suas respectivas expressões matemáticas, descritas nas Equações 6, 7 e 8:

Modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + Q_{max}K_L C_e} \quad (6)$$

Modelo de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

Temkin model:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (8)$$

onde:

C_e = concentração no equilíbrio (mg L^{-1}),

q_e = quantidade de AM/Cr (VI) adsorvida no equilíbrio por unidade de peso de hidrocarvão (mg g^{-1}),

q_{max} = capacidade máxima de cobertura da monocamada (mg g^{-1}),

K_L = constante da isoterma de Langmuir (L mg^{-1}) relacionada à energia de ligação da adsorção,

R_L = fator de separação adimensional que indica a natureza e a favorabilidade do processo de adsorção,

K_F = indicador de Freundlich da capacidade de adsorção,

b_T = constante da isoterma de Temkin relacionada ao calor de adsorção,

A_T = constante de ligação de equilíbrio da isoterma de Temkin (L g^{-1}),

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),

T = temperatura absoluta em Kelvin,

4.11 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos, entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e a energia livre de Gibbs (ΔG°) foram determinados a partir da constante de equilíbrio (K_{ads}), conforme

Equação 9 (Hai, 2017). A avaliação foi realizada mediante a variação da temperatura da solução entre 25, 35 e 45 °C.

$$K_{ads} = \frac{qe}{Ce} \quad (9)$$

onde:

q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg/g),

C_e é a concentração de AM/Cr (VI) em equilíbrio.

A partir dos valores estimados de K_{ads} , aplicou-se a equação de van't Hoff (Equação 10), permitindo a construção do gráfico $\ln K_{ads}$ vs. $1/T$, por meio do qual foram estimados os valores de ΔH° (a partir do coeficiente angular) e ΔS° (a partir do coeficiente linear):

$$\ln K_{ads} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (10)$$

Com os valores de ΔH° e ΔS° , foi possível calcular a energia livre de Gibbs (ΔG°) para cada temperatura, utilizando a Equação 11:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

Esses parâmetros permitem avaliar a espontaneidade, a natureza endotérmica ou exotérmica e o grau de desordem associado ao processo de adsorção dos hidrocarbões.

5. Resultados e discussão

5.1 Caracterização das biomassas de açaí e mucilagem de curauá

As informações sobre a matéria-prima são fundamentais para prever a composição e as propriedades químicas dos hidrocarbões gerados. Por isso, foram determinadas as porcentagens de umidade, cinzas, extrativos, lignina, holocelulose, hemiceluloses e alfa-celulose dos dois resíduos lignocelulósicos utilizados: sementes de açaí e mucilagem de curauá, conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13. Teores relacionados à composição dos resíduos lignocelulósicos.

Teores (%)	Mucilagem de curauá	Sementes de açaí
Umidade	5,16 ± 0,34	4,49 ± 0,32
Cinzas	5,99 ± 0,08	1,56 ± 0,05
Extrativos	17,44 ± 1,03	14,74 ± 0,83
Lignina	25,86 ± 3,32	35,51 ± 0,41
Holocelulose	60,97 ± 0,17	55,35 ± 0,90
Hemiceluloses	15,31 ± 1,78	36,10 ± 0,70
Alfa-celulose	45,66 ± 1,78	19,12 ± 0,33

Ao observar os resultados apresentados na tabela 13, é possível observar que os teores de umidade dos resíduos de açaí e mucilagem de curauá foram similares. Eles são menores que os encontrados para outras biomassas amazônicas, como tucumã 7,18% (Lobo et al., 2024) e a própria fibra de curauá 7,60 % (Freitas et al., 2023). A umidade da matéria-prima pode afetar as reações de descarboxilação e hidrólise, sendo que valores maiores de umidade parecem ser mais favoráveis à carbonização hidrotérmica (Czerwińska; Śliz; Wilk, 2022). Entretanto, na literatura não foi encontrada nenhuma publicação que investigue a fundo o efeito da umidade no processo.

Com relação às cinzas dos resíduos de açaí e de mucilagem, observou-se que estão dentro dos níveis esperados para biomassa lignocelulósica, que se situa entre 0,1 e 16% (Santos et al., 2020). Biomassas com alto teor de cinzas podem ser um problema na carbonização hidrotérmica, uma vez que as cinzas presentes na biomassa podem causar incrustação ou corrosão do reator (Youn et al., 2023).

Com relação aos percentuais lignocelulósicos, as biomassas apresentaram composição variável, onde as sementes de açaí apresentaram níveis superiores de lignina e hemiceluloses. Enquanto a mucilagem de curauá apresentou os valores mais elevados de holocelulose, alfa-celulose e extrativos. Cabe ressaltar que, esses resultados estão alinhados com os relatados da literatura para outras biomassas (Barros et al., 2021; Freitas et al., 2024).

Durante o processo de CHT, especialmente em temperaturas inferiores a 250 °C, a celulose e as hemiceluloses sofrem transformações consideráveis, enquanto a lignina tende a manter sua estrutura com modificações mínimas (Jia et al., 2022). Como a lignina possui estrutura altamente aromática e elevado teor de carbono (61 a 66%) (Islam et al., 2017), seu

conteúdo elevado nos resíduos estudados reforça o potencial dessas biomassas como precursores de hidrocarbões. Além disso, resíduos com maior teor de lignina e celulose tendem a apresentar maior rendimento de hidrocarbão, pois são menos afetados por variações térmicas durante o processo (Güleç et al., 2021b; Guo et al., 2016).

Piboonudomkarn et al. (2023) reforçam que o conteúdo de celulose e lignina na biomassa lignocelulósica podem melhorar os processos de descarboxilação, desidratação e desmetilação durante a CHT. No entanto, o papel da lignina na carbonização não é unânime. Dinjus; Kruse; Tröger, (2011) observaram que, dependendo da biomassa, a lignina pode formar uma camada protetora em torno da matriz, dificultando a liberação de intermediários e retardando a carbonização. Já Wiedner et al. (2013) apontam que a composição da biomassa nem sempre tem efeito significativo nas características finais dos hidrocarbões, o que indica que a influência da matéria-prima pode ser específica do tipo de biomassa como também das condições operacionais.

Embora não haja consenso sobre o grau de influência da composição química da biomassa nos produtos finais, é evidente que compreender essa composição é essencial para otimizar e controlar o processo de CHT, visando a produção de materiais carbonáceos eficientes e sustentáveis (Libra et al., 2011; Sharma; Sarmah; Dubey, 2020).

5.2 Caracterização dos hidrocarbões

5.2.1 Aspectos físicos

Os hidrocarbões obtidos apresentaram diferenças visíveis em relação à cor e textura, conforme Figura 11. Os materiais sintetizados a 126 °C apresentaram coloração mais clara quando comparados àqueles obtidos a 220 °C, que exibiram escurecimento significativo.

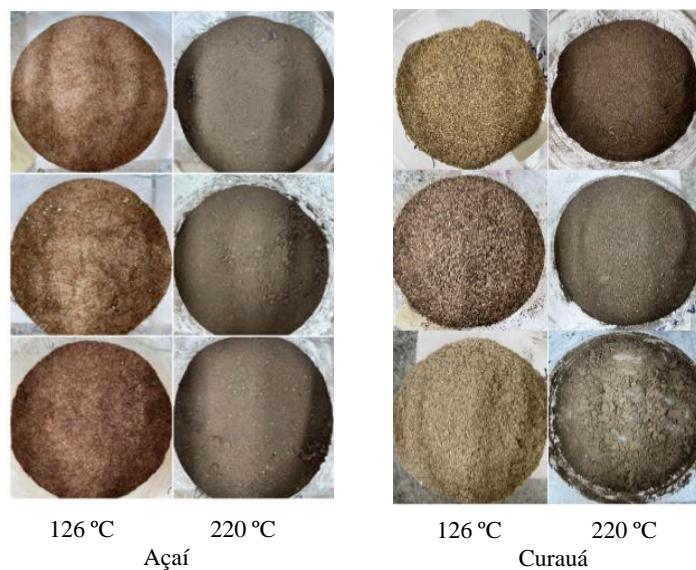


Figura 11. Hidrocarvões de açai e mucilagem de curauá sintetizados em diferentes temperaturas.

Fonte: Acervo pessoal.

Sob a condição mais branda (126 °C), não foram observadas alterações marcantes na aparência física dos hidrocarvões, mantendo-se relativamente semelhantes à biomassa precursora. Por outro lado, os hidrocarvões produzidos a 220 °C apresentaram mudança visível de coloração, tornando-se mais escuros e com aspecto pulverulento mais fino. O escurecimento da cor dos materiais está associado ao grau de carbonização, sendo a coloração mais escura um indicativo de maior conversão térmica.

Em estudos realizados com folhas de choupo e palha de arroz, observou-se que, à medida que a temperatura de carbonização aumentou de 100 para 300 °C, a coloração do material se tornou progressivamente mais escura (Yu et al., 2022), um fenômeno também evidenciado nos resultados obtidos neste trabalho.

O efeito da temperatura durante a reação na carbonização hidrotérmica é um fator importante que pode causar mudanças estruturais significativas na composição dos hidrocarvões. Güleç et al. (2021), por exemplo, não identificou alterações estruturais significativas dos hidrocarvões obtidos em temperaturas abaixo de 150 °C em comparação com as biomassas originais. Por outro lado, o trabalho realizado por Hugo et al. (2024), com biomassa de cacau e sob temperatura de carbonização de 130 °C, demonstrou alterações suficientes para melhorar a capacidade de adsorção de mercúrio.

Portanto, a modificação estrutural dos hidrocarbões é dependente de diversos fatores, incluindo composição de biomassa, tempo de reação, uso de catalisadores e/ou temperatura de reação. Nesse sentido, a otimização do processo de carbonização é crucial para obter produtos característicos para aplicações específicas com base na biomassa precursora.

5.2.2 Rendimento do hidrocarbões

O rendimento dos hidrocarbões é uma variável essencial, pois reflete a eficiência do processo de conversão da biomassa, além de avaliar a possibilidade factível de escalonamento do processo e aplicação industrial. Os resultados para os rendimentos dos hidrocarbões estão apresentados nas Figuras 12 e 13.

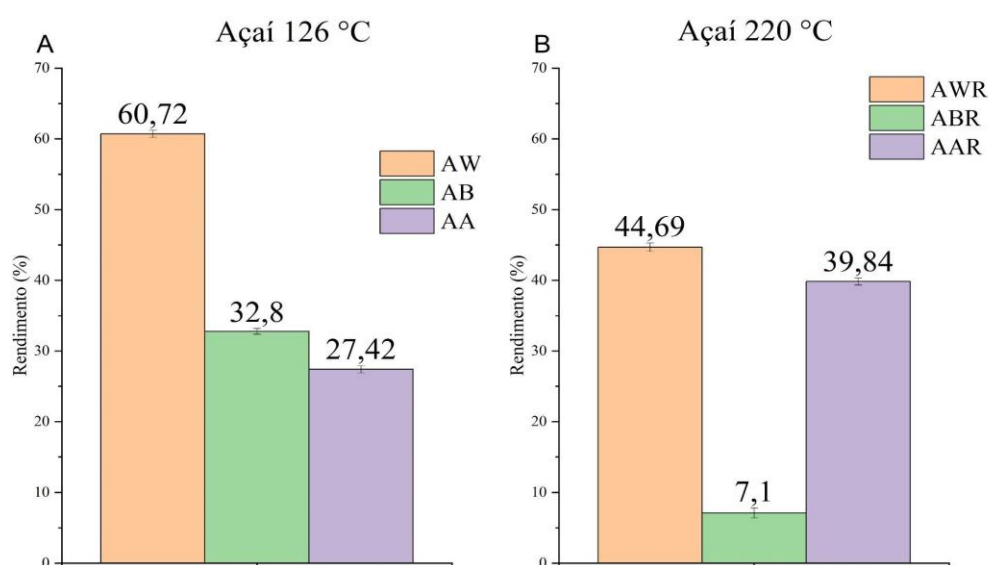


Figura 12. Rendimento (%) dos hidrocarbões produzidos a partir dos resíduos de açai com diferentes agentes ativantes (água, ácido e base) em dois níveis de temperatura: a) 126 °C, b) 220 °C.

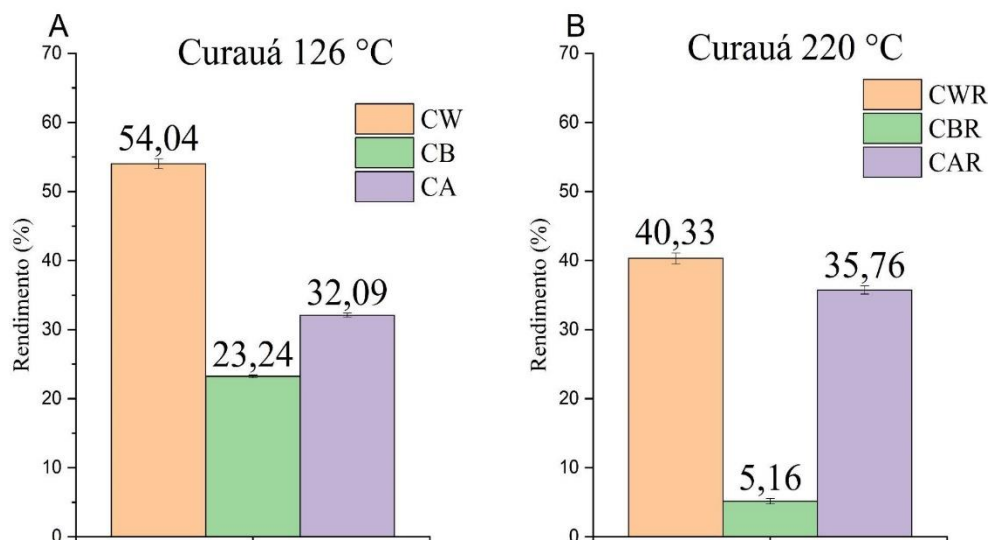


Figura 13. Rendimento (%) dos hidrocarvões produzidos a partir dos resíduos de mucilagem de curauá com diferentes agentes ativantes (água, ácido e base) em dois níveis de temperatura: a) 126 °C, b) 220 °C).

As Figuras 12 e 13 detalham o rendimento dos hidrocarvões sintetizados. O rendimento dos hidrocarvões derivados de açáí segue a ordem de AW>AWR>AA>AAR>AB>ABR. Enquanto os hidrocarvões derivados de curauá apresentam a seguinte ordem de rendimento: CW>CWR>CA>CAR>CB>CBR.

As amostras obtidas a 126 °C, especialmente as sem tratamento químico, tiveram um rendimento levemente maior dentre todas: 60,72% e 54,04%. Os rendimentos obtidos no presente estudo são semelhantes aos obtidos em baixa temperatura (130 °C) por Hugo et al. (2024), com hidrocarvão derivado de resíduos de cacau (76.65%). Os hidrocarvões sintetizados a 220 °C mostraram rendimentos semelhantes aos hidrocarvões derivados de bambu (58,6%), casca de milho (33,2%) e casca de arroz (65%) (Teoh et al., 2024).

Já as amostras tratadas com NaOH, especialmente as amostras obtidas a 220 °C (ABR e CBR) revelaram rendimentos significativamente baixos (5,1 e 7,1%, respectivamente). A combinação de temperatura mais elevada e uso de catalisador básico, pode ter contribuído para esse resultado, uma vez que o NaOH pode remover celulose, hemiceluloses e lignina da biomassa, consequentemente, reduzindo o rendimento do produto sólido resultante

(Wang et al., 2024a). Considerando o baixo rendimento dos hidrocarvões tratados com base, algumas caracterizações e aplicações desses materiais não foram possíveis de serem realizadas. Esse baixo rendimento também inviabiliza processos de escalonamento para aplicações industriais. Portanto, considerou-se inviável o desenvolvimento dos hidrocarvões com tratamento alcalino.

De modo geral, hidrocarvões derivados de açaí apresentaram rendimento relativamente maiores do que àqueles derivados de mucilagem de curauá. O que pode estar relacionado com o maior teor de lignina apresentado por esta biomassa (Tabela 13). Essa tendência está alinhada com o trabalho realizado por Cui et al. (2024), no qual as biomassas ricas em lignina resultaram em hidrocarvões com rendimentos mais elevados.

Dentre as amostras tratadas com ácido (AA, CA a 126 °C e AAR, CAR a 220 °C), observa-se que as condições mais severas resultaram em um leve aumento no rendimento. Isso pode parecer contraditório, já que o aumento da temperatura e o uso de catalisadores ácidos geralmente reduzem o rendimento dos hidrocarvões (Babeker; Chen, 2021; Li et al., 2018). No entanto, a interação entre a temperatura e o tipo de tratamento químico pode modificar esse comportamento, como observado neste estudo.

A temperatura de reação, isoladamente, também pode ter efeito significativo sobre o rendimento. Wiedner et al. (2013) demonstraram que hidrocarvões produzidos com palha de trigo, madeira de choupo e resíduos de azeitona via CHT apresentaram uma redução de rendimento de aproximadamente 50% ao se elevar a temperatura de 180 para 210 °C. Resultado semelhante foi observado por Cui et al. (2020), ao relatarem que o rendimento de hidrocarvões produzidos com plantas pantanosas diminuiu de 46,5 para 29,2% quando a temperatura aumentou de 200 para 260 °C. Essa redução no rendimento pode ser explicada pela degradação térmica das frações estruturais da biomassa, especialmente das hemiceluloses, que começam a decompor-se a partir de 180 °C, e da celulose e lignina, que sofrem degradação a temperaturas superiores a 200 °C (Basso et al., 2016).

5.2.3 Área superficial específica e composição elementar

As propriedades físico-químicas básicas dos hidrocarvões estão apresentadas na Tabela 14, incluindo a composição elementar (%), as razões atômicas (H/C e O/C) e a área

superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). As relações H/C e O/C para os hidrocarbões sob diferentes tratamentos é mostrado pelo diagrama de Van Krevelen na Figura 14.

Tabela 14. Análise elementar, razão atômica e área superficial específica dos hidrocarbões obtidos sob diferentes condições.

Temp. síntese	Hidrocarbões	Composição Elementar (%)				Razão atômica		Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
		N	C	H	O ¹	H/C	O/C	
126 °C	AW	0,64	43,87	6,02	49,47	1,65	0,85	0,456
	AA	0,89	48,19	6,45	44,47	1,61	0,67	0,738
	CW	1,08	47,46	6,39	45,07	1,62	0,71	2,143
	CA	0	51,93	7,36	40,71	1,70	0,59	3,449
220°C	CWR	2,19	61,97	6,74	29,10	1,31	0,35	13,18
	CAR	1,96	70,59	6,17	21,28	1,04	0,23	34,36
	AWR	2,08	65,21	6,60	26,11	1,23	0,30	18,90
	AAR	1,66	67,82	5,19	25,33	1,09	0,28	16,29

Conforme indicado na Tabela 14, os hidrocarbões sintetizados a 126 e 220 °C apresentaram diferenças significativas em relação à composição de carbono, oxigênio e área superficial específica.

As amostras CWR, CAR, AAR e AWR mostraram os maiores percentuais de carbono. Esses valores estão alinhados com os dados da literatura (58–64%) (Ighalo et al., 2025). Os teores de carbono estão associados a menores teores de oxigênio, o que sugere um maior grau de carbonização e aromatização. Isso é corroborado pelas baixas razões atômicas O/C e H/C, as quais são indicadores de polaridade e aromaticidade, respectivamente (Senthil, 2025). Geralmente uma razão O/C mais alta indica maior polaridade e está relacionada ao conteúdo de grupos hidroxila, carboxila e carbonila, enquanto uma razão H/C mais baixa indica maior aromaticidade (Díaz-Maroto et al., 2024; Xu et al., 2021).

¹ A porcentagem de oxigênio (O) foi obtida por diferença ($100 - C - H - N$).

O diagrama de Van Krevelen (Figura 14) é uma ferramenta valiosa para avaliar o processo de carbonização nos hidrocarbões. Assim, os valores numéricos mais baixos nos eixos horizontal e vertical ratificam a maior aromatização dos hidrocarbões CWR, CAR, AAR e AWR devido às reações de desidratação e a descarboxilação durante a CHT. A desidratação é definida como a eliminação de grupos hidroxila, enquanto a descarboxilação indica o craqueamento térmico dos ácidos carboxílicos de cadeia longa (Xue et al., 2022). Como resultado dessas reações, o teor de carbono aumentou, o teor de oxigênio começou a diminuir, as razões H/C e O/C também diminuíram com a liberação de H₂O e CO₂, levando a um nível de carbonização dos hidrocarbões semelhantes aos do carvão betuminoso e da linhita (Cui et al., 2024; Samaksaman et al., 2023).

Por outro lado, os hidrocarbões produzidos a 126 °C, como AW e AA, apresentaram menores teores de carbono, o que indica um grau de carbonização limitado e maior retenção de grupos funcionais oxigenados na superfície. As razões atômicas H/C e O/C confirmam essa característica, evidenciando uma menor estabilidade química e térmica. Essa interpretação é reforçada pelo diagrama de Van Krevelen, que pode ser visualizado na Figura 14.

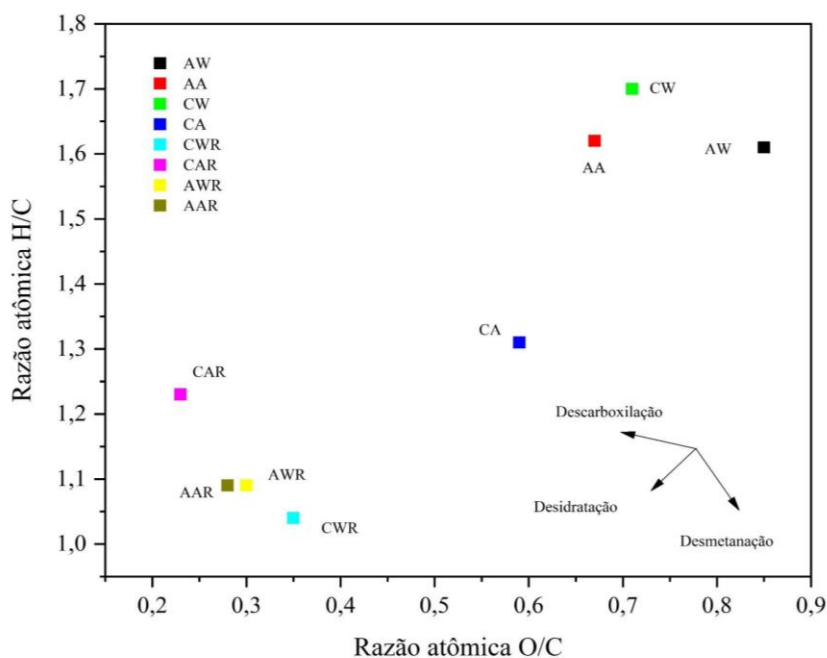


Figura 14. Diagrama de Van Krevelen mostrando as relações H/C e O/C para os hidrocarbões sob diferentes tratamentos.

De acordo com Diagrama de Van Krevelen, os hidrocarvões AW, AA e CW posicionam-se em regiões mais à direita e superiores, sugerindo ocorrência de leve desidratação, baixa descarboxilação e preservação significativa de celulose e hemicelulose. Conseqüentemente, esses materiais apresentam um baixo grau de carbonização, maior densidade de grupos oxigenados superficiais e comportamento estrutural ainda semelhante ao da biomassa precursora (Piboonudomkarn et al., 2023).

Já o hidrocarvão CA, demonstrou uma desidratação parcial, com leve tendência a desidrogenação e alguma descarboxilação, o que pode estar associado à modificação com H_3PO_4 . Uma vez que, o ácido fosfórico promove a despolimerização da biomassa e auxilia na produção de monossacarídeos a partir de celulose e hemicelulose obtendo produtos com maior grau de carbonização (Lan et al., 2024).

Essa perspectiva reflete as diferenças das áreas superficiais específicas de cada material. Os hidrocarvões obtidos sob a temperatura de 220 °C exibiram maiores áreas superficiais do que aqueles obtidos a 126 °C, com destaque para a mucilagem tratada com ácido (CAR; 34,36 m² g⁻¹). Isso reforça que a combinação entre temperatura da CHT e ativação com ácido fosfórico favoreceu o aumento da área superficial, uma vez que o H_3PO_4 pode promover a clivagem das ligações glicosídicas na hemicelulose e celulose, bem como nas ligações éter na lignina, aumentando em certa medida a área superficial específica (Zhong et al., 2025). Todas as amostras tratadas com ácido mostraram um aumento da área de 1,6 a 2,6 vezes, exceto a amostra AAR, onde esse aumento não foi muito expressivo. Isso pode estar relacionado ao excesso de ácido, promovendo hidrólise excessiva da biomassa e, conseqüentemente, diminuindo a área superficial específica (Supee; Zaini, 2022; Wu et al., 2023).

Hidrocarvões derivados de bagaço-de-cana também modificados com H_3PO_4 apresentaram área superficial específica de 7,84 m² g⁻¹ (Zhou et al., 2022a), resultado menor do que os obtidos para alguns hidrocarvões neste estudo. Em outro estudo com hidrocarvão derivado de cama de frango puro e tratado com H_2SO_4 tiveram área superficial de 7,1 e 3,5 m² g⁻¹, respectivamente (Ghanim et al., 2022), também menores do que os observados para os hidrocarvões de açaí e curauá.

5.2.4 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é parâmetro fundamental para compreender as propriedades da superfície do adsorvente e prever seu comportamento frente a diferentes espécies iônicas em solução. As curvas de pH inicial vs. pH final estão apresentadas nas Figuras 15 e 16.

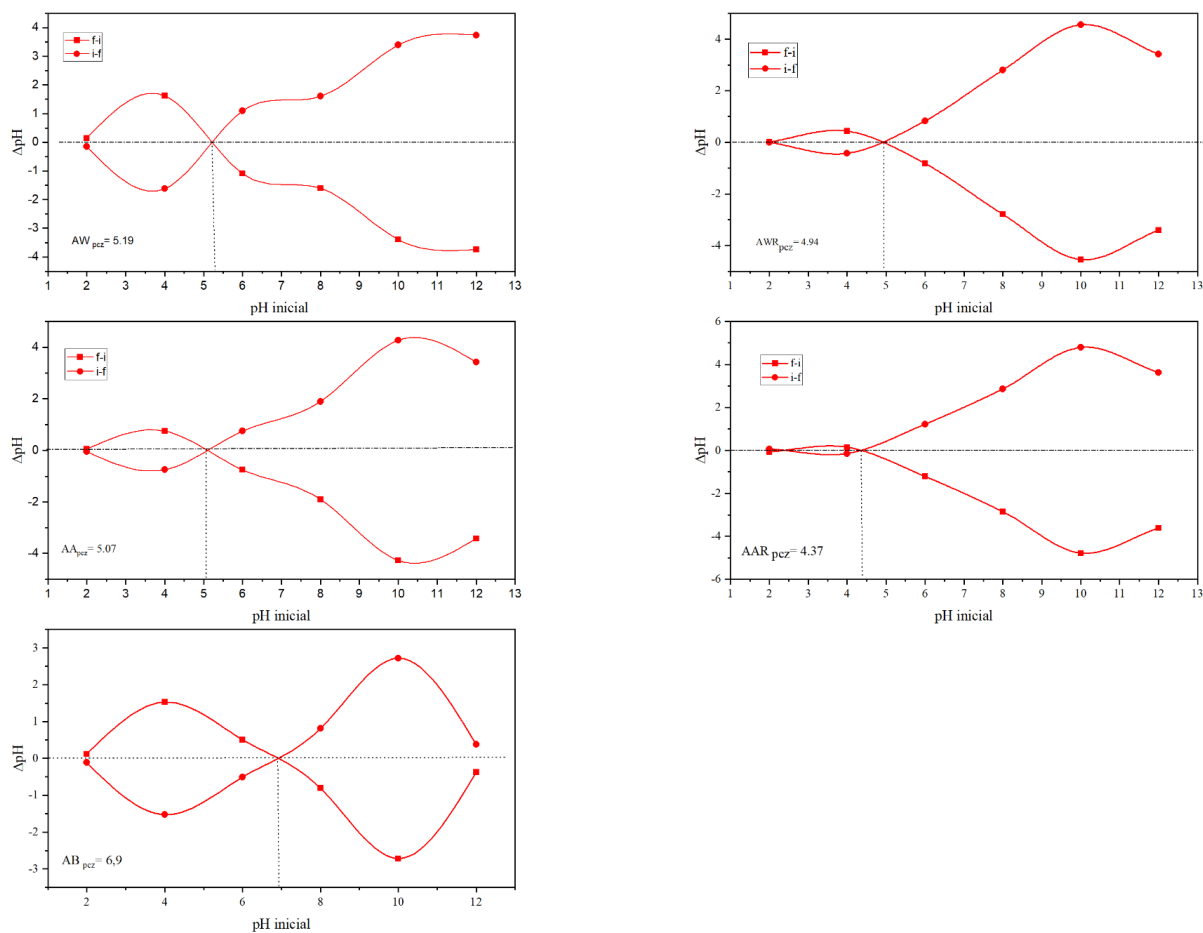


Figura 15. pH_{PCZ} dos hidrocarbões de açai 126 °C: AW (sem tratamento), AA (tratamento ácido), AB (tratamento básico) e 220 °C: AWR (sem tratamento), AAR (tratamento ácido).

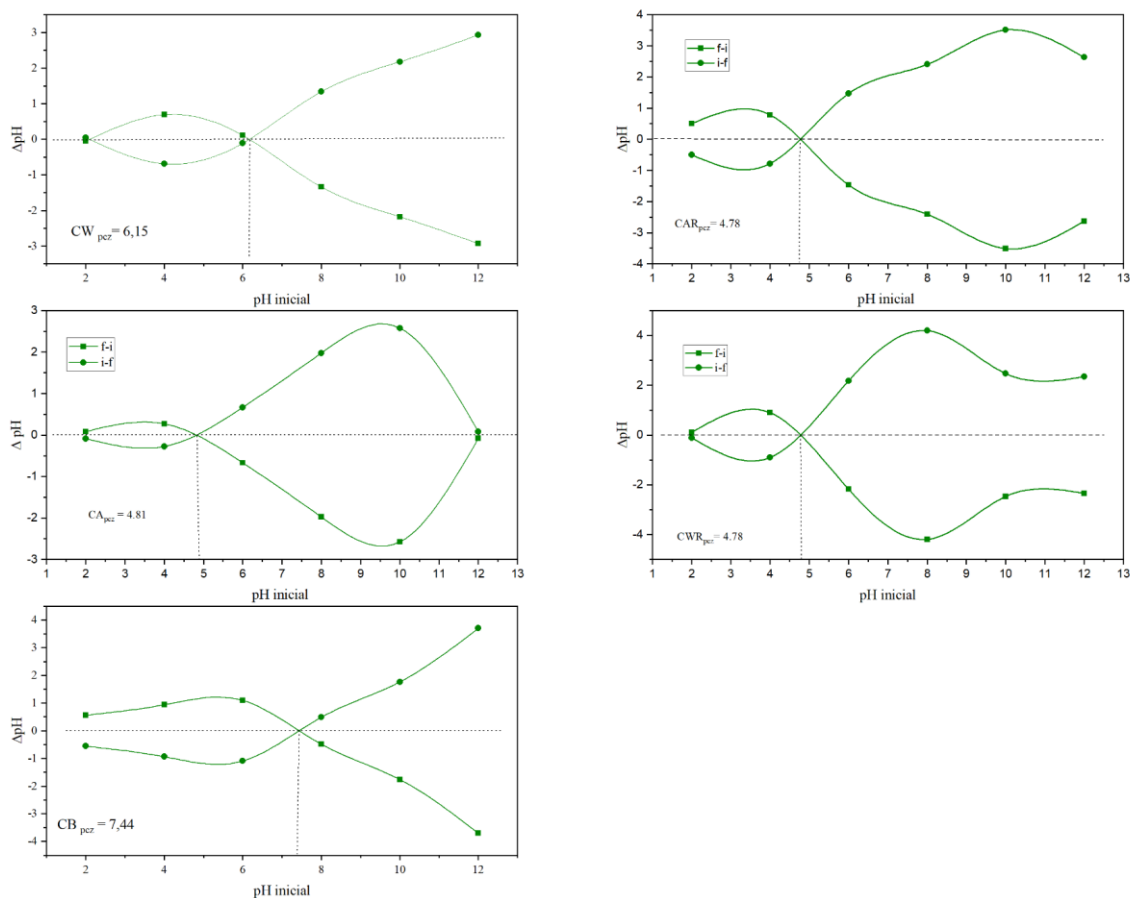


Figura 16. pH_{pcz} dos hidrocarbões de curauá 126 °C: CW (sem tratamento), CA (tratamento ácido), CB (tratamento básico) e 220 °C: AWR (sem tratamento), AAR (tratamento ácido).

O pH_{pcz} dos hidrocarbões de açaí oscilaram entre 4,37 e 6,90 (Figura 15). Dentre os quais, o maior pH_{pcz} foi medido na amostra tratada com NaOH (AB), sintetizada a 126 °C. Enquanto, os menores valores de pH_{pcz} foram medidos nas amostras obtidas a 220 °C (AWR e AAR).

Os valores de pH_{pcz} dos hidrocarbões de mucilagem de curauá (Figura 16) foram similares aos de açaí, entre 4,78 e 7,44. A amostra submetida ao tratamento alcalino (CB) exibiu o maior pH_{pcz} . Enquanto, os hidrocarbões feitos sob condições mais severas de temperatura (CWR e CAR) apresentaram o mesmo valor de pH_{pcz} (4,78).

Esses resultados indicam que em pH menor que o pH_{pcz} as superfícies dos hidrocarbões são carregadas positivamente e o processo de adsorção de um adsorvato

aniônico será favorecido. Do contrário, em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$, as superfícies dos materiais são carregadas negativamente e o processo de sorção estará em desvantagem devido à repulsão eletrostática (Escobar et al., 2021).

A influência da carga de superfície na adsorção de íons Pb^{2+} foi relatado por Xia et al. (2019) em hidrocarvão de serragem de pinho. Nesse estudo, os autores observaram que em pH superior ao pH_{pcz} de 3,09, houve a desprotonação da superfície promovendo uma maior densidade de carga negativa, conseqüentemente, melhorando a capacidade de adsorção dos íons de chumbo.

Em estudo relatado por Elhassan et al. (2024), o pH_{pcz} também foi o fator determinante na adsorção de azul de metileno por hidrocarvão derivado de madeira. Os resultados reportam que a superfície do hidrocarvão foi carregada negativamente acima do pH_{pcz} de 4,24, aumentando à atração eletrostática e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção.

Em geral, as diferenças no valor de pH_{pcz} são atribuídas aos diferentes grupos funcionais de superfície presentes no material, os quais podem também depender da matéria-prima, do método, das condições de síntese e das modificações com outros elementos (Solanki; Ahamad; Gupta, 2025; Wu et al., 2023). Por exemplo, Lobo (2023) ao avaliar adsorventes obtidos de sementes de açaí tratadas com NaOH e H_3PO_4 , sem tratamento térmico, observou que o pH_{pcz} variou entre 4,14 e 6,41, semelhante aos valores obtidos neste trabalho. Em outro estudo, Ribeiro et al. (2018), obtiveram carvão ativado de sementes de açaí à $800\text{ }^\circ\text{C}$ e, nesse caso, o pH_{pcz} foi de 9,7. Reforçando que as condições de síntese e/ou modificações refletem diretamente nas cargas superficiais dos materiais.

5.2.5 Determinação dos grupos superficiais

A determinação dos grupos funcionais superficiais dos hidrocarvões foi realizada por meio do método de titulação de Boehm, técnica amplamente utilizada para quantificar grupos superficiais em materiais carbonáceos (Boehm, 1994). Os resultados da titulação de Boehm estão descritos na Tabela 15.

Tabela 15. Grupos superficiais dos hidrocarbões de resíduos de açaí e mucilagem de curauá.

Amostra	Temp °C	Tratamento	Grupos Superficiais ² (mmol/g)					
			Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	Carbonílicos	Ácidos totais	Básicos totais
AW	126	Água	4,22	0	0	5,50	4,22	5,50
AA		H ₃ PO ₄	3,30	0	0	3,04	3,30	3,04
CW	220	Água	1,83	0,40	0	3,17	2,23	3,17
CA		H ₃ PO ₄	1,93	1,45	0	6,80	3,45	6,80
AWR	220	Água	1,47	0	0	0,90	1,47	0,90
AAR		H ₃ PO ₄	0,22	0,34	0	0,88	0,56	0,88
CWR		Água	0	0,49	0,11	0,09	0,60	0,09
CAR		H ₃ PO ₄	0	1,56	0	0	1,55	0

² Os desvios relacionados à quantificação dos grupos superficiais são inferiores a 0,01 mmol g⁻¹.

Os resultados da titulação de Boehm (Tabela 15) indicam que todos os hidrocarbões apresentam predominância de grupos ácidos, incluindo grupos carboxílicos (-COOH), lactônicos (-COOR), fenólicos (-OH) e, adicionalmente, carbonílicos (C=O).

Os hidrocarbões de resíduos de açaí (AW, AA, AWR, AAR), em geral, apresentaram maiores teores de grupos carboxílicos nas amostras produzidas a 126 °C, com destaque para AW e AA. Isso pode estar relacionado ao elevado teor de lignina e hemiceluloses encontrado nas sementes de açaí (35,51 e 36,10%, respectivamente), conforme apresentado na Tabela 13. A lignina, por ser rica em estruturas aromáticas oxigenadas, tende a originar grupos carboxílicos durante a carbonização hidrotérmica (Islam et al., 2017; Kambo; Dutta, 2015). Entretanto, nos hidrocarbões de açaí tratados a 220 °C, houve uma redução dos grupos carboxílicos, tendo uma redução mais pronunciada com o tratamento ácido (AAR). Esses resultados corroboram com os dados da razão O/C (Tabela 14), que indicaram que o aumento da temperatura de reação pode ter causado a redução de polaridade, o que se reflete na redução do conteúdo de grupos funcionais oxigenados (Zhang et al., 2024). Além disso, esse comportamento pode ser atribuído à degradação térmica dos grupos oxigenados com o aumento da temperatura, conforme relatado por Shafeeyan et al. (2010), que demonstraram

que temperaturas mais altas tendem a eliminar grupos funcionais ácidos voláteis, reduzindo a acidez total do material.

Os hidrocarvões derivados da mucilagem de curauá (CW, CA, CWR, CAR) apresentaram maior diversidade e complexidade de grupos ácidos, sobretudo lactônicos e carbonílicos nas amostras ativadas com H_3PO_4 (CA e CAR). A amostra CA apresentou os maiores valores entre todas as amostras analisadas para os grupos lactônicos e carbonílicos. Essa diferença pode ser reflexo da composição da biomassa do curauá, que apresentou teores elevados de alfa-celulose e holocelulose (45,66 e 60,97%, respectivamente), o que favorece a geração de estruturas oxigenadas complexas como carbonilas durante a carbonização (Güleç et al., 2021b).

Adicionalmente, a densidade de grupos funcionais na superfície dos hidrocarvões pode ser afetada pelas condições do processo HTC (Ferrentino et al., 2020), sendo a presença de carbonilas, lactonas e ácidos carboxílicos na superfície dos hidrocarvões é resultado das reações de aromatização e polimerização que ocorrem durante o HTC (Funke; Ziegler, 2010; Saha; Saba; Reza, 2019).

Esses resultados denotam a importância da temperatura de reação da HTC e do tratamento químico na formação de grupos funcionais de superfície, os quais estão diretamente relacionados à capacidade de adsorção de moléculas ou íons metálicos (Bilal et al., 2022; Petrović et al., 2016).

5.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier com reflectância atenuada (FTIR-ATR)

A análise de FTIR-ATR foi realizada com o objetivo de identificar as principais bandas de absorção associadas aos grupos funcionais superficiais e verificar possíveis alterações na estrutura superficial dos hidrocarvões sob diferentes condições de carbonização. Os espectros obtidos estão dispostos na Figura 17 e 18.

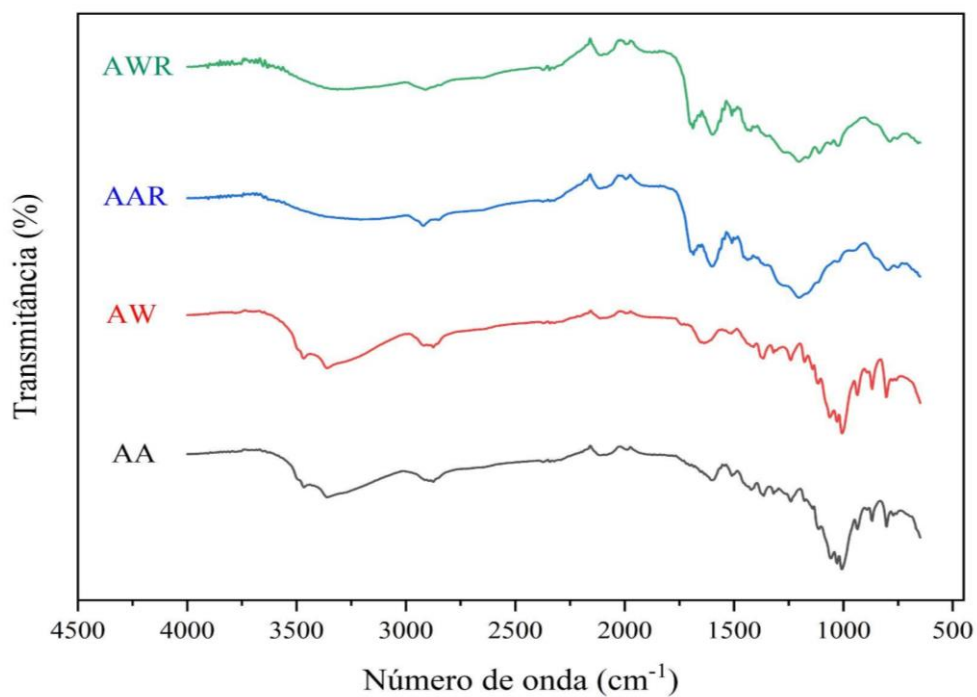


Figura 17. Espectros de FTIR dos hidrocarbões de resíduos de açai.

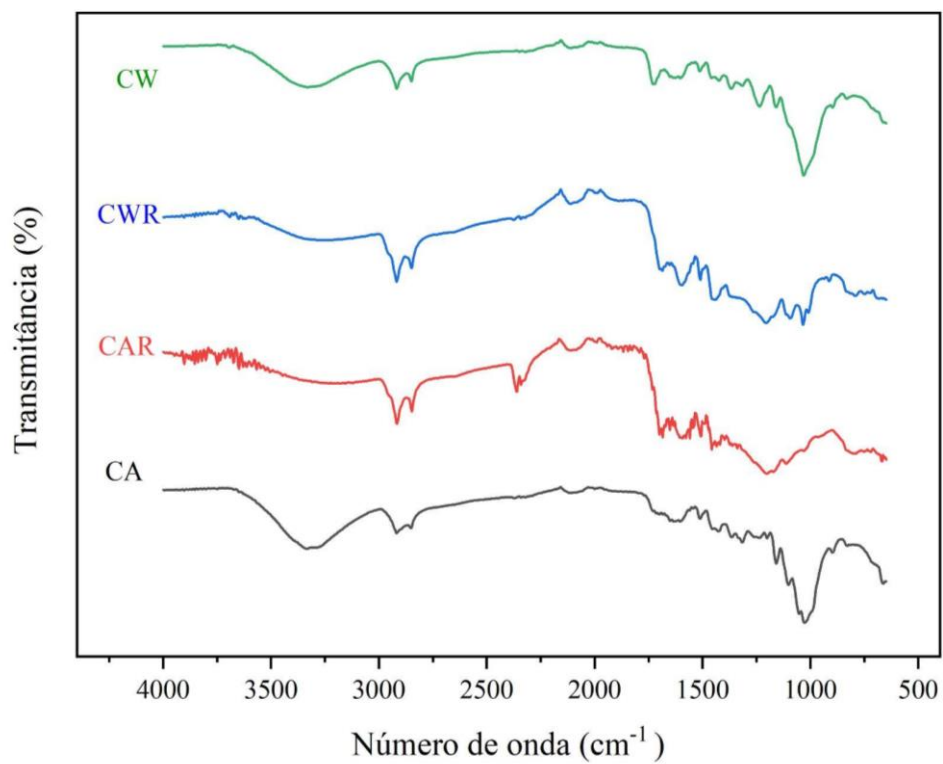


Figura 18. Espectros FTIR dos hidrocarbões de curauá.

As Figuras 17 e 18 demonstram que os espectros dos hidrocarvões de açai e curauá apresentaram perfis bastante semelhantes com pequenas variações na intensidade de bandas características. As bandas observadas entre ~ 3400 e 3200 cm^{-1} foram atribuídas à vibração de estiramento de grupos hidroxila (-OH) presentes em grupos carboxílicos, fenólicos ou alcoólicos (Bourafa et al., 2024). Essa banda foi mais intensa nos materiais produzidos a $126\text{ }^\circ\text{C}$ (AW, AA, CW e CA), o que denota que os grupos O-H, originalmente presentes na hemicelulose, celulose e lignina, não foram completamente degradados durante o processo CHT (Zhou et al., 2022b). Por outro lado, os materiais carbonizados a $220\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram redução significativa de intensidade dessa banda, indicando perda parcial de grupos O-H devido à reação de desidratação durante a CHT e aromatização progressiva da matéria-prima (Chegini; Briens; Pjontek, 2023). Esses resultados estão em concordância com a quantificação de grupos superficiais (Tabela 15) e a redução nas razões atômicas O/C e H/C (Tabela 14).

As bandas entre ~ 2922 e 2862 cm^{-1} , correspondem ao estiramento da ligação C-H alifática, principalmente de grupos metila (-CH₃) e metileno (-CH₂-), associados a componentes da celulose e hemiceluloses (Adawiyah; Hanifah; Palapa, 2025). Essas bandas foram mais proeminentes nos hidrocarvões de curauá (CWR e CAR), o que sugere que as ligações pertenceram intactas mesmo após os tratamentos hidrotérmicos (Kang et al., 2024).

As bandas observadas em torno de $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$, mais proeminentes nos hidrocarvões produzidos a $220\text{ }^\circ\text{C}$, são atribuídas à vibração de estiramento de C=O presente em grupos carboxílicos e aldeídos (Zhong et al., 2025). As bandas de vibração de alongamento de C=C dos anéis aromáticos e C=O foram observadas em torno de 1600 e 1510 cm^{-1} , respectivamente (Lan et al., 2024; Truong et al., 2025).

As regiões entre ~ 1200 e 1002 cm^{-1} podem ser associadas às vibrações de estiramento C-O, típicas de grupos éter, fenol, álcool ou éster (Chegini; Briens; Pjontek, 2023). No entanto, a diminuição da intensidade observada nos hidrocarvões feitos a $220\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser atribuída à ruptura da ligação C-O, provavelmente causada por uma reação de descarboxilação resultante do aumento da temperatura e da adição H₃PO₄ (Kang et al., 2024).

As bandas localizadas entre ~ 930 e 801 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações de flexão fora do plano do C-H aromático, características de núcleos aromáticos substituídos. A banda em $\sim 1446\text{ cm}^{-1}$ está associada ao estiramento C=C do anel aromático e, em parte, à

deformação do C–H aromático, corroborando a presença de estruturas aromáticas condensadas nos hidrocarbões (Cai et al., 2024; Teng et al., 2024).

Os resultados obtidos por FTIR corroboram as análises químicas de grupos funcionais (Tabela 15) e composição elementar (Tabela 14), mostrando que o aumento da temperatura reduziu grupos oxigenados e aumentou a aromaticidade, enquanto o tratamento químico influenciou positivamente a formação ou preservação de determinados grupos ativos, dependendo das condições de síntese.

5.5.7 Análises termogravimétricas (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) foram realizadas com o objetivo de avaliar o comportamento térmico dos hidrocarbões de açai e mucilagem de curauá. Os resultados podem ser observados nas Figuras 19 e 20.

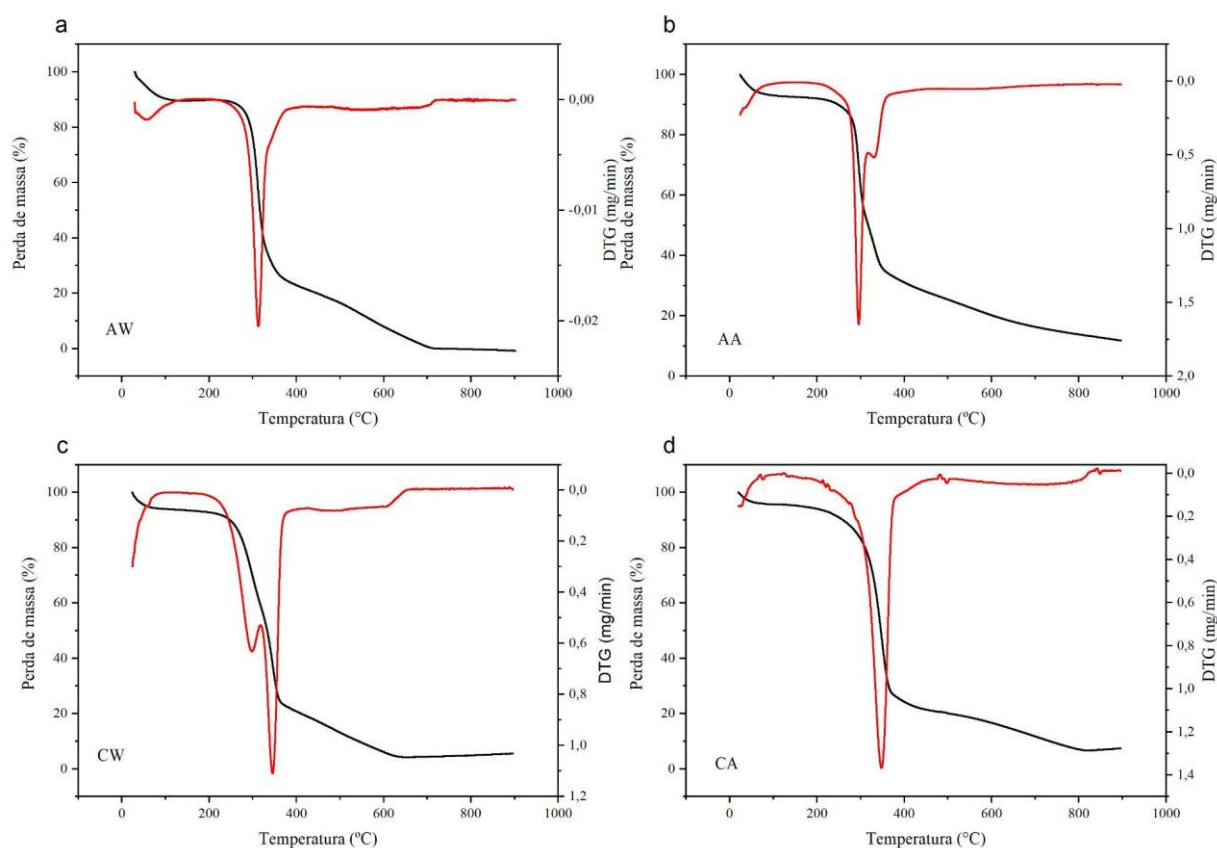


Figura 19. Termogramas TGA /DTG das amostras de hidrocarbão obtidas a 126 °C. a) açai sem tratamento, b) açai tratado com H_3PO_4 , c) curauá sem tratamento e d) curauá tratado com H_3PO_4 .

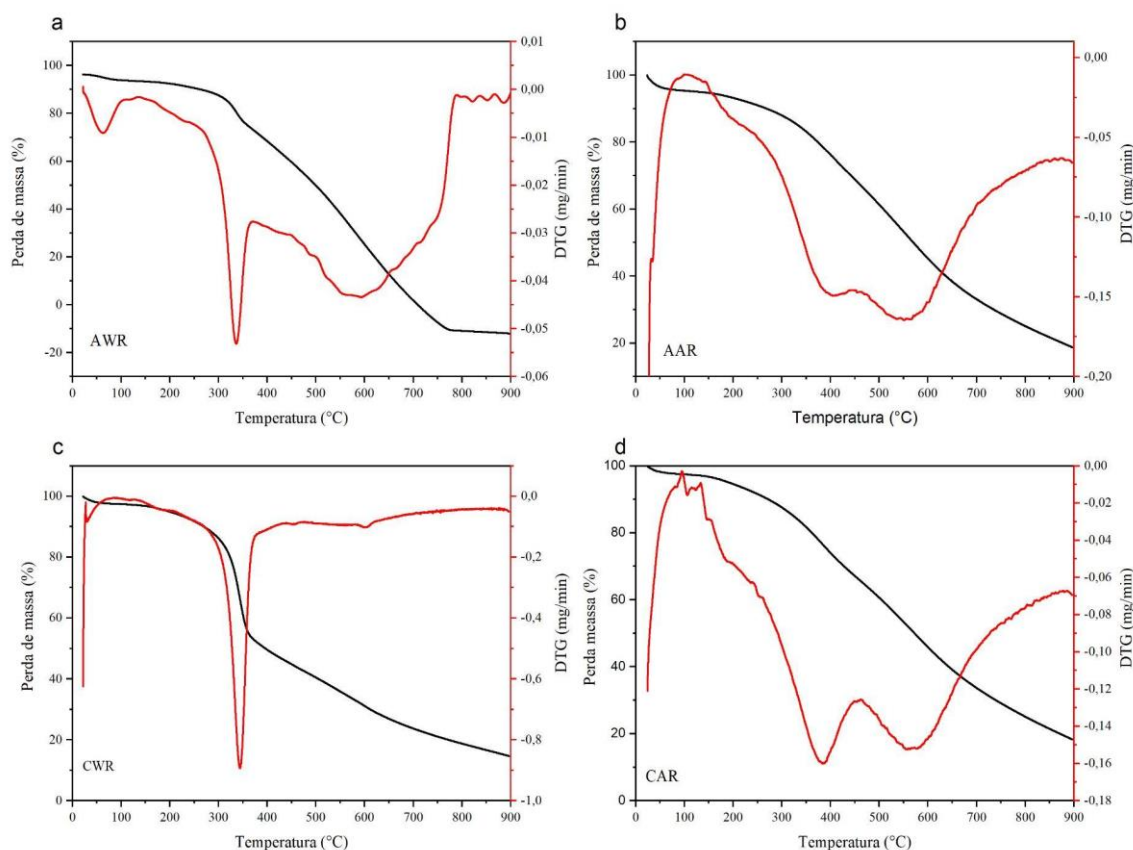


Figura 20. Termogramas TGA /DTG das amostras de hidrocarvão obtidas a 220°C. a) açaí sem tratamento, b) açaí tratado com H_3PO_4 , c) curauá sem tratamento e d) curauá tratado com H_3PO_4 .

Ao observar o perfil térmico do hidrocarvões derivados de açaí (Figura 19 e 20 a-b) é possível confirmar três principais eventos térmicos para todas as amostras. A primeira decomposição (primeiro evento) ocorre até ~ 150 °C, com uma perda de massa de aproximadamente 5%, a qual se deve a remoção de umidade e componentes voláteis leves, fato comum a outros adsorventes (Queiroz et al., 2020; Zhen et al., 2025). A segunda etapa de degradação (segundo evento) foi observada na faixa de temperatura entre ~ 200 - 400 °C, com picos mais evidentes no DTG para as amostras AW, AA e AWR. Nessa faixa de temperatura ocorre uma maior perda de massa, em torno de 40 a 60%, evidenciando a degradação térmica das hemiceluloses (210 – 325 °C) e celulose (310 – 400 °C) (Uzun, 2023). O terceiro evento, com picos mais evidentes para os hidrocarvões AWR e AAR, foi observado entre ~ 450 - 850 °C, o qual refere-se a decomposição típica de lignina (Queiroz et al., 2020).

Para os hidrocarvões de curauá (Figura 19 e 20 c-d) é possível observar dois eventos térmicos principais, com um terceiro menos intenso. Assim como nos hidrocarvões de açaí, o primeiro evento térmico ocorre até a temperatura de ~ 150 °C, representado por picos discretos na DTG. A degradação térmica das hemiceluloses e celulose nos hidrocarvões de curauá são verificados entre ~ 250 - 400 °C (Escalante et al., 2022). Os picos são mais evidentes para as amostras CW, CA e CWR, com maior velocidade de degradação (~ 320 - 360 °C). A decomposição de lignina está relacionada ao terceiro evento térmico observado na faixa de temperatura de ~ 400 a 700 °C.

Em geral, a degradação térmica dos hidrocarvões seguiu um padrão típico para biomassas lignocelulósicas evidenciado pelos eventos associados à degradação dos componentes principais: hemiceluloses, celulose e lignina, conforme relatado em outros estudos (Bardhan et al., 2021; Güleç et al., 2021a). Ademais, os hidrocarvões produzidos a 126 °C (AW, AA, CW e CA) mostram uma degradação mais precoce, enquanto os materiais obtidos a 220 °C (AWR, AAR, CWR e CAR) mostram um perfil térmico mais estável. Nesse sentido, as alterações no perfil de decomposição das amostras de hidrocarvão podem ser atribuídas ao processo CHT e à temperatura de reação.

Esses resultados estão de acordo com estudos anteriores que indicam que a temperatura da reação de carbonização desempenha um papel importante no comportamento térmico de hidrocarvão (Ameen et al., 2022; Mainali et al., 2025).

5.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Utilizando microscopia eletrônica de varredura, as morfologias dos hidrocarvões de açaí e de mucilagem de curauá foram examinadas e os resultados estão ilustrados nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

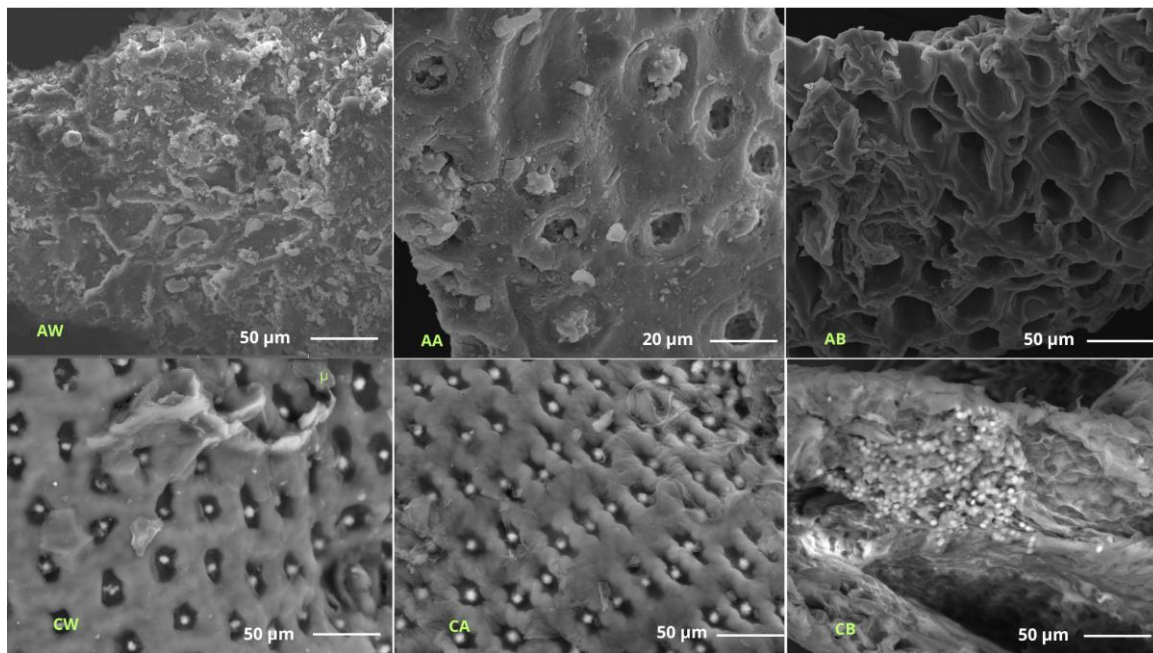


Figura 21. Imagem MEV dos hidrocarbões sintetizados à 126 °C: açai: AW, AA e AB (acima); e curauá: CW, CA e CB (abaixo).

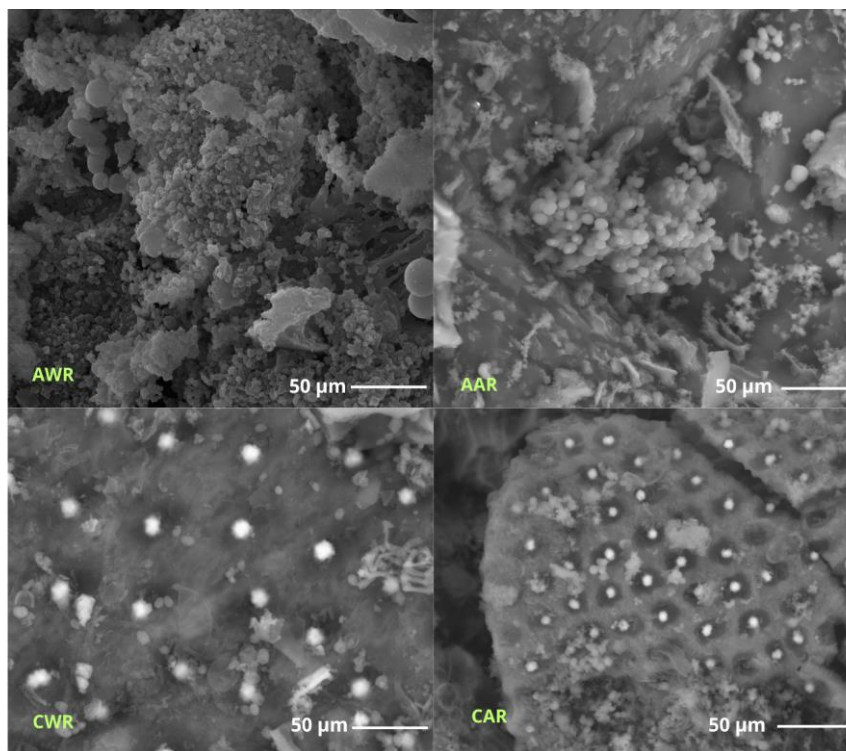


Figura 22. Imagem MEV dos hidrocarbões sintetizados à 220°C: açai: AWR, AAR (acima); e curauá: CWR, CAR (abaixo).

As micrografias (Figuras 21 e 22) mostram que os hidrocarvões apresentaram morfologias distintas com características heterogêneas, superfícies porosas e estruturas irregulares.

Dentre os hidrocarvões de açaí produzidos a 126 °C, o AW apresentou uma morfologia rígida e compacta, sem cavidades aparentes e estrutura pouco porosa, semelhante ao bioadsorvente de semente de açaí relatado por Lobo et al., 2023. Já a amostra AA, a qual passou por um tratamento com H₃PO₄, mostrou uma superfície irregular, consistindo de algumas células abertas e outras parcialmente fechadas ou totalmente fechadas. Enquanto, a amostra AB, com modificação básica, apresenta-se com poros mais aparentes e uniforme. Por outro lado, as amostras obtidas em temperatura maior (AWR e AAR) mostraram formação parcial de numerosas partículas esféricas irregulares. Esse comportamento pode estar associado à desidratação e polimerização de compostos orgânicos hidrolisados na fase aquosa sob condições hidrotérmicas (Zhang et al., 2022).

A morfologia dos hidrocarvões de mucilagem de curauá apresentaram características bem diferentes daquelas apresentadas pelos derivados de açaí. Para os hidrocarvões preparados a 126 °C, a amostra CW apresentou uma superfície compacta com poros grandes, o que pode ser característica da biomassa original. Enquanto o hidrocarvão CA, apresentou estrutura mais fragmentada, porosa e com textura mais rugosa, possivelmente devido ao efeito do ácido fosfórico, que promoveu uma despolimerização parcial da matriz lignocelulósica, agindo como catalisador para acelerar a decomposição e desidratação da biomassa original (Zhou et al., 2017). Para a amostra modificada com base (CB), a morfologia é bem diferente das amostras anteriores, com algumas cavidades aparentes e com possíveis microesferas na superfície. Já os hidrocarvões de curauá obtidos sob a temperatura de 220 °C (CWR e CAR) mostram uma superfície heterogênea com poros e formação de algumas microesferas aparentes.

A CHT de biomassa lignocelulósica é um processo complexo e o conteúdo de celulose, hemiceluloses e lignina da biomassa precursora influencia a morfologia dos hidrocarvões (Zhang et al., 2024). As reações envolvidas durante CHT induzem o crescimento de micro/nanopartículas carbonáceas esféricas (0,5–5,0 µm) (Zhao et al., 2021).

Segundo Donar; Çağlar; Sinağ, (2016), as hemiceluloses correspondem a parte menos estável da biomassa lignocelulósica e os componentes hidrolisados do tipo furfural são responsáveis pela formação de esferas a baixas temperaturas. Os resíduos de açaí e

curauá têm diferentes teores de hemiceluloses, celulose e lignina (Tabela 13). Um teor elevado de hemiceluloses melhora a formação de esferas e este fenômeno é corroborado pelas micrografias dos hidrocarvões obtidos a partir das sementes de açaí (AWR e AAR).

A formação de microesferas de carbono é reportada por Taher et al. (2023), ao sintetizar hidrocarvões à temperatura de 200 °C a partir de celulose microcristalina. Em outro estudo, com hidrocarvão derivado de palha de milho puro e modificado com H₃PO₄ também é relatado a presença de grande número de esferas de carbono nas superfícies dos materiais (Jiang et al., 2019).

A formação de esferas carbonáceas nas superfícies dos hidrocarvões é considerada uma vantagem do método CHT, pois essas esferas possuem uma grande variedade de grupos funcionais de superfície (Donar; Çağlar; Sinağ, 2016).

5.4 Ensaios de adsorção para o corante azul de metileno (AM) com hidrocarbões sintetizados a 126 °C.

5.4.1 Influência do pH

A influência do pH na remoção de azul de metileno (AM) pelos hidrocarbões desenvolvidos a 126 °C foi avaliada em soluções com valores de pH variando de 2 a 10. Os resultados estão apresentados na Figura 23.

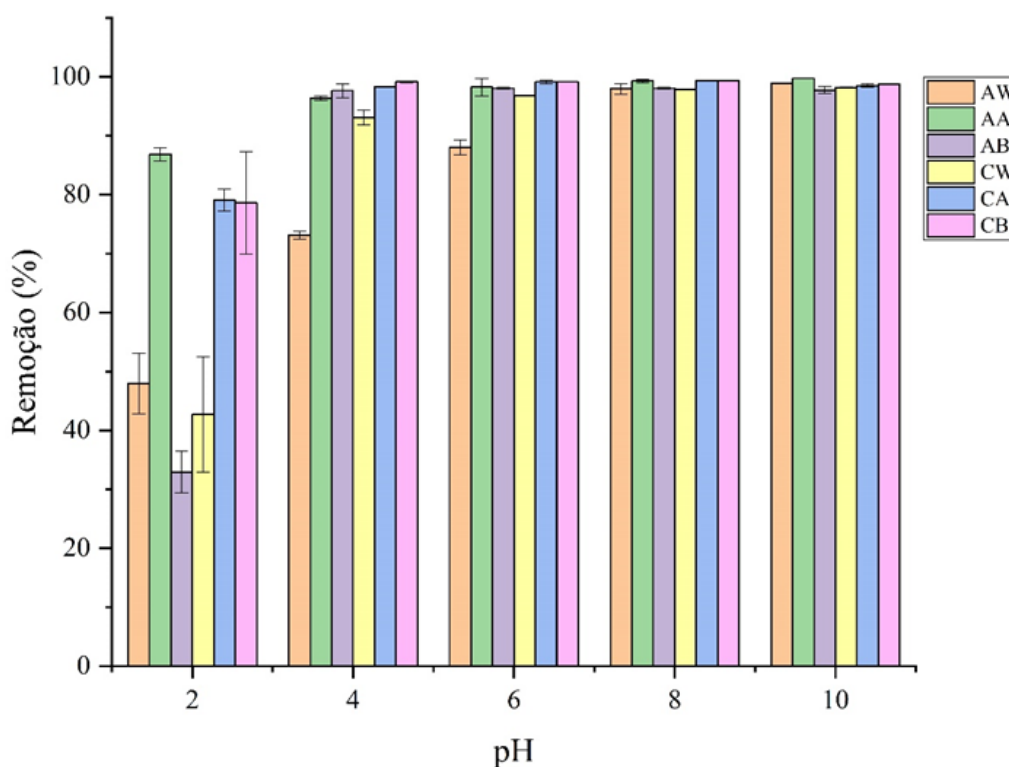


Figura 23. Influência do pH na adsorção do corante AM pelos hidrocarbões de açaí (AW, AA, AB) e mucilagem de curauá (CW, CA, CB). Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg L⁻¹, 100 mg de adsorvente, 25 °C e tempo de contato 24 h.

De acordo com os resultados (Figura 23), todos os hidrocarbões apresentaram alta capacidade de remoção do corante, com destaque para o hidrocarbão AA, que alcançou percentuais superiores a 99% em pH 8 e 10. Entre os hidrocarbões de curauá, a eficiência superou 95% em pH mais elevado, sendo o CB o que apresentou melhor desempenho em toda a faixa estudada.

O efeito do pH pode ser explicado a partir da especiação do azul de metileno e da modulação da carga superficial dos hidrocarbões (Wang et al., 2024b). O AM aparece sob a influência do pH da solução aquosa em duas espécies catiônicas e moléculas indissociadas (Figura 24). Em pH 3, a espécie AM^0 predomina, representando 86% do total de espécies. Em pH igual ao valor de pKa de 3,8, as espécies AM^0 e AM^+ coexistem em proporções iguais de 50%. No entanto, em pH superior a 6, a espécie AM^+ torna-se quase a forma exclusiva de AM presente (Bahrami et al., 2024).

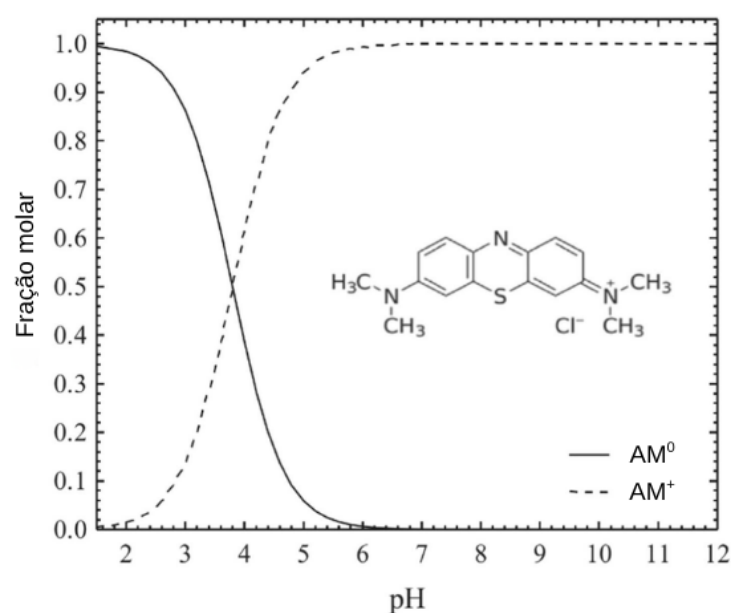


Figura 24. Estrutura molecular e diagrama de especiação do AM

Fonte: Adaptado de (Bahrami et al., 2024).

Acima do pH_{PCZ} dos hidrocarbões, a superfície do material tende a ficar carregada negativamente, favorecendo interações eletrostáticas atrativas com o corante catiônico (Tan et al., 2015). Nessa condição, grupos superficiais como $-COOH$, tornam-se desprotonados ($-COO^-$), aumentando a densidade de carga negativa e, portanto, a afinidade com AM^+ . Isso explica o aumento da capacidade de adsorção em pH básico (Qian et al., 2018).

Por outro lado, em meio ácido ($pH \sim 2-4$), a elevada concentração de íons H^+ gera competição pelos sítios ativos, reduzindo a adsorção. Além disso, a protonação de grupos funcionais provoca repulsão eletrostática entre a superfície carregada positivamente e o corante catiônico (Saha et al., 2020). Ainda assim, mesmo em condições fortemente ácidas,

a adsorção não é completamente inibida, permanecendo elevada (~90% em pH 4). Isso sugere que, além das interações eletrostáticas, atuam mecanismos complementares, como interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio (Mesquita Júnior et al., 2021; Supee; Zaini, 2022).

Assim, embora os valores de pH mais alcalinos (8 e 10) tenha mostrado maior eficiência de adsorção, os resultados em pH moderadamente ácido (4–6) também revelam elevada remoção, indicando que o processo é governado por uma combinação de mecanismos eletrostáticos e não eletrostáticos.

Resultados semelhantes foram relatados por Saha et al. (2020) quando avaliaram a capacidade de adsorção de hidrocarvões feitos de resíduos de vinícolas e sucos cítricos para remoção de azul de metileno. Os HCs produzidos tiveram baixo desempenho de adsorção em pH ácido e melhor desempenho em pH 11. Indicando que o mecanismo de adsorção em hidrocarvões não envolve apenas atrações eletrostáticas, mas também envolve o preenchimento de poros, ligações de hidrogênio e interação π - π .

Desse modo, para amostras AA e AB, considerou-se o pH 6 como ótimo e, para o AW, o pH 8. Para amostras de mucilagem de curauá, considerou-se como ótimo o pH 6 para o CA, pH 8 para o CW e pH 4 para o CB, sendo estes utilizados nas futuras análises.

5.4.2 Dosagem do hidrocarvão

A quantidade de adsorvente pode apresentar efeitos significativos no processo de adsorção. Assim, a influência da variação da massa de hidrocarvão na remoção dos corantes AM pode ser observada na Figura 25.

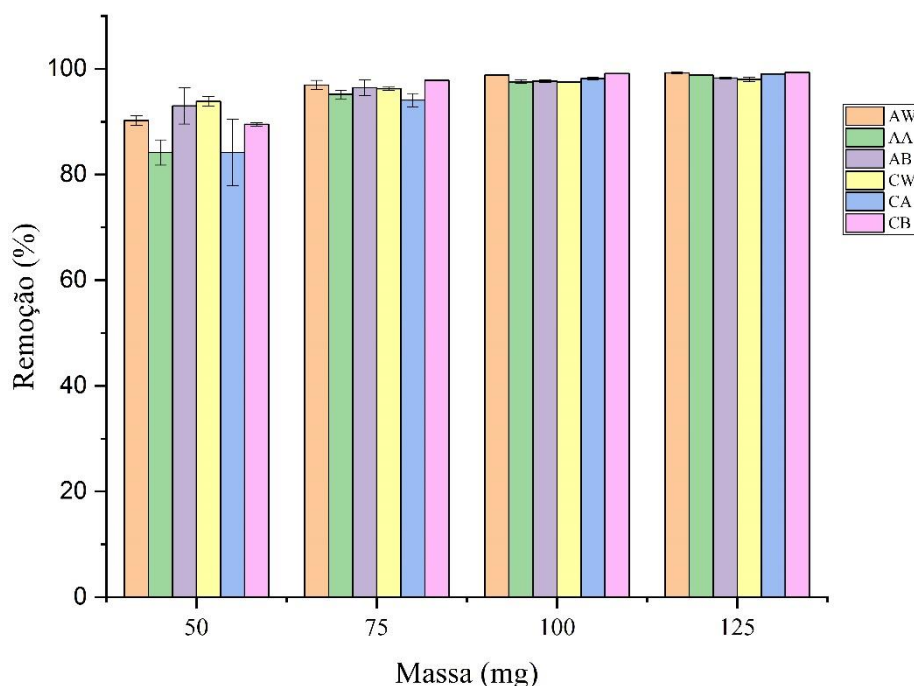


Figura 25. Efeito da dosagem dos hidrocarbões de açáí (AW, AA, AB) e mucilagem de curauá CW, CA, CB) na adsorção de AM. Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg L^{-1} , pH 6 (AA, AB, CA), pH 8 (AW, CW) pH 4 (CB), $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 24 h de contato.

Os resultados sobre a dosagem dos hidrocarbões (Figura 25), indicaram que os seis hidrocarbões estudados apresentaram comportamentos similares. O aumento da massa de adsorvente de 50 para 125 mg promoveu um incremento na porcentagem de remoção do corante azul de metileno, alcançando valores superiores a 90% em praticamente todas as condições. Apenas na menor dosagem (50 mg) observou-se discreta redução de eficiência, embora os percentuais de remoção ainda tenham se mantido acima de 80%, demonstrando o elevado potencial adsorptivo dos hidrocarbões.

Esse comportamento é coerente com o relatado com Kohzadi et al. (2023), que verificaram maior remoção de AM em hidrocarbão de palha de trigo à medida que a dosagem do adsorvente aumentava, devido à maior disponibilidade de área superficial e de sítios ativos. De modo semelhante, Tran et al. (2022) observaram em hidrocarbão de sabugo de milho modificado com KOH que a elevação da dosagem de $0,25$ para $1,0 \text{ g L}^{-1}$ elevou a remoção de AM de 44,0 para 99,06%. Entretanto, o aumento adicional de $1,0$ para $2,0 \text{ g L}^{-1}$

não resultou em ganhos significativos, atribuídos à aglomeração das partículas, redução da área superficial efetiva e bloqueio parcial de sítios ativos.

No presente estudo, a ausência de diferenças relevantes entre 75 e 125 mg sugere que, a partir desse patamar, ocorre uma saturação na eficiência de remoção, indicando que novos incrementos de massa não resultam em ganhos proporcionais no desempenho adsorativo. Assim, a dosagem de 75 mg foi selecionada como condição ótima para os experimentos subsequentes, por conciliar alta eficiência de remoção com uso racional de adsorvente, aspecto importante quando se considera a aplicação em escala prática.

5.4.3 Cinética de adsorção

O tempo de equilíbrio é muito importante para a avaliação dos adsorventes. A variação da porcentagem de remoção do azul de metileno (AM) em função do tempo de contato (0–1440 min) para os hidrocarbônios de açaí e mucilagem de curauá está apresentada na Figura 26.

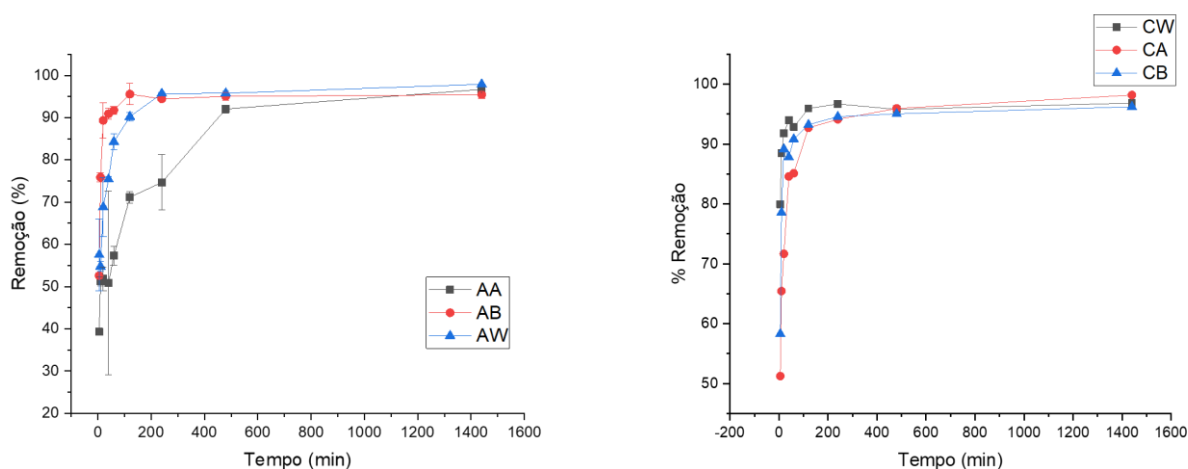


Figura 26. Efeito do tempo de contato na remoção de AM pelo hidrocarbônios de açaí (esquerda) e curauá (direita). Condições do processo em batelada: concentração inicial 100 mg L^{-1} , 75 mg de adsorvente, 110 rpm, pH 6 (AA, AB, CB).

Conforme se observa (Figura 26), a adsorção de AM ocorreu de maneira relativamente rápida nos primeiros 180 min, exceto para a amostra AA, cujo equilíbrio foi mais lento. Esse comportamento inicial é explicado pela grande diferença de potencial químico entre os sítios ativos inicialmente desocupados e a elevada concentração de

moléculas de AM em solução (Li et al., 2024c). À medida que os sítios disponíveis vão sendo preenchidos, a taxa de adsorção diminui progressivamente até que os processos de adsorção e dessorção se equilibram, caracterizando o tempo de equilíbrio do sistema (Huang et al., 2023a). Para os hidrocarbões de açai, os equilíbrios foram atingidos em 240 min (AW), 480 min (AA) e 120 min (AB). Já os hidrocarbões de curauá (CW, CA e CB) apresentaram equilíbrio em aproximadamente 240 min.

Para analisar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, os dados de adsorção foram simulados estatisticamente por modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em suas formas lineares. Os gráficos correspondentes estão apresentados nas Figuras 27 e 28, permitindo observar a qualidade dos ajustes.

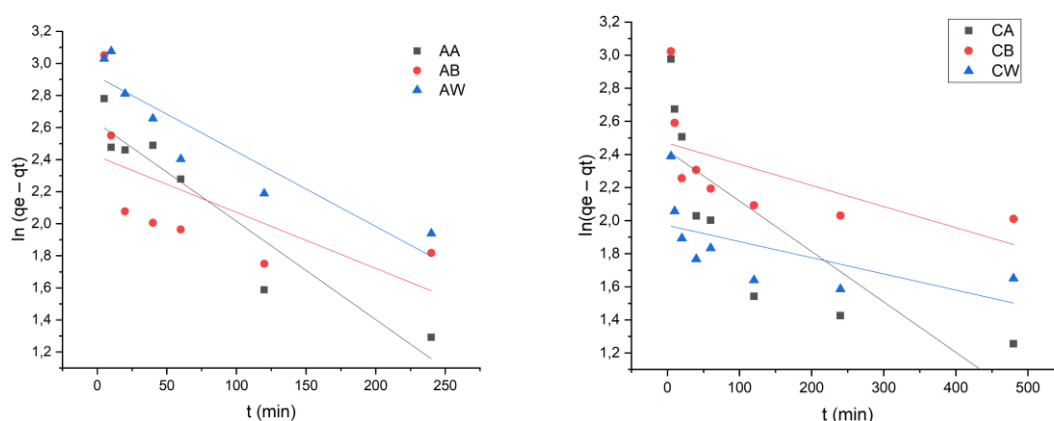


Figura 27. Linearização do modelo cinético pseudo-primeira ordem para adsorção de hidrocarbões de açai (esquerda) e mucilagem de curauá (direita).

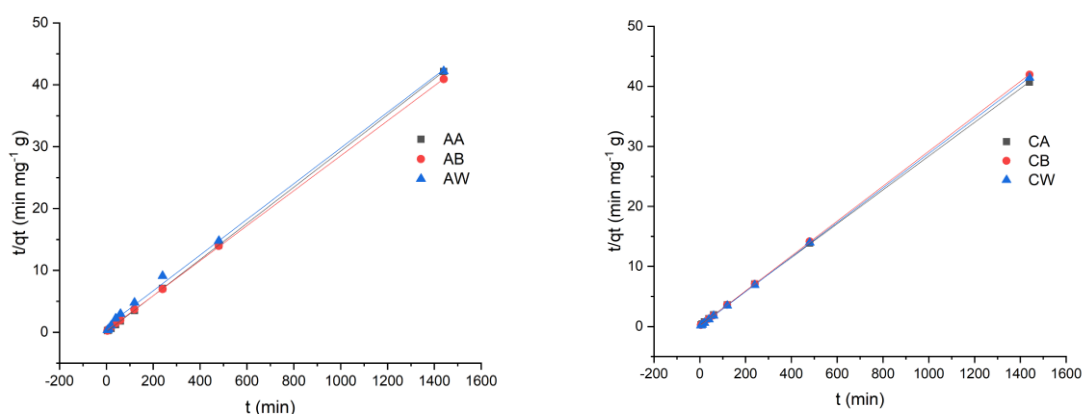


Figura 28. Linearização do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de hidrocarbões de açai (esquerda) e mucilagem de curauá (direita).

Complementarmente, os parâmetros cinéticos obtidos a partir dos ajustes estão reunidos na Tabela 16, incluindo valores de q_e (experimental e calculado), constantes cinéticas (k_1 e k_2) e coeficientes de determinação (R^2).

Tabela 16. Parâmetros para a cinética dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os hidrocarbões de açaí e curauá produzidos a 126 °C.

Hidrocarbão	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	q_e (exp) (mg g^{-1})	q_e (cal) (mg g^{-1})	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e (cal) (mg g^{-1})	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
AA	29,99	26,00	0,098	0,88725	29,01	0,003	0,99999
AB	39,98	33,59	0,164	0,28181	34,91	0,008	0,99995
AW	41,36	31,88	0,120	0,81538	33,83	0,005	0,99760
CA	38,09	32,64	0,130	0,5831	34,47	0,006	0,99996
CB	41,36	33,07	0,193	0,2731	33,07	0,193	0,99999
CW	39,58	33,92	0,358	0,25918	34,57	0,358	0,99999

A análise da Tabela 16 evidencia que, para a maioria das amostras, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais ($R^2 > 0,98$), sugerindo que o processo adsorptivo é predominantemente controlado por interações químicas de natureza eletrostática e/ou por complexação de superfície, em consonância com a literatura sobre adsorção em materiais carbonáceos (Hamad et al., 2024; Ho; McKay, 1999). O modelo de pseudo-segunda ordem também foi o que melhor se ajustou no estudo sobre a cinética de adsorção de azul de metileno por hidrocarbões feitos de bambu (Qian et al., 2018), de casca de coco (Islam et al., 2017) e de casca de café (Tran et al., 2022).

5.4.4 Isoterma de adsorção

A avaliação dos dados experimentais por meio dos modelos de Langmuir e Freundlich visa compreender o comportamento adsorptivo do corante sobre os hidrocarbões derivados dos resíduos de açaí (AW, AA e AB) e de curauá (CW, CA e CB). Os ajustes dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados nas Figuras 29 e 30, enquanto os parâmetros obtidos encontram-se nas Tabelas 17 e 18.

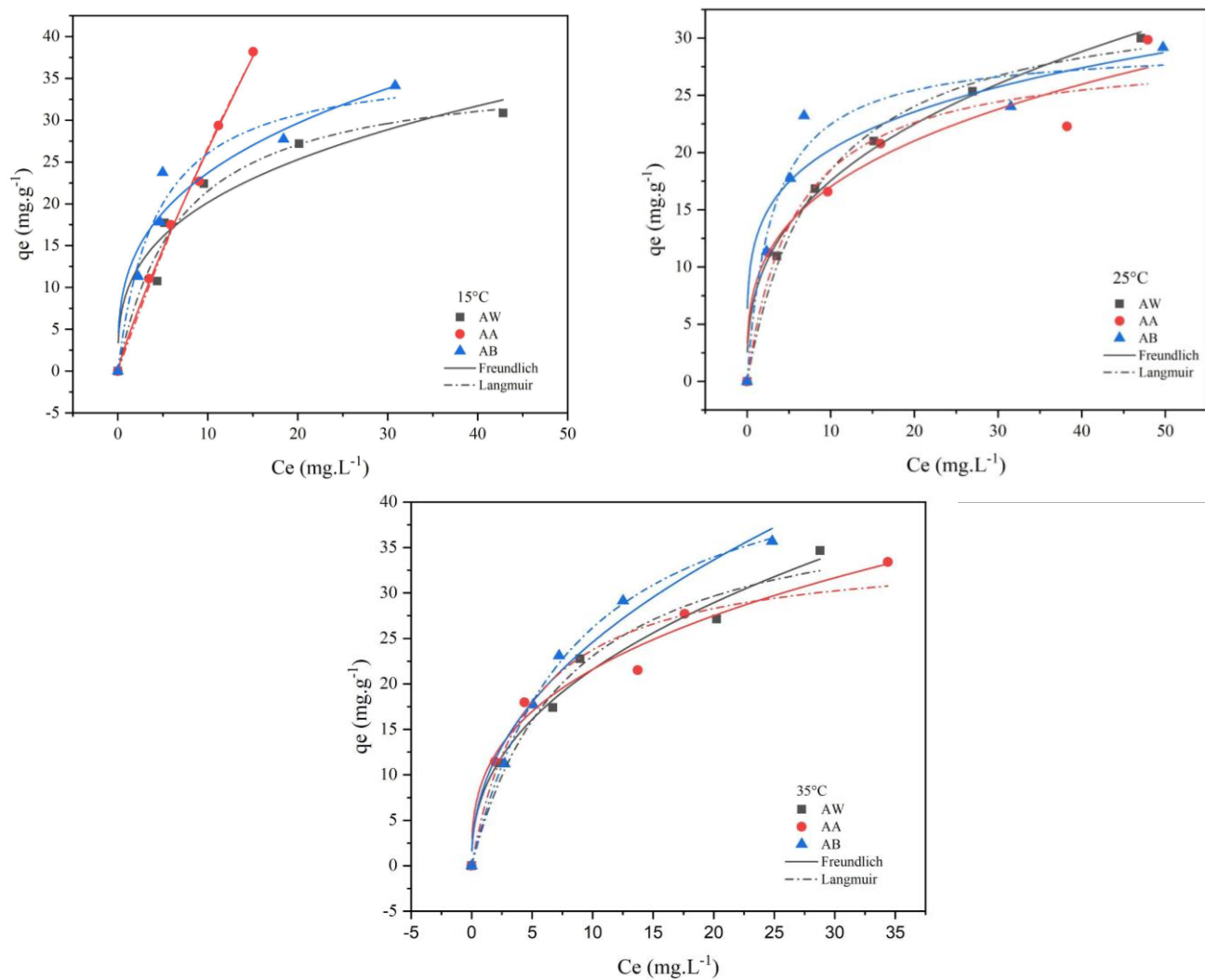


Figura 29. Ajustes dos dados experimentais às isothermas de Freundlich e Langmuir para os hidrocarbões AW, AA e AB nas temperaturas de 15, 25 e 35°C.

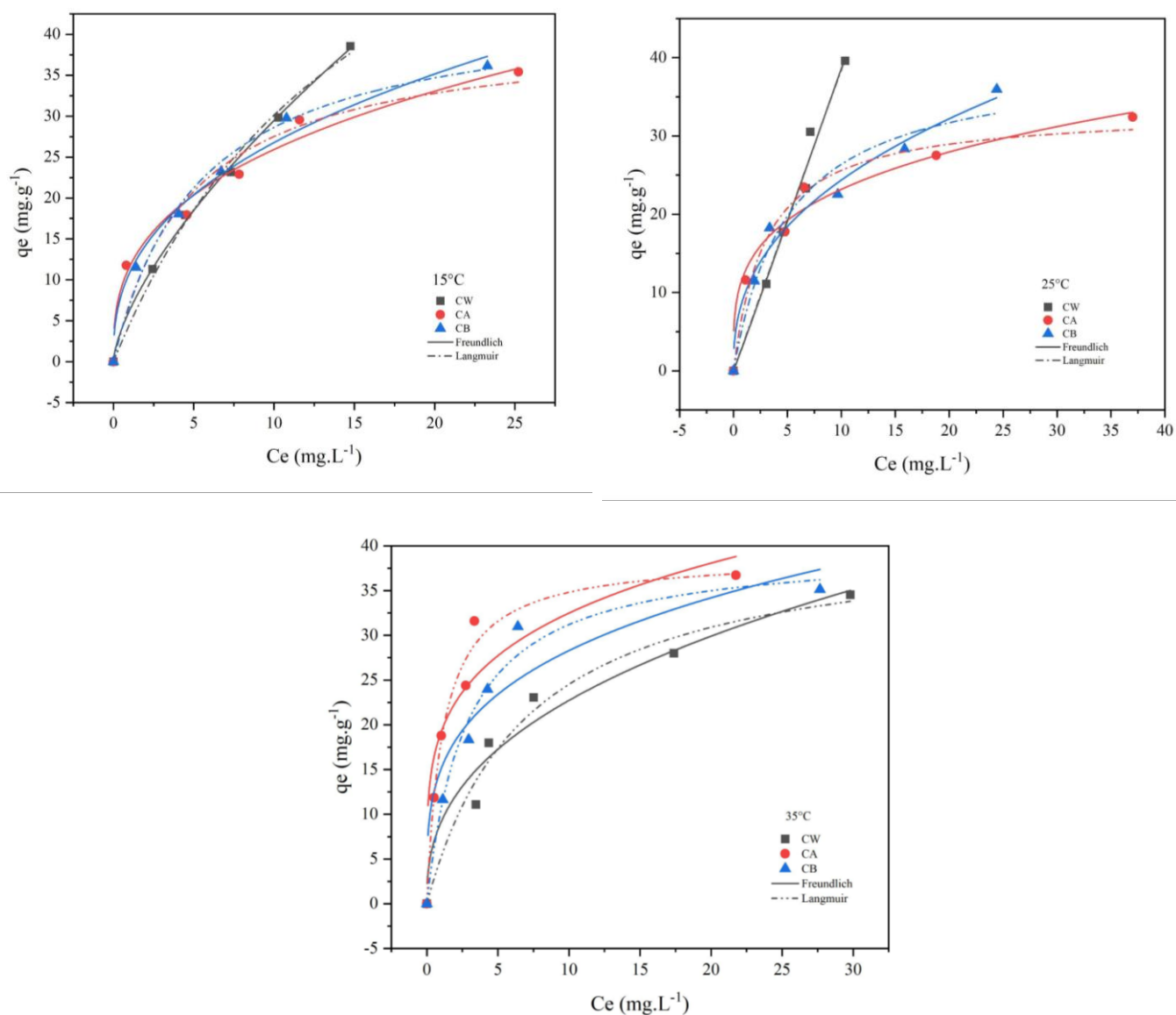


Figura 30. Ajustes dos dados experimentais às isotermas de Freundlich e Langmuir para os hidrocarbões AW, AA e AB nas temperaturas de 15, 25 e 35°C.

Observa-se que os valores de adsorção do AM aumentam progressivamente com a concentração do corante, mantendo-se em soluções de alta concentração. As capacidades de adsorção aumentaram com a elevação da temperatura da solução, que mostra o efeito positivo na isoterma de adsorção em temperaturas mais altas (Luo et al., 2017).

De maneira geral, observa-se que as isotermas se mostraram favoráveis, indicando que a massa do AM retida por unidade de massa dos hidrocarbões é alta para uma baixa

concentração de equilíbrio do AM na fase líquida (Nascimento et al., 2020). Ademais, os dados experimentais apresentaram bom ajuste nos dois modelos, com comportamento típico de curvas adsorptivas não lineares. Os parâmetros ajustados dos modelos de Langmuir e Freundlich (Tabelas 17 e 18) reforçam essas interpretações.

Tabela 17. Parâmetros ajustados dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de AM sobre os hidrocarbônios derivados de açáí.

Amostras	Temp. (°C)	Langmuir			Freundlich		
		q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	K_F	1/n	R^2
AW	15	36,43	0,14	0,9729	9,5	0,33	0,8566
AA	15	203,33	0,01	0,9945	3,63	0,86	0,9919
AB	15	37,22	0,23	0,9642	11,26	0,32	0,8842
AW	25	34,36	0,12	0,9948	7,68	0,36	0,9885
AA	25	29,11	0,17	0,9384	8,43	0,30	0,9040
AB	25	29,33	0,33	0,9621	12,27	0,22	0,7999
AW	35	41,48	0,12	0,9753	8,15	0,42	0,9680
AA	35	34,99	0,21	0,9569	9,69	0,35	0,9565
AB	35	48,24	0,12	0,9982	8,68	0,45	0,9572

Tabela 18. Parâmetros ajustados dos modelos de Langmuir, Freundlich para a adsorção de AM pelos hidrocarbônios derivados de curauá.

Amostras	Temp. (°C)	Langmuir			Freundlich		
		q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	K_F	1/n	R^2
CW	15	80,01	0,06	0,9945	6,26	0,67	0,9972
CA	15	40,58	0,21	0,9429	11,58	0,35	0,9703
CB	15	43,95	0,19	0,9905	10,83	0,39	0,9793
CW	25	50,66	0,30	0,9891	3,75	1,01	0,9661
CA	25	33,3	0,33	0,9736	12,45	0,27	0,9575
CB	25	39,7	0,20	0,9617	9,65	0,40	0,9661
CW	35	41,77	0,14	0,9777	9,13	0,40	0,9221

CA	35	38,82	0,87	0,9818	19,17	0,23	0,8333
CB	35	39.81	0.36	0.9809	15.07	0.27	0.8285

O modelo de Langmuir é normalmente utilizado para avaliar a capacidade máxima teórica de adsorção de um adsorvente e assume que o processo ocorre por quimissorção em monocamada com sítios de adsorção equivalentes em energia na superfície do adsorvente (Lan et al., 2024). O modelo de Freundlich descreve o processo de adsorção como adsorção física em multicamadas que ocorre em uma superfície não uniforme do adsorvente (Lan et al., 2024). As análises dos dados isotérmicos demonstram que o modelo de Langmuir descreve melhor a maioria dos sistemas, especialmente AA, AW e CW, com $R^2 > 0,96$, confirmando que a adsorção de AM tende a se organizar em monocamada e superfície homogênea. No entanto, o modelo de Freundlich, embora secundário, apresentou ajustes competitivos em condições de baixa temperatura, sugerindo a heterogeneidade superficial e múltiplas energias de adsorção (Rohman et al., 2024).

A capacidade máxima de adsorção de Langmuir (q_{\max}) variaram amplamente entre os materiais, com destaque para os hidrocarvões de açaí (AA) e curauá (CW) a 15°C que apresentaram os maiores valores. Em alguns casos, os hidrocarvões de açaí e curauá obtiveram capacidades máximas de remoção de AM superiores a hidrocarvão de cogumelo palha ($q_{\max} = 1,85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) (Zulfajri; Kao; Huang, 2021) e de bioadsorventes de sementes de tucumã ($q_{\max} = 35,71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) (Lobo et al., 2024), por exemplo.

A constante de Langmuir (K_L) reflete a energia de ligação entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente (Alleoni; Camargo; Casagrande, 1998). Valores de K_L relativamente maiores sugerem uma forte interação entre o adsorvato e o adsorvente, enquanto um valor menor indica interações fracas (Suteu; Malutan; Bilba, 2010). Os valores de K_L variaram de 0,01 a 0,87 $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$. Valores baixos, como em AA a 15 °C, indicam alta capacidade de adsorção, mas com interações menos energéticas, típicas de sistemas em que há grande disponibilidade de sítios, porém de baixa força de ligação. Já valores de K_L mais elevados, como em CA a 35 °C, sugerem interações mais fortes entre superfície do material e o corante, o que pode estar relacionado à maior densidade de cargas negativas superficiais em pH próximo ao pH_{pcz} .

No modelo de Freundlich, os coeficientes K_F oscilaram entre 3,63 e 19,17 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, sendo mais elevados para AB e CA, evidenciando maior intensidade adsortiva. Os valores

de $1/n$ ficaram entre 0,22 e 0,67, confirmando que o processo foi favorável em todas as condições ($0 < 1/n < 1$) (Murthy et al., 2020).

Esses resultados estão de acordo com relatos da literatura, onde o modelo de Langmuir foi predominante para hidrocarvões de bambu (Li et al., 2021a) e resíduos florestais (Zhang et al., 2024).

5.4.5 Estudo termodinâmico

A avaliação dos parâmetros termodinâmicos fornece informações importantes sobre a natureza e espontaneidade do processo de adsorção. A Tabela 19 apresenta os valores de variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) para a adsorção do corante azul de metileno (AM) nos diferentes hidrocarvões de açaí (AW, AA, AB) e curauá (CW, CA e CB), em três temperaturas distintas (15, 25 e 35 °C).

Tabela 19. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do AM sobre os hidrochars derivados de resíduos de açaí (AW, AA AB) e curauá (CW CA e CB).

Amostras	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		
			15°C	25°C	35°C
AW	-20,02	-60,02	-2,72	-2,12	-1,52
AA	-17,73	-53,37	-2,11	-1,58	-1,04
AB	-17,66	-45,72	-4,48	-4,02	-3,56
CW	14,48	59,36	-2,62	-3,22	-3,81
CA	46,34	176,25	-4,45	-6,22	-7,98
CB	125,12	55,87	-3,58	-4,14	-4,70

De modo geral, os valores de ΔG° foram negativos em todas as condições, confirmando que o processo de adsorção é espontâneo e termodinamicamente favorável para todos os materiais (Pandey et al., 2022). Todavia, observam-se comportamentos distintos para os dois tipos de biomassa, nos hidrocarvões de curauá (CW, CA e CB), ΔG° torna-se mais negativos com o aumento da temperatura, sugerindo a elevação térmica aumenta a mobilidade das moléculas de AM e a difusão até os sítios ativos (Lestari; Yuliansyah; Budiman, 2022). Já para os hidrocarvões de açaí (AW, AA e AB), ΔG° torna-se menos

negativo com a aumento da temperatura, indicando que a energia térmica adicional desfavorece a retenção do corante, o que é compatível com um processo exotérmico.

Os valores de ΔH° reforçam essa distinção, uma vez que AW, AA e AB exibiram ΔH° negativos, confirmando que o processo de adsorção foi exotérmico. Nesse caso, a adsorção é acompanhada pela liberação de calor, de modo que o aumento da temperatura reduz a eficiência de adsorção (Bülbul; Delibaş; Coşkun, 2025). Em contraste, os materiais CW, CA e CB apresentaram valores positivos de ΔH° , caracterizando a adsorção como endotérmica. Assim, a elevação da temperatura favorece a fixação do corante, possivelmente por ativação de sítios de maior energia e fortalecimento de interações eletrostáticas (Abdel Azim et al., 2024).

A magnitude de ΔH° também permite inferir sobre o mecanismo predominante (Al Ashik et al., 2023). Valores $< 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ (AW, AA, AB e CW) indicam adsorção física, associada principalmente às interações fracas, como forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e interações π - π entre os anéis aromáticos do material. Já valores $> 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ (CA e CB) apontam para adsorção química, capazes de estabelecer ligações mais fortes e específicas com o corante, como interações eletrostáticas e complexação superficial. (Truong et al., 2025).

Quanto à entropia, os valores de ΔS° negativos (AW, AA e AB) indicam uma tendência à redução da aleatoriedade na interface sólido-líquido, consistente com a formação de uma camada organizada de moléculas adsorvidas (Bülbul; Delibaş; Coşkun, 2025). Já para os hidrocarbões de curauá (CW, CA e CB), os valores positivos de ΔS° sugerem o aumento da desordem. A entropia pode aumentar à medida que a molécula de água pode substituir os íons de corante hidratados dos locais de adsorção no adsorvente e também este aumento na entropia indica a possibilidade de fragmentação de moléculas de corante após a adsorção (Al Ashik et al., 2023)

Esses resultados estão em consonância com outros trabalhos sobre adsorção de AM em hidrocarbões. Por exemplo, Li et al. (2024b) observaram ΔG° negativo na adsorção de AM em hidrocarbão de resíduos de lavanda, confirmando a espontaneidade do processo. De forma semelhante, Hamad et al. (2024) reportam ΔH° negativos para o hidrocarbão de casca de laranja, caracterizando o processo de adsorção de AM como exotérmico.

5.5 Ensaios de adsorção para o corante azul de metileno (AM) com hidrocarvões sintetizados a 220 °C

5.5.1 Planejamento fatorial

O uso do planejamento fatorial possibilita a avaliação simultânea de variáveis críticas no processo de adsorção, permitindo identificar não apenas os fatores mais influentes, mas também os efeitos de interação entre eles (Abdel-Ghani et al., 2009). Esse tipo de abordagem difere do método tradicional OVAT (*One Variable At Time*), pois considera a natureza multivariada do sistema adsorativo.

Portanto, as variáveis independentes avaliadas foram pH, dose de hidrocarvão (m) e concentração inicial do corante (Conc.), utilizando hidrocarvões de açaí (AWR e AAR) e curauá (CWR e CAR). O delineamento experimental 2^3 com triplicata no ponto central, totalizando 11 experimentos, cujos resultados estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Matriz do planejamento experimental da remoção de AM pelos hidrocarvões de açaí (AWR e AAR) e mucilagem de curauá (CWR e CAR) obtidos a 220°C.

Testes	pH	m (g)	Conc (mg/L)	Remoção (%)			
				AWR	AAR	CWR	CAR
1	2	0,05	50	97,42	98,21	30,02	26,44
2	10	0,05	50	83,26	97,88	96,62	94,04
3	2	0,05	150	18,93	60,49	17,27	24,95
4	10	0,05	150	36,40	24,95	82,99	97,88
5	2	0,15	50	95,03	96,42	52,49	48,71
6	10	0,15	50	94,51	97,95	98,87	99,41
7	2	0,05	150	33,00	55,07	33,42	60,49
8	10	0,15	150	65,61	88,68	97,82	97,95
9	6	0,10	100	89,57	96,27	74,83	55,50
10	6	0,10	100	78,09	95,89	94,55	74,26
11	6	0,10	100	78,26	94,55	88,81	65,07

Hidrocarvões de açaí: AWR (não tratado), AAR (tratado com H₃PO₄), curauá: CWR (não tratado), CAR (tratado com H₃PO₄).

Como observado na Tabela 20, todos os hidrocarvões apresentaram altas porcentagens de remoção (> 94%), sobretudo em pH alcalino e concentrações moderadas do corante. Especialmente os hidrocarvões tratados com ácido (AAR e CAR) apresentaram desempenho superior em condições experimentais, isso pode sugerir que o tratamento com ácido foi responsável pelo aumento da densidade de sítios ativos e melhora de afinidade

eletrostática com AM. Entretanto, para entender os fatores que afetam a remoção é necessário avaliar as variáveis envolvidas no processo. Nesse sentido, para quantificar os efeitos principais e as interações entre eles, foi realizada a análise estatística fatorial, cujos resultados encontram-se na Tabela 21.

Tabela 21. Efeitos das variáveis e suas interações na adsorção de AM pelos hidrocarbões de açai e curauá obtidos a 220°C, onde m = dosagem do hidrocarbão (g) e $Conc$ é a concentração de AM ($mg.L^{-1}$).

	AWR		AAR		CWR		CAR	
	Efeitos	p-valor	Efeitos	p-valor	Efeitos	p-valor	Efeitos	p-valor
Constante	-0.11094	0.9960	36.618438	0.0777	-10.68354	0.6818	5.84063	0.6095
pH	22.79875	0.0147*	9.142500	0.0589	24.65375	0.0181*	7.14656	5.44e-05*
$Conc$	-0.33189	0.1125	-0.384888	0.0328 *	-0.21182	0.3104	0.03167	0.6457
m	99.43750	0.5526	415.387500	0.0269 *	188.72500	0.3573	158.12500	0.047*
$pH \times Conc$	-0.04371	0.0510	0.037194	0.0295 *	0.01071	0.5546	-	-
$pH \times m$	-28.2687	0.1339	-44.293750	0.0186 *	-13.46250	0.4657	-	-
$m \times Conc$	4.70450	0.0239*	0.189500	0.8190	0.31300	0.8242	-	-
$pH \times m \times Conc$	-0.98102	0.0596	-0.282734	0.3016	-1.39849	0.0363*	-	-

*Significativo ($p < 0,05$). Hidrocarbões de açai: AWR (não tratado), AA (tratado com H_3PO_4), curauá: CWR (não tratado), CAR (tratado com H_3PO_4).

Observa-se que o pH foi o fator mais significativo para quase todos os materiais, com exceção do AAR, onde o pH foi marginalmente significativo ($p < 0,05$). Esses resultados reforçam a influência direta do pH na especiação do corante e na protonação e/ou

desprotonação da superfície adsorvente (Bouyahia et al., 2023; Elsayed et al., 2022). Em pH alcalino, os grupos funcionais da superfície dos hidrocarvões tendem a se desprotonar, adquirindo carga negativa. Essa desprotonação favorece a atração eletrostática com o azul de metileno, que se encontra predominantemente na sua forma catiônica AM^+ em pH acima de seu pK_a (3,8) (Andrade et al., 2023). Por outro lado, em pH ácido ($pH < pH_{pzc}$), ocorre a protonação da superfície dos adsorventes, tornando-as carregadas positivamente, conseqüentemente, gerando uma repulsão eletrostática com o corante catiônico e reduzindo a eficiência de adsorção (Zhou et al., 2023).

Os hidrocarvões tratados com H_3PO_4 (AAR e CAR) apresentaram desempenho superior em relação aos não tratados. Isso foi atribuído ao aumento da acidez de superfície (Tabela 15) e grande área superficial dos materiais (Tabela 14), que podem elevar a densidade de carga negativa em $pH > pH_{pzc}$, favorecendo a interação com o corante (Ponce et al., 2021; Yang; Cannon, 2022; Zein et al., 2023).

Em relação a massa do adsorvente, esta foi significativa para os hidrocarvões AAR, CAR, indicando que o aumento da dosagem amplia significativamente a quantidade de sítios ativos expostos (Kim et al., 2025). A dosagem de hidrocarvão controla o equilíbrio adsorvente/adsorvato no sistema (Navas-Cárdenas et al., 2023). Dosagens reduzidas podem limitar a remoção de contaminantes, enquanto dosagens excessivas podem implicar desperdício de material e elevação dos custos operacionais (Cai et al., 2025).

Já a concentração inicial de AM teve efeito limitado e dependente de interações, mostrando que o desempenho adsorativo é mais condicionado à carga superficial do que à disponibilidade de corante em solução.

Embora os resultados demonstrem uma alta porcentagem de remoção de AM pelos hidrocarvões, o sistema adsorativo revela-se extremamente sensível a variações combinadas de pH, concentração e massa.

5.5.2 Modelos matemáticos

As equações codificadas para cada hidrocarvão, mostradas na Tabela 22, foram obtidas a partir das variáveis significativas identificadas no planejamento fatorial. Esses modelos matemáticos sintetizam a relação entre as condições experimentais e a eficiência de remoção, permitindo não apenas interpretar os efeitos principais e de interação, mas também prever a resposta adsorativa em condições não testadas experimentalmente.

Tabela 22. Modelos matemáticos codificados para adsorção de AM pelos hidrocarbões de açai (AWR e AAR) e de mucilagem de curauá (CWR e CAR).

Amostras	Modelos matemáticos	R ²	p-value
AWR	Removal (%) = $22.79875pH - 0.04371pHxConc + 4.7045m Conc - 0.98102pHxConc^2$ (13)	0,9241	0,01804
AAR	Removal (%) = $36.618438 + 9.1425pH - 0.384888Conc + 415.3875m + 0.037194pHxConc - 44.29375pHxm$ (14)	0,9469	0,01065
CWR	Removal (%) = $24.65375pH - 1.39849 pHxmConc$ (15)	0,9120	0,02238
CAR	Removal (%) = $7.14656pH - 158.125m$ (16)	0,8865	0,00032

Na Tabela 22, os coeficientes de determinação (R²) entre 0,8865 e 0,9469 demonstram que os modelos obtidos são estatisticamente robustos, explicando 88 a 95% da variabilidade dos dados experimentais. Isso comprova sua validade e potencial de aplicação na otimização do processo de adsorção (Bouyahia et al., 2023).

O modelo para o AWR (Eq. 13), indica que a remoção de AM é fortemente influenciada pelo pH e pelas interações $m \times Conc$, sugerindo que a eficiência máxima só pode ser alcançada quando esses fatores são ajustados de forma conjunta.

Para o AAR (Eq. 14), o modelo é mais complexo, incorporando efeitos principais (pH, concentração, massa) e interações de segunda ordem ($pH \times conc.$, $pH \times massa$), indicando que o desempenho desse material é altamente dependente da combinação simultânea de condições experimentais. Em termos práticos, isso significa que o AAR apresenta maior versatilidade adsorptiva, sendo capaz de manter alta eficiência em uma faixa mais ampla de pH e concentrações.

Para o CWR (Eq. 15), o fator mais influente foi o pH, mas deve ser considerada a interação de terceira ordem ($pH \times m \times conc.$), sugerindo que o material necessita de ajustes em múltiplas variáveis para atingir desempenho máximo. Já no caso do CAR (Eq. 16), o modelo evidenciou a dominância do pH, com contribuição negativa da dosagem, possivelmente

devido à tendência de aglomeração de partículas em concentrações mais altas de adsorvente, reduzindo a eficiência específica por unidade de massa.

5.5.3 Condições ótimas de adsorção: influência do pH, massa e concentração

Os gráficos tridimensionais de superfície de resposta são úteis para a compreensão tanto dos efeitos principais quanto dos efeitos de interação (Liu et al., 2011). As capacidades de adsorção dos hidrocarvões em diferentes combinações de variáveis independentes podem ser visualizadas por meio de uma visão tridimensional nos gráficos de superfície de resposta nas Figuras 31 (AWR e AAR) e 32 (CWR e CAR).

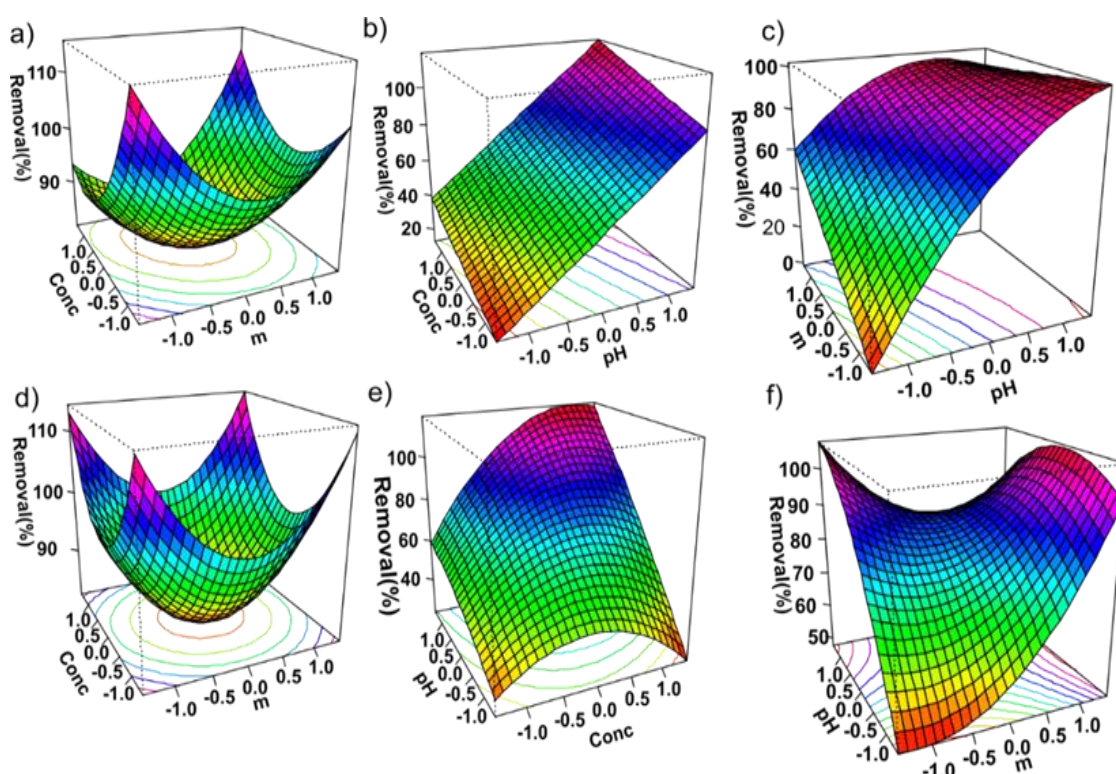


Figura 31. Superfície de resposta com predição da remoção de AM por hidrocarvão AWR a) Conc x m, b) pH x Conc, c) pH x m. Hidrocarvão AAR, d) Conc x m, e) pH x Conc, e f) pH x m. Onde: m = massa de hidrochar (mg) e Conc é a concentração de AM ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

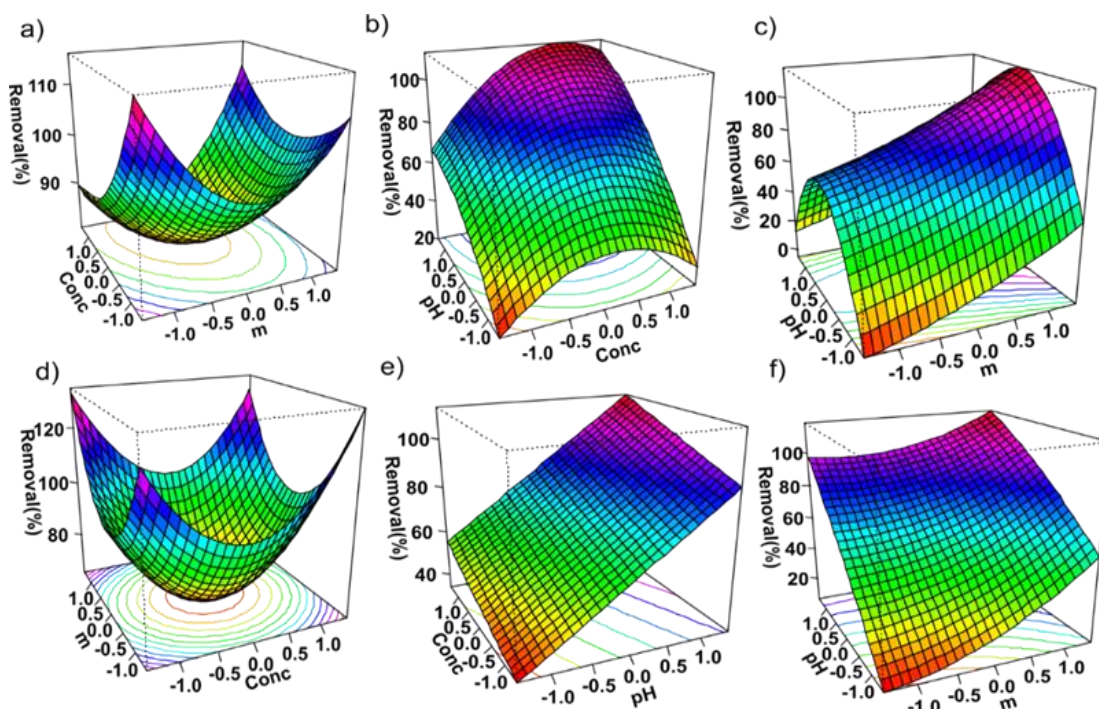


Figura 32. Superfície de resposta com predição da remoção de AM pelos hidrocarbões CWR: a) Conc x m, b) pH x Conc, c) pH x m, e hidrocarbão CAR d) Conc x m, e) pH x Conc, and f) pH x m. Onde: m = massa de hidrocar (mg) e Conc é a concentração de AM

De modo geral, é possível verificar que a diminuição da massa (Fig. 31a, 31c, 31d e 31f) e da concentração (Fig. 31a, 31b, 31d e 31e) e o aumento do pH (Fig. 31b, 31c, 31e e 31f) resultam em melhor eficiência de remoção de AM tanto por AWR quanto por AAR. Por outro lado, o aumento da concentração do corante e a diminuição do pH e da massa levam à uma perda de eficiência do processo. Em relação ao CWR e CAR, em geral o aumento da massa (Fig. 32a, 32c, 32d e 32f), da concentração (Fig. 32a, 32b, 32d e 32e) e do pH (Fig. 32b, 32c, 32e e 32f) resultaram em maior eficiência na remoção de AM.

Nesse sentido, conforme definido pelas análises de planejamento experimental, a Tabela 23 apresenta as condições ótimas definidas para a remoção AM pelos hidrocarbões obtidos a 220°C. Observa-se que o pH 10, associado à menor concentração (50 mg L⁻¹), foi mais eficiente para todos os materiais, embora a massa ideal tenha variado entre os adsorventes tratados e não tratados: 0,05 g para AWR e AAR, e 0,15 g para CWR e CAR.

Tabela 23. Condições ótimas para remoção de AM pelos hidrocarvões AWR, AAR, CWR e CAR.

Hidrocarvões	pH	m (mg)	Conc (mg L⁻¹)
AWR	10	50	50
AAR	10	50	50
CWR	10	150	50
CAR	10	150	50

Hidrocarvões de açaf: AWR (não tratado), AAR (tratado com H₃PO₄), curauá: CWR (não tratado), CAR (tratado com H₃PO₄).

Portanto os resultados obtidos estão em concordância com a literatura, onde se relata melhor desempenho de materiais carbonáceos na remoção de corantes catiônicos sob condições alcalinas (Kousar et al., 2024; Magriotis et al., 2014). Embora os testes tenham apontado pH 10 como a condição de maior remoção, observou-se que a diferença de eficiência entre pH 8 e 10 foi mínima. Dessa forma, pH 8 pode ser considerado mais adequado do ponto de vista operacional, evitando o uso de soluções altamente alcalinas sem comprometer significativamente a eficiência do processo.

Nos hidrocarvões de curauá o aumento da dosagem favoreceu a eficiência adsorptiva. Esse comportamento pode ser atribuído ao fornecimento de maior número de sítios ativos disponíveis para interação com as moléculas de corante, ampliando as oportunidades de adsorção (Kim et al., 2025).

A concentração inicial do corante mais baixa foi considerada ideal para todos os hidrocarvões. Em concentrações mais baixas, há maior disponibilidade relativa de sítios ativos para cada molécula de corante, favorecendo a remoção. Por outro lado, concentrações elevadas podem saturar rapidamente a superfície do adsorvente, reduzindo a taxa de ocupação de sítios e podendo gerar efeitos de bloqueio superficial (Solih et al., 2024). Apesar disso, concentrações mais altas também proporcionam maior força motriz para a transferência de massa, acelerando o transporte do corante da fase líquida para a superfície do adsorvente e, em alguns casos, aumentando a taxa de adsorção (Abdulhameed et al., 2025; Batool; Valiyaveettil, 2021).

Com base nesses resultados, as condições ótimas definidas (pH 10, 50 mg L⁻¹ e massa de adsorvente de 50–150 mg, dependendo do material) foram utilizadas nas etapas subsequentes de avaliação cinética. Entretanto, visando reduzir o uso de condições extremas de pH sem comprometer significativamente a eficiência do processo, adotou-se pH 8 para todos os hidrocarvões nas análises posteriores, mantendo-se remoções elevadas e maior viabilidade operacional.

5.5.3 Cinética de adsorção

A análise da cinética de adsorção fornece as informações essenciais para o projeto de sistemas de adsorção, pois permite estimar a taxa de transferência de massa e o tempo necessário para atingir o equilíbrio (Murthy et al., 2020). Neste estudo, os dados experimentais da adsorção de AM nos hidrocarvões obtidos a 220 °C (AWR, AAR, CWR e CAR) foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich. As Figuras 33, 34 e 35 apresentam os ajustes experimentais para cada modelo.

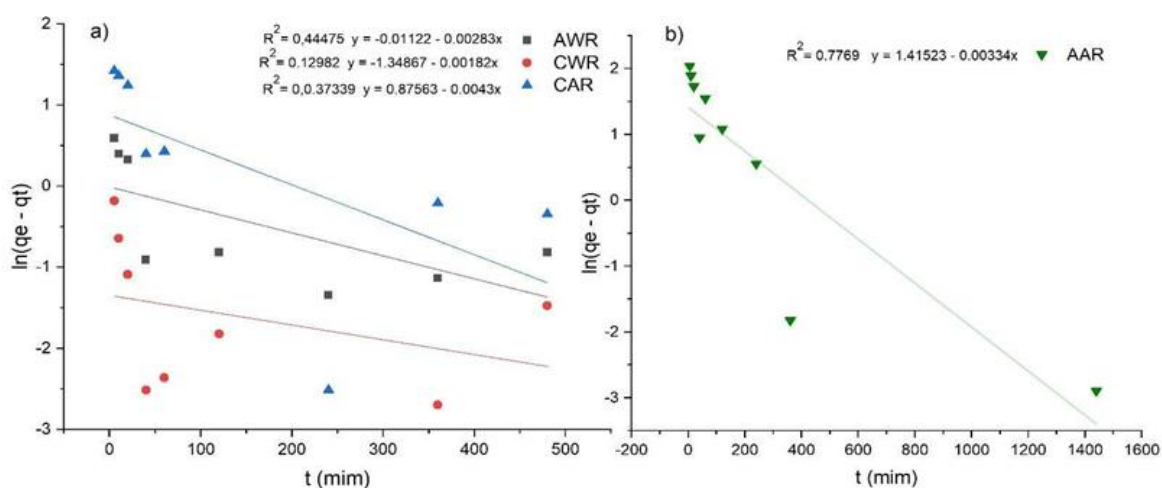


Figura 33. a) Modelo pseudo-primeira ordem ajustado aos dados experimentais de adsorção de AM nos hidrocarvões AWR (pontos pretos), CWR (pontos vermelhos), CAR (pontos azuis) e b) AAR (pontos verdes).

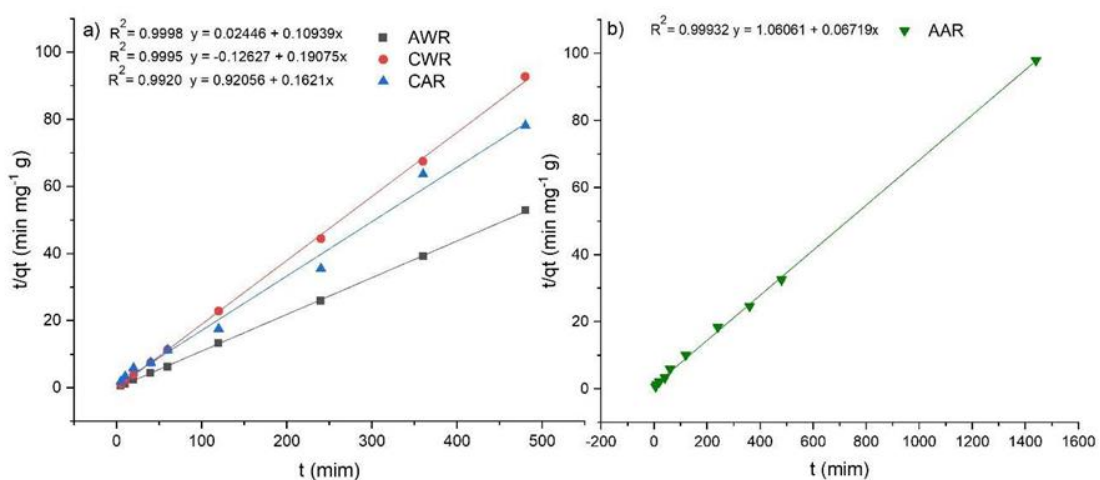


Figura 34. a) Modelo pseudo-segunda ordem ajustado aos dados experimentais de adsorção de AM nos hidrocarbões AWR (pontos pretos), CWR (pontos vermelhos), CAR (pontos azuis) e b) AAR (pontos verdes).

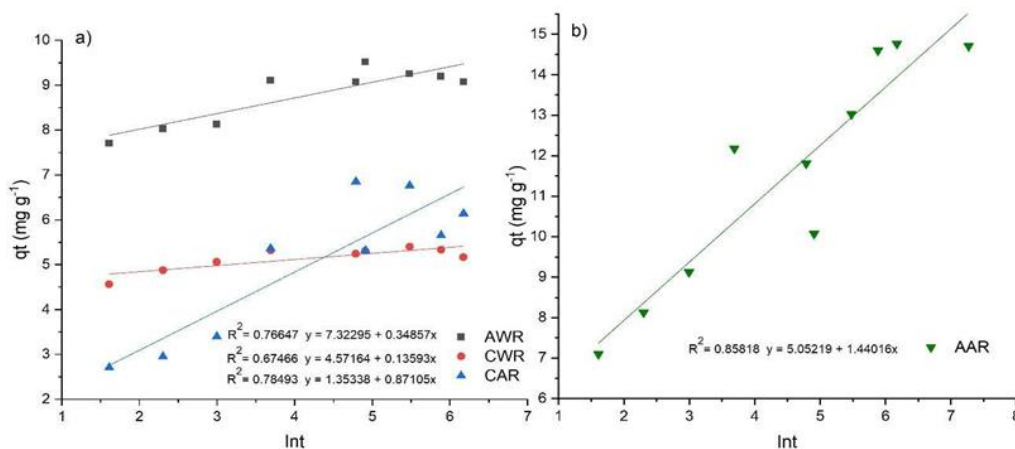


Figura 35. a) Modelo Elovich ajustado aos dados experimentais de adsorção de AM nos hidrocarbões AWR (pontos pretos), CWR (pontos vermelhos), CAR (pontos azuis) e b) AAR (pontos verdes).

Visualmente, observa-se que os modelos de PSO e Elovich descrevem melhor os dados experimentais, com curvas que acompanham de forma mais fiel o comportamento da adsorção ao longo do tempo. No caso do PFO, as curvas desviam significativamente dos pontos experimentais, sobretudo para AAR, indicando inadequação do modelo. Os parâmetros extraídos das curvas estão resumidos na Tabela 24.

Tabela 24. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de AM nos hidrocarbões AWR, AAR, CWR e CAR.

Modelo	Parâmetro	Hidrocarbões			
		AWR	AAR	CWR	CAR
Pseudo-primeira ordem (PFO)	$q_{e_{exp}}$ (mg.g)	9.52	14.76	5.40	6.87
	$q_{e_{teor}}$ (mg.g)	1	0.26	2.40	4.12
	K_1	0.00283	0.00182	0.0043	0.00334
	R^2	0.44475	0.12982	0.3739	0.7769
Pseudo-segunda ordem(PSO)	$q_{e_{exp}}$ (mg.g)	9.52	14.76	5.40	6.87
	$q_{e_{teor}}$ (mg.g)	9.14	14.88	5.24	6.17
	K_2	0.0055	16.742	0.0836	5.2278
	R^2	0.9998	0.9993	0.9995	0.9920
Elovich	B	2.87	0.69	7.36	1.15
	A (mg.g)	466.73	47.33	5.57	4.12
	R^2	0.7665	0.8582	0.7466	0.8353

De acordo com os parâmetros cinéticos, o modelo PSO apresentou os maiores valores de R^2 , com valores de q_e calculados muito próximos aos experimentais. Isso sugere que a etapa controladora do processo está associada a quimissorção, envolvendo interações específicas entre os grupos funcionais dos hidrocarbões e as moléculas de AM, tais como atração eletrostática, interações π - π ou complexação superficial (Saini et al., 2024). Portanto, o modelo PSO foi escolhido para representar os dados experimentais, sugerindo que a capacidade de adsorção do AM é proporcional ao número de sítios ativos ocupados nos hidrocarbões (Grover et al., 2022).

O modelo de Elovich também apresentou ajustes satisfatórios, corroborando a predominância da quimissorção em superfícies heterogêneas (Musah et al., 2022). O parâmetro B, relacionado à energia de ativação da adsorção, variou de 0,69 a 7,36, refletindo diferenças na heterogeneidade energética entre os materiais.

Esses resultados são consistentes com estudos prévios sobre adsorção de AM em diferentes biossorventes (Cheng et al., 2023; Diaz-Uribe et al., 2022; Solarte-toro; Ariel; Alzate, 2021).

5.5.4 Isotermas de adsorção

A Figura 36 apresenta as isotermas experimentais de adsorção do azul de metileno para os hidrocarbônios obtidos a 220 °C (AWR, AAR, CWR e CAR), nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, com concentrações iniciais de corante variando de 25 a 175 mg L⁻¹.

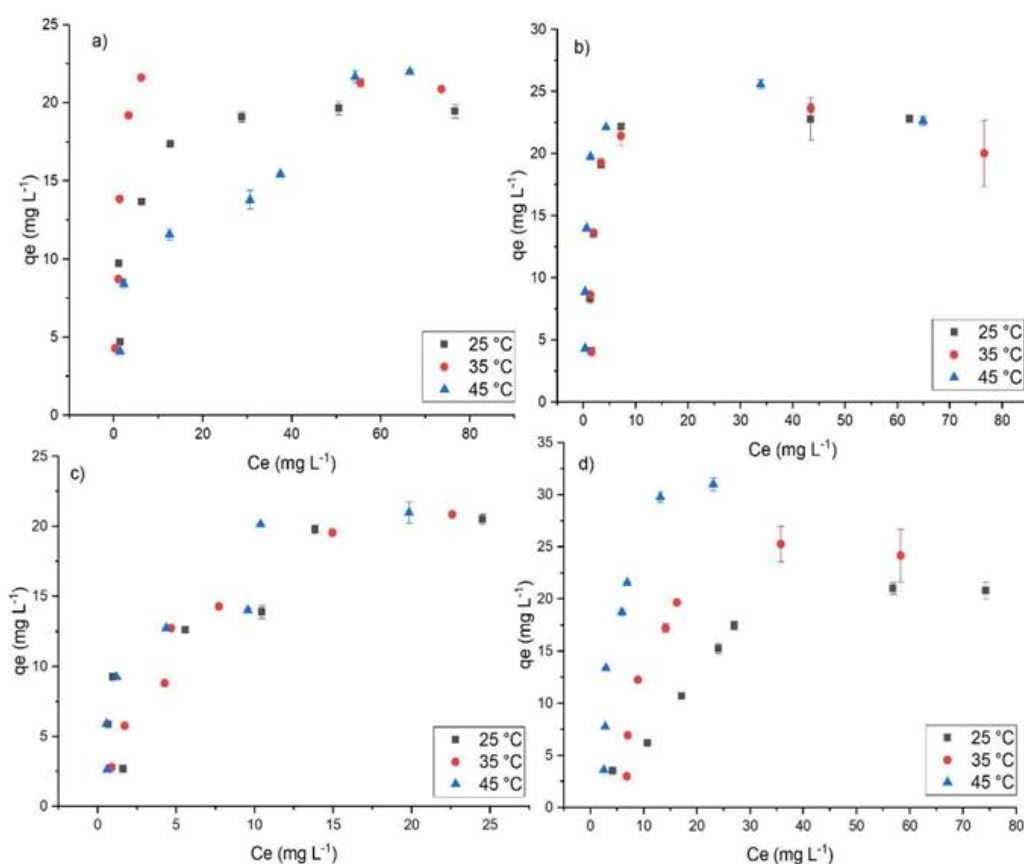


Figura 36. Isotermas de adsorção de AM em hidrocarbônios testados: a) AWR em pH = 8, m = 50 mg, e 120 min, b) AAR em pH = 8, m = 50 mg e 240 min, c) CWR em pH = 8, m = 150 mg e 40 min e d) CAR em pH = 8, m = 150 mg e 120 min.

Observou-se que o aumento da concentração inicial de AM promoveu inicialmente um aumento na quantidade adsorvida (q_e) até atingir uma região de saturação (platô), onde o incremento adicional de concentração resultou em pequenas variações de q_e (Figura 36). Esse comportamento é típico de superfícies heterogêneas onde há número limitado de sítios

ativos superficiais, os quais são progressivamente ocupados pelas moléculas de corante, até que a capacidade máxima de adsorção seja alcançada (Çesko et al., 2025; Silva et al., 2020).

5.5.5 Modelos de isotermas

A análise das isotermas de adsorção é essencial para compreender os mecanismos envolvidos no processo adsorptivo e estimar a capacidade máxima de adsorção. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos clássicos de Langmuir, Freundlich e Temkin, as curvas experimentais e ajustadas estão apresentadas nas Figuras 37 a 40 com os parâmetros resumidos nas Tabelas 25, 26 e 27.

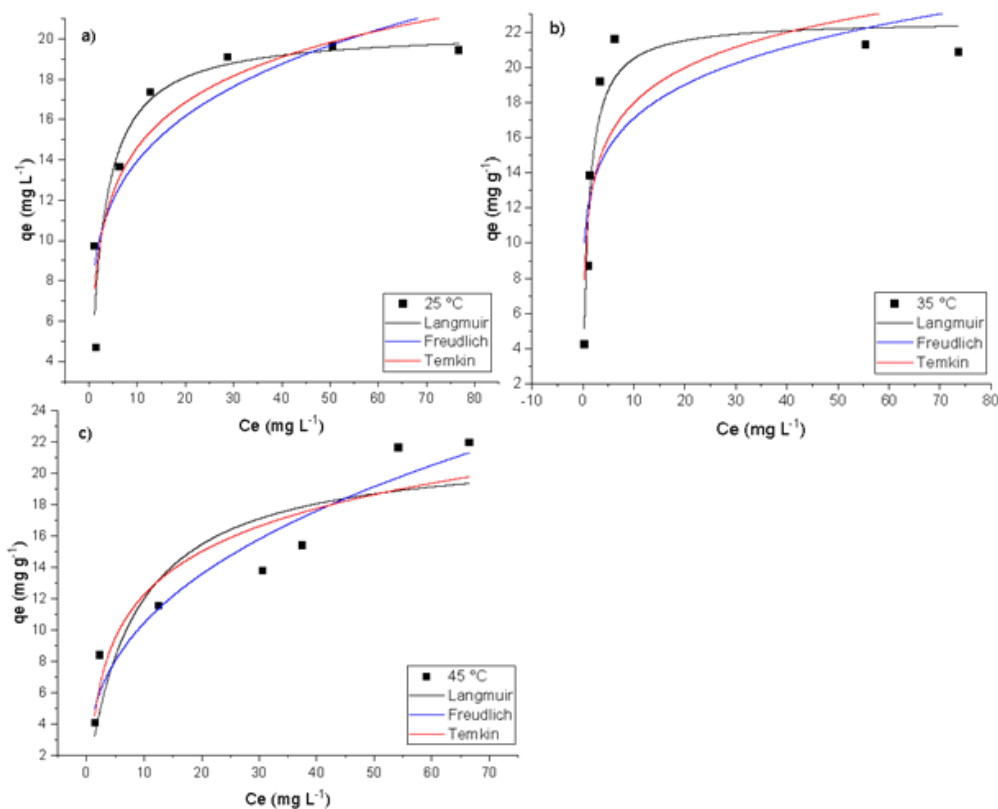


Figura 37. Isotermas de adsorção e curvas de ajuste de AWR: a) 25 °C, b) 35 °C, c) 45 °C. Condições: pH = 8, m = 50 mg, e 120 min.

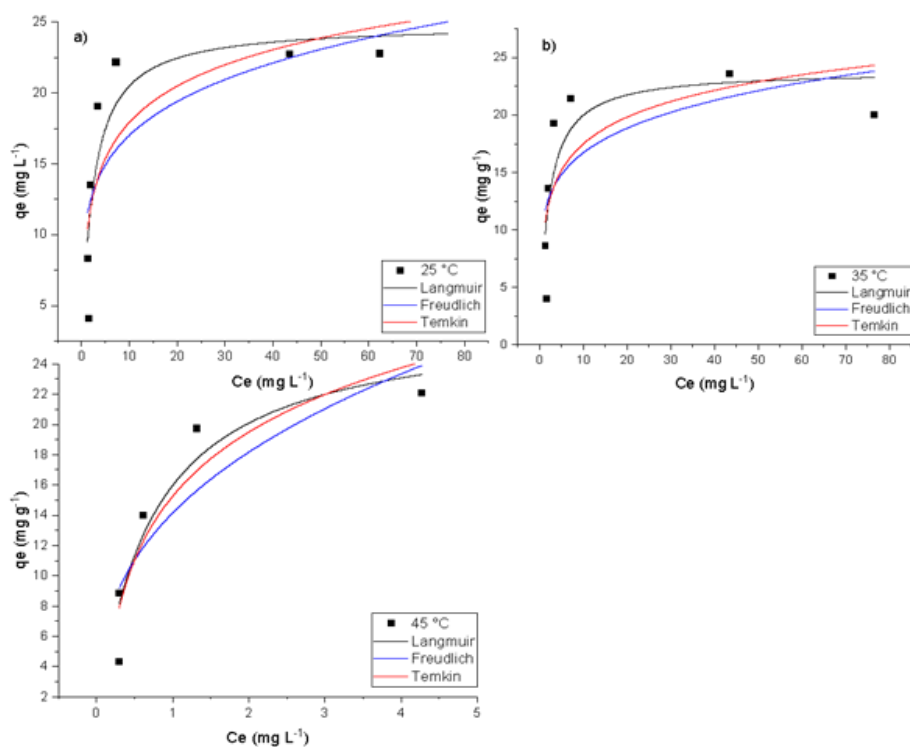


Figura 38. Isothermas de adsorção e curvas de ajuste de AAR a) 25 °C, b) 35 °C, c) 45 °C. Condições: pH = 8, m = 50 mg, e 240 min.

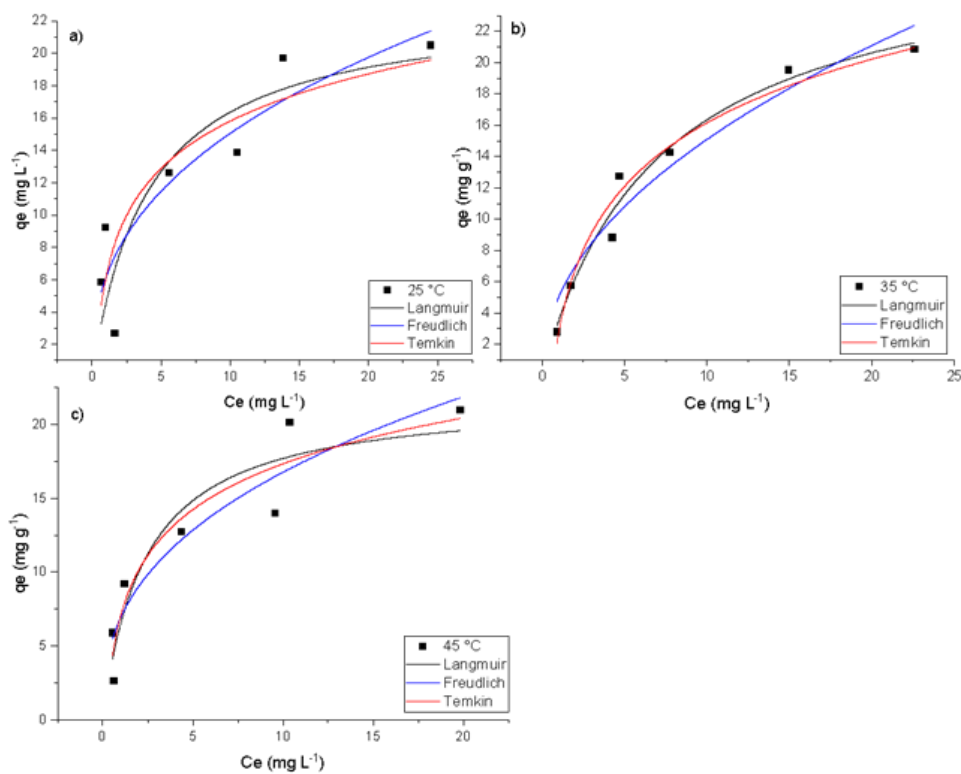


Figura 39. Isothermas de adsorção e curvas de ajuste de CWR : a) 25 °C, b) 35 °C, c) 45 °C. Condições: pH = 8, m = 150 mg, e 40 min.

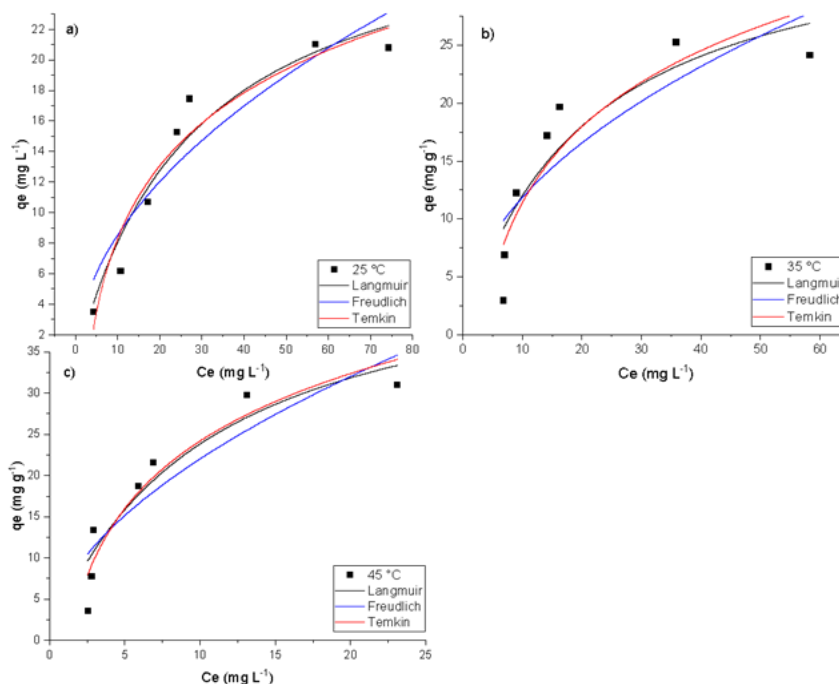


Figura 40. Isotermas de adsorção e curvas de ajuste de CAR a) 25 °C, b) 35 °C, e c) 45 °C. Condições: pH = 8, m = 150 mg, 120 min.

As isotermas experimentais (Figura 37-40) exibem perfis com crescimento de q_e até a formação de platôs, compatíveis com preenchimento progressivo de sítios ativos e saturação da superfície. Ademais, as isotermas apresentaram-se como favoráveis, sugerindo que a massa do AM retida por unidade de massa dos adsorventes é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do AM na fase líquida (Nascimento et al., 2020).

A análise detalhada dos parâmetros ajustados para cada modelo pode ser visualizada nas Tabelas 25, 26 e 27.

Tabela 25. Parâmetros isotérmicos para adsorção de AM por AWR, AAR, CWR e CAR 25 °C.

		25 °C			
	Parâmetros	AWR	AAR	CWR	CAR
Langmuir	q_{max} (mg.g)	20.4235	24.8401	23.0634	30.653
	K_L (L/mg)	0.3876	0.4688	0.244	0.0355
	R^2	0.8991	0.7927	0.7833	0.9451

Freundlich	K_f (L/g)	8.4944	10.9673	6.097	2.7045
	$1/nf$	0.2147	0.1901	0.3924	0.4979
	Nf	4.6575	5.2609	2.5482	2.0084
	R^2	0.8139	0.5774	0.8376	0.8831
Temkin	AT (L/mg)	9.0662	12.5272	4.2302	0.3313
	B (L /g)	3.2403	3.7061	4.2211	6.9026
	bT (J/mol)	581.7497	685.7362	372.749	346.1957
	R^2	0.83913	0.6498	0.7916	0.9372

Tabela 26. Parâmetros isotérmicos para adsorção de AM por AWR, AAR, CWR e CAR, 35 °C.

		35 °C			
	Parâmetros	AWR	AAR	CWR	CAR
Langmuir	Q_{max} (mg.g)	22,651	23,8504	27,9549	36,2422
	K_L (L/mg)	0,9438	0,5127	0,1404	0,0494
	R^2	0,9199	0,7441	0,9769	0,8257
Freundlich	K_f (L/g)	11,9998	11,1695	4,9482	3,8785
	$1/nf$	0,1534	0,1745	0,4839	0,4844
	Nf	6,5191	5,7299	2,0667	2,0642
	R^2	0,6216	0,5106	0,9432	0,7352
Temkin	AT (L/mg)	49,763	17,9632	1,5589	0,3314
	B (L /g)	2,8926	3,3659	5,8758	9,4948
	bT (J/mol)	776,7404	722,3245	551,2412	250,8731
	R^2	0,7207	0,5805	0,9698	0,8452

Tabela 27. Parâmetros isotérmicos para adsorção de AM por AWR, AAR, CWR e CAR 45 °C.

		45 °C			
	Parâmetros	AWR	AAR	CWR	CAR
Langmuir	Q _{max} (mg/g)	21.7257	27.1047	21.9188	48.0408
	K _L (L/mg)	0.1233	1.4305	0.4187	0.0983
	R ²	0.8115	0.8969	0.8871	0.8743
Freundlich	K _f (L/g)	4.3816	14.1438	6.9123	6.336
	1/n _f	0.3770	0.3610	0.3845	0.5407
	N _f	2.6522	2.7700	2.6009	1.8496
	R ²	0.9278	0.7791	0.9874	0.8300
Temkin	AT (L/mg)	2.1788	12.019	4.8108	0.7714
	B (L /g)	3.9759	6.1291	4.4733	11.8288
	bT (J/mol)	755.8779	622.4666	632.3378	205.5849
	R ²	0.8769	0.7054	0.9053	0.9174

Com base nos coeficientes de correlação das Tabelas 25-27, observa-se que Langmuir descreve melhor AAR em todas as temperaturas, isso pode indicar uma superfície com sítios ativos mais uniformes com interações adsorvente/adsorbato energeticamente próximas e comportamento de monocamada (Tu et al., 2021).

Temkin teve o melhor ajuste para o CAR (35 e 45°C), indicando nesse caso que adsorção ocorreu em multicamadas com redução da energia de adsorção à medida que sítios ativos são ocupados (Wang; Guo, 2023).

O modelo de Freundlich teve o melhor ajuste com AWR e CWR (45°C), demonstrando, nesse caso, que a adsorção pode ocorrer tanto em multicamadas, quanto em monocamadas com ocupação de 50% dos sítios ativos, apontando a heterogeneidade energética dos sítios ativos (Wang; Guo, 2023).

Os valores de K_L relacionam a afinidade entre adsorvente e adsorbato (Hu et al. 2018). O hidrocarvão AAR apresentou o valor de K_L mais elevado, à 45°C, quando comparado aos demais adsorventes, indicando maior afinidade do AM por esse hidrocarvão.

Em relação ao parâmetro $1/n$ do modelo de Freundlich, os valores entre 0,2 e 0,5 nos quatro hidrocarvões denotam adsorção favorável (Pan et al., 2017; Yetgin; Amlani, 2024).

De acordo com a capacidade máxima de adsorção, os hidrocarvões apresentaram a seguinte ordem de desempenho: $CAR > AAR > CWR > AWR$. Especialmente os materiais tratados com ácido apresentaram os maiores valores de q_{max} , o que pode ser, em parte, atribuído à maior área superficial específica (Tabela 14). Ainda que todos os materiais possuam grupos funcionais semelhantes, a área superficial ampliada resultante da ativação química proporciona maior número de sítios ativos acessíveis para a adsorção de AM. Além da área superficial, a ativação química pode promover maior exposição de poros meso e microporosos, favorecendo a difusão e a fixação das moléculas de corante (Teng et al., 2024). Além disso, o q_{max} aumentou com a temperatura em todos os quatro hidrocarvões, indicando um processo de adsorção endotérmico (Mutabazi et al., 2024). A Tabela 28 compara o valor de q_{max} obtido nesse estudo com outros adsorventes.

Tabela 28. Capacidade máxima de adsorção (q_{max}) medida para adsorção de AM em vários adsorventes.

Hidrocarvão	q_{max} (mg.g ⁻¹)	Condições ótimas	Ref.
AWR	22,65	pH = 8, 4g/L de adsorvente, 120 min, $C_0 = 125$ mg/L, 35 °C	Este trabalho
AAR	23,83	pH = 8, 4g/L de adsorvente, 240 min, $C_0 = 125$ mg/L, 45 °C	Este trabalho
CWR	27,95	pH = 8, 6g/L de adsorvente, 40 min, $C_0 = 175$ mg/L, 45 °C	Este trabalho
CAR	48,04	pH = 8, 4g/L de adsorvente, 120 min, $C_0 = 100$ mg/L 45 °C	Este trabalho
Hidrocarvão de cascas de frutas (pitaya, kiwi, lichia, mangostão, romã e melancia)	5,9-15,5	pH = 7, 2 mg/L de adsorvente, 120 min, $C_0 = 100$ mg/L, 30 °C	(Kousar et al. 2024)
Hidrocarvão de madeira de pinho	33,79	pH = 7, 1g/L de adsorvente, 120 min, $C_0 = 25$ mg/L, 15 °C	(Madduri et al. 2020)

Serragem de <i>Pinus elliottii</i>	14,44	pH = 8, 7.5 g/L de adsorvente, 240 min, C ₀ = 250 mg/L, 45 °C	(Bortoluz et al. 2020)
Sementes de <i>Astrocaryum aculeatum</i> tratado com H ₃ PO ₄	23,83	pH = 5, 1 g/L de adsorvente, 90 min, C ₀ = 10 mg/L, 25 °C.	(Lobo et al. 2024)
Folha carbonizada de <i>Dacryodes edulis</i>	7,91	pH = 4, C ₀ = 100 mg/L, dosagem = 10 g/L, 30 min, 27°C.	(Nnaji et al. 2023)

5.5.6 Parâmetros termodinâmicos

A avaliação do comportamento termodinâmico da adsorção de AM nos hidrocarbões foi conduzida utilizando dados de estudo de temperatura, incluindo energia livre de Gibbs (ΔG° kJ/mol), entalpia (ΔH° J/mol/K) e entropia (ΔS° kJ/mol), conforme detalhado na Tabela 29.

Tabela 29. Parâmetros termodinâmicos relacionados ao processo de adsorção de AM pelos hidrocarbões AWR, AAR, CWR e CAR.

Amostra	Temperatura (°C)	Parâmetros		
		ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
AWR	25	-0.26	45.89	154.77
	35	-1.80		
	45	-3.35		
AAR	25	-3.95	60.35	21.57
	35	-6.11		
	45	-8.27		

CWR	25	-13.29	38.416	133.31
	35	-26.62		
	45	-39.95		
CAR	25	-121.94	61.76	201.82
	35	-123.96		
	45	-125.98		

De acordo com os resultados, os valores de ΔG° negativos em todas as condições avaliadas confirmam que a adsorção de AM é espontânea e termodinamicamente viável para os quatro materiais (Çesko et al., 2025; Saini et al., 2024). Observa-se ainda uma redução progressiva de ΔG° com o aumento da temperatura, indicando que a elevação da temperatura favorece a espontaneidade do processo. Esse comportamento está diretamente relacionado à natureza endotérmica da adsorção, em que o fornecimento de energia térmica adicional intensifica a mobilidade das moléculas de AM, reduz barreiras energéticas de difusão e facilita o acesso aos sítios ativos da superfície, aumentando a probabilidade de ocorrência das interações adsorvato/adsorvente (Lestari; Yuliansyah; Budiman, 2022; Rohman et al., 2024). Assim, a tendência de ΔG° mais negativos em temperaturas elevadas constitui mais uma evidência da predominância de um mecanismo endotérmico.

Os valores positivos de ΔH° corroboram a natureza endotérmica da adsorção. Magnitudes nesta faixa indicam que o processo não se limita a interações puramente físicas, mas também envolve interações químicas superficiais mais intensas, como interações eletrostáticas e potenciais interações π - π entre os grupos aromáticos do corante dos hidrocarvões (Yao et al., 2020; Zhong et al., 2025).

Os valores positivos de ΔS° sugerem um aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido e o aumento no grau de desordem do sistema durante a adsorção (Zhou et al., 2022). Dessa forma, a espontaneidade do processo é sustentada não apenas pela entalpia, mas também pelo ganho entrópico, especialmente evidente nas amostras CAR e AWR, que apresentaram valores elevados de ΔS° .

Portanto, a análise conjunta de ΔG° , ΔH° e ΔS° evidencia que a adsorção de AM nos hidrocarbões é um processo espontâneo, endotérmico e entropicamente favorecido. Esses resultados estão de acordo com outros estudos sobre sistemas adsortivos de AM (Diaz-Uribe et al., 2022; Yetgin; Amlani, 2024).

5.6 Ensaio de adsorção para Cr(VI)

5.6.1 Planejamento fatorial

Para desenvolver um processo de adsorção, é necessário avaliar fatores como pH, concentração de Cr(VI) e dose de adsorvente. O planejamento fatorial surge como uma alternativa eficiente, pois permite otimizar simultaneamente todos os parâmetros, reduzindo o número de experimentos necessários para alcançar a melhor condição do processo (Gottipati; Mishra, 2010a).

As condições ótimas para remoção de Cr(VI) (pH, dose de hidrocarbão (m) e concentração inicial (Conc.) pelos hidrocarbões de açai e curauá foram determinadas utilizando um planejamento experimental fatorial 2^3 com 2 repetições, totalizando 16 ensaios para cada amostra realizados de maneira aleatória. Os resultados obtidos pelo planejamento fatorial para os hidrocarbões obtidos a 126 e 220 °C estão dispostos nas Tabelas 30 e 31, respectivamente.

Tabela 30. Matriz com os valores reais do planejamento fatorial e resultados experimentais da adsorção de Cr (VI) pelos hidrocarbões de açaí (AW, AA) e mucilagem de curauá (CW, CA), obtidos a 126 °C.

Testes	pH	m (g)	Conc. (mg/L)	Remoção (%)			
				AW	AA	CW	CA
1	2	0,05	50	99,46	100	100	98,77
2	10	0,05	50	0	0	25,07	0
3	2	0,05	150	80,39	100	64,76	80,46
4	10	0,05	150	0	98,67	39,25	0
5	2	0,15	50	98,98	100	100	98,27
6	10	0,15	50	0	0	12,53	0
7	2	0,15	150	99,55	100	98,28	99,54
8	10	0,15	150	10,26	98,9	49,06	3,93
9	2	0,05	50	99,46	100	100	98,27
10	10	0,05	50	0	0	25,07	0
11	2	0,05	150	76,2	100	64,76	76,54
12	10	0,05	150	3,85	98,82	41,21	9,81
13	2	0,15	50	98,98	100	100	98,52
14	10	0,15	50	0	17,3	0,00	0
15	2	0,15	150	99,72	100	98,52	99,46
16	10	0,15	150	20,95	98,82	41,21	9,81

Onde: *m* = massa do hidrocarbão (g) e *Conc.* é a concentração do Cr(VI) (mg.L⁻¹).

Hidrocarbões de açaí: AW (não tratado), AA (tratado com H₃PO₄), curauá: CW (não tratado), CA (tratado com H₃PO₄).

Tabela 31. Matriz com os valores reais do planejamento fatorial e resultados experimentais da adsorção de Cr (VI) pelos hidrocarvões de açai (AWR, AAR) e mucilagem de curauá (CWR, CAR), obtidos a 220°C.

Testes	pH	m (g)	Conc (mg/L)	Remoção (%)			
				AWR	AAR	CWR	CAR
1	2	0,05	50	99.91	98.77	99,94	95,21
2	10	0,05	50	33.36	0	32,43	85,58
3	2	0,05	150	96.07	80.46	70,13	83,98
4	10	0,05	150	66.24	0	12,4	62,56
5	2	0,15	50	99.91	98.27	99,46	77,56
6	10	0,15	50	54.21	0	78,76	16,05
7	2	0,15	150	99.56	99.54	99,64	82,41
8	10	0,15	150	7.66	3.93	23,09	0,00
9	2	0,05	50	99.91	98.27	99,7	82,1
10	10	0,05	50	25.02	0	37,00	71,41
11	2	0,05	150	95.62	76.54	72,27	50,05
12	10	0,05	150	66.24	9.81	10,26	82,74
13	2	0,15	50	99.91	98.52	99,46	77,56
14	10	0,15	50	54.21	0	78,76	21,66
15	2	0,15	150	99.68	99.46	99,72	85,66
16	10	0,15	150	9.91	9.81	20,95	12,51

Hidrocarvões de açai: AWR (não tratado), AAR (tratado com H₃PO₄), curauá: CWR (não tratado), CAR (tratado com H₃PO₄). Onde: m = massa do hidrocarvão (g) e Conc. é a concentração do Cr (VI) (mg.L⁻¹).

Os resultados (Tabelas 30 e 31) revelam que todos os hidrocarvões apresentaram eficiência na remoção de Cr(VI), especialmente em meio ácido. Dentre os materiais obtidos a 126 °C, o hidrocarvão de açai tratado com ácido fosfórico (AA) se destacou por apresentar elevados percentuais de remoção, entre 98-100% (Tabela 30). Já entre os materiais obtidos

a 220°C, o hidrocarvão de açaí não tratado (AWR) teve o melhor desempenho, mantendo percentuais de remoção elevados em diversas condições (Tabela 31).

Todavia, esses dados podem ser melhor explorados através da análise das estimativas dos efeitos das variáveis e suas interações, de modo a verificar quais são significativos ($p < 0,05$) (Gottipati; Mishra, 2010b). As Tabelas 32 e 33 apresentam os efeitos estimados das variáveis independentes (pH, massa do adsorvente e concentração inicial de Cr(VI) e suas interações, obtidos a partir do modelo linear do planejamento fatorial. Os efeitos foram avaliados com base no teste t, considerando um nível de significância de 95%. A significância estatística foi identificada por meio dos p-valores e está destacada com asterisco nas tabelas.

Tabela 32. Efeitos das variáveis e suas interações na adsorção de Cr(VI) pelos hidrocarvões de açaí e curauá obtidos a 126°C. Onde m = massa do hidrocarvão (g) e Conc é a concentração do Cr (VI) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

	AW		AA		CW		CA	
	Efeitos	p-valor	Efeitos	p-valor	Efeitos	p-valor	Efeitos	p-valor
Constante	49,2375	3,47E-12*	75,919	1,90E-12*	60,0188	3,78E-12*	48,3362	4,00E-12*
<i>pH</i>	-44,855	7,31E-12*	-24,355	1,61E-08*	-30,8437	7,62E-10*	-45,3925	6,61E-12*
<i>Conc</i>	-0,3725	6,36E-01	23,621	2,05E-08*	2,1125	0,053288	-0,8925	0,271964
<i>m</i>	4,3175	0,000452*	1,048	0,361	2,4675	0,029444*	2,855	0,005434*
<i>pHxConc</i>	4,755	2,37E-04*	23,618	2,05E-08*	11,395	1,87E-06*	3,8362	0,000964*
<i>pHxm</i>	-0,8975	0,269773	1,144	0,321	-5,9425	0,000215*	-2,3638	0,014128*
<i>mxConc</i>	4,4375	0,000377*	-1,115	0,333	7,1688	5,81E-05*	2,8862	0,005123*
<i>pHxmxConc</i>	-1,0175	0,215755	-1,019	0,374	-1,2413	0,219878	-2,395	0,013274*

*Significativo ($p < 0,05$). Hidrocarvões de açaí: AW (não tratado), AA (tratado com H_3PO_4), curauá: CW (não tratado), CA (tratado com H_3PO_4).

Tabela 33. Efeitos das variáveis e suas interações na adsorção de Cr(VI) pelos hidrocarbões de açai e curauá obtidos a 220°C. Onde m = massa do hidrocarbão (mg) e Conc é a concentração do Cr (VI) (mg.L⁻¹).

	AWR		AAR		CWR		CAR	
	Efeitos	p-valor	Efeitos	p-valor	Efeitos	p-valor	Efeitos	p-valor
Constante	69,2138	1,55E-14*	48,3362	4,00E-12*	64,6231	1,24E-15*	61,69	9,25E-10*
<i>pH</i>	-29,6075	1,37E-11*	-45,392	6,61E-12*	-27,9169	1,02E-12*	-13,745	9,32E-05*
<i>Conc</i>	-1,5913	1,86E-02*	-0,8925	0,271964	-13,5656	3,22E-10*	-4,201	0,0592
<i>m</i>	-3,5825	0,000165*	2,855	0,005434*	10,3569	2,75E-09*	-15,014	4,98E-05*
<i>pHxConc</i>	-0,5025	3,80E-01	3,8362	0,000964*	-6,4656	1,13E-07*	1,064	0,593
<i>pHxm</i>	-4,5262	3,14E-05*	-2,3638	0,014128*	3,3269	1,80E-05*	-20,376	5,25E-06*
<i>mxConc</i>	-9,8375	8,56E-08*	2,8862	0,005123*	-0,5644	0,164	2,67	0,1999
<i>pHmxConc</i>	-1,0175	4,17E-08*	-2,395	0,013274*	-7,7744	2,65E-08*	-5,833	0,0158*

*Significativo (p<0,05). Hidrocarbões de açai: AWR (não tratado), AAR (tratado com H₃PO₄), curauá: CWR (não tratado), CAR (tratado com H₃PO₄).

A análise dos efeitos das variáveis (Tabelas 32 e 33) demonstram que o pH teve efeito significativo e negativo em todos os hidrocarbões, confirmando que o processo de adsorção é altamente dependente do pH da solução. O papel do pH da solução na adsorção de Cr(VI) pode estar relacionado ao tipo e ao estado iônico do grupo funcional presente na superfície do adsorvente (Wu et al., 2023), o que reforça a influência das interações eletrostáticas entre os grupos funcionais superficiais e os íons cromato/dicromato em solução (Emara et al., 2023; Suručić et al., 2023). Observa-se que a remoção de Cr(VI) é favorecida em meio ácido. Essa tendência está diretamente relacionada à especiação do cromo, que ocorre predominantemente como HCrO₄⁻ e Cr₂O₇²⁻ em pH ácido, espécies mais suscetíveis à interação com superfícies protonadas (Santos et al., 2025).

A massa também apresentou efeito significativo para quase todos os hidrocarbões (exceto para o AA). A forte dependência positiva da massa, especialmente nos materiais obtidos a 220°C, pode ser explicada pela maior condensação estrutural decorrente da carbonização mais severa, que reduz a densidade de grupos oxigenados e torna a adsorção

mais limitada a sítios específicos. Nesses casos, o aumento da massa pode compensar a menor disponibilidade de sítios ativos individuais, ampliando a quantidade total de cargas superficiais disponíveis para a captura de Cr(VI) (Khalil et al., 2020).

A concentração inicial de Cr(VI) mostrou efeitos significativos para as amostras AA, AWR e CWR com efeitos positivos para AA, indicando nesse caso que o aumento na concentração pode levar a uma melhora na eficiência de remoção do metal.

Os efeitos das interações entre variáveis revelam que o desempenho dos hidrocarvões não pode ser explicado apenas por fatores isolados. As interações significativas de segunda e terceira ordem entre pH, massa e concentração são importantes no processo e sugerem que a remoção de Cr(VI) depende de um equilíbrio entre protonação dos sítios, saturação da superfície e difusão do metal. Por exemplo, no hidrocarvão AAR, a interação $pHxm$ indica que o aumento da massa só é vantajoso em condições de pH ácido, quando os sítios ativos estão devidamente protonados para interagir com o ânion metálico.

O gráfico de Pareto, representado nas Figuras 41 e 42, é uma ferramenta que fornece uma boa ilustração dos efeitos mais influentes no processo de adsorção de Cr(VI) para cada hidrocarvão, corroborando os dados das Tabelas 32 e 33.

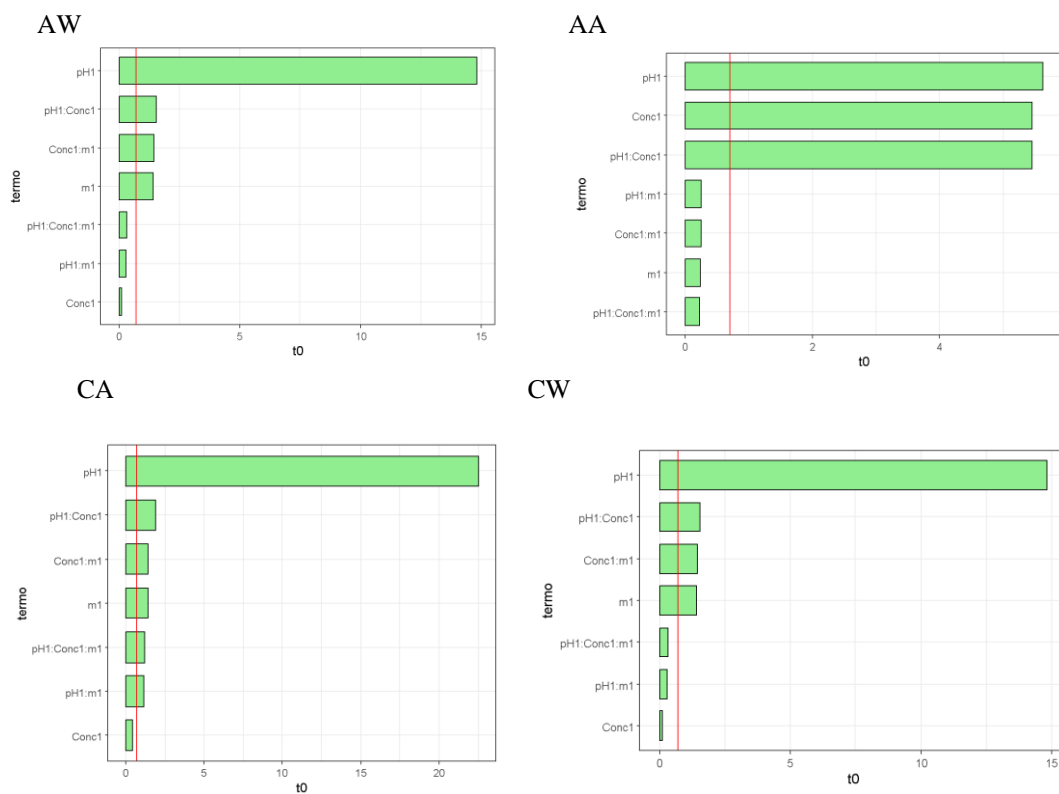


Figura 41. Gráfico de Pareto para a variável resposta ($\alpha = 0,05$), onde: m = massa do hidrocarvão (mg) e Conc. é a concentração do Cr VI (mg.L^{-1}).

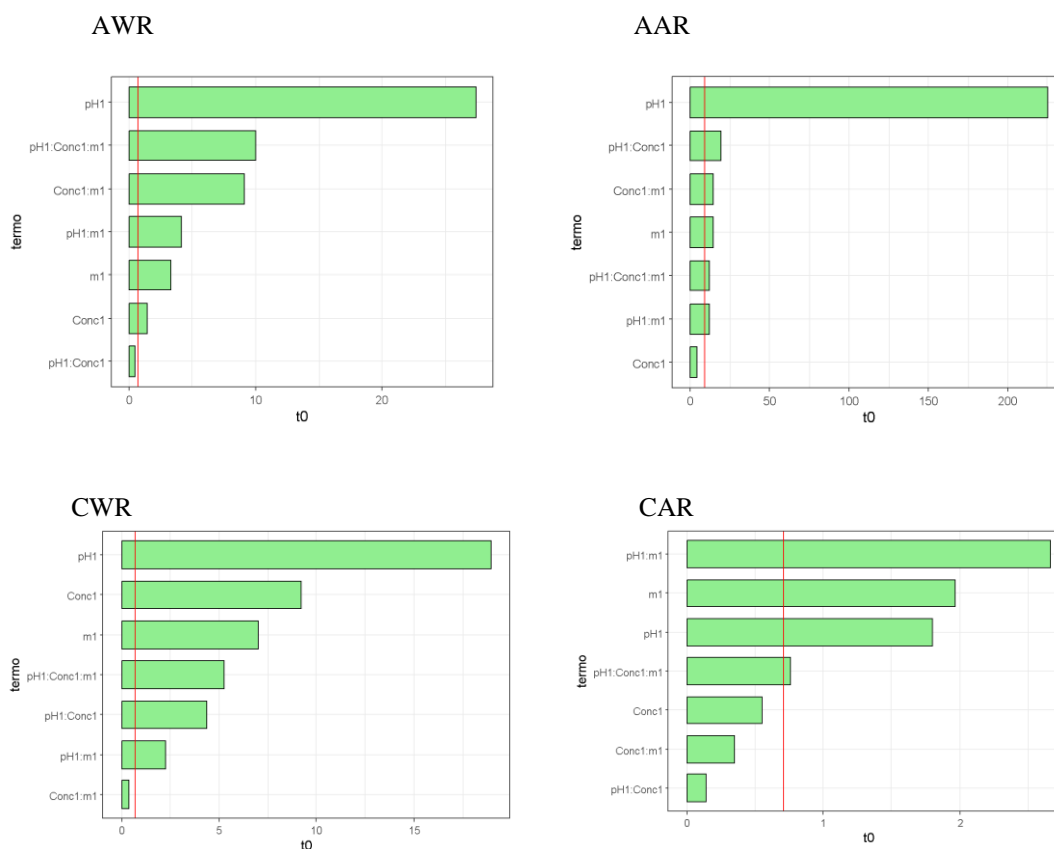


Figura 42. Gráfico de Pareto para a variável resposta ($\alpha = 0,05$), onde: m = massa do hidrocarbônio (mg) e Conc. é a concentração do Cr VI (mg.L^{-1}).

Nas Figura 41 e 42 todos os efeitos localizados à direita da linha vermelha representam as variáveis estatisticamente significativas ao nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$), e portanto, foram incluídos nos modelos preditivos. Os demais efeitos, por não atingir significância estatística, foram desconsiderados na formulação de modelos.

Embora o efeito principal do pH tenha se destacado como mais expressivo para todos os hidrocarbões, sua interpretação isolada não é recomendada, uma vez que as interações entre pH e as demais variáveis também se mostram significativas na maioria dos casos. Isso indica que o comportamento da variável pH está condicionado à presença simultânea de outros fatores, e que a resposta do sistema não é linear e nem aditiva. Assim, conforme

orientam Rodrigues e Lemma (2005), a análise deve considerar as interações entre os fatores, reforçando a abordagem multifatorial do sistema adsorptivo. Portanto, os gráficos de Pareto facilitam a identificação dos fatores mais críticos em cada sistema e reforçam a necessidade de ajustes personalizados conforme a biomassa e o tipo de tratamento de cada hidrocarvão.

Portanto, a partir dos dados do planejamento fatorial foi possível prever o comportamento da remoção de Cr(VI) pelos diferentes hidrocarbões derivados de resíduos de açaí (AW, AA, AWR, AAR) e mucilagem de curauá (CW, CA, CWR, CAR), obtidos a 126 e 220 °C, respectivamente. Assim, a Tabela 34 apresenta os modelos estatísticos codificados, os quais foram ajustados por regressão linear, considerando os efeitos principais e interações até a terceira ordem.

Tabela 34. Modelos matemáticos codificados para a remoção de Cr(VI) pelos hidrocarbões de açaí (AW, AA, AWR e AAR) e de mucilagem de curauá (CW, CA, CWR e CAR).

Amostras	Modelos Matemáticos	R ²
AW	$Remoção (\%) = 49,24 - 44,86pH + 4,32m + 4,76pHConc + 4,44Concm$ (17)	0,9959
AA	$Remoção (\%) = 75,92 - 24,35pH + 23,62Conc + 23,62pHConc$ (18)	0,9898
CW	$Remoção (\%) = 60,02 - 30,84pH + 2,46m + 11,40pHConc - 5,94pHm + 7,17mConc$ (19)	0,9890
CA	$Remoção (\%) = 48,34 - 45,39pH - 0,89Conc + 2,86m + 3,840pHConc - 2,36pHm + 2,89mConc - 2,4pHmConc$ (20)	0,9959
AWR	$Remoção (\%) = 69,22 - 29,61pH - 1,59Conc - 3,58m - 4,53pHm - 9,84Concm - 10,78pHmConc$ (21)	0,9961
AAR	$Remoção (\%) = 48,39 - 45,39pH + 2,86m + 3,84pHConc - 2,36pHm + 2,89mConc - 2,39pHmConc$ (22)	0,9959
CWR	$Remoção (\%) = 64,62 - 27,92pH - 13,57Conc + 10,37m - 6,47pHConc - 3,33pHm + 7,77pHmConc$ (23)	0,9983
CAR	$Remoção (\%) = 61,69 - 13,75pH - 15,01m - 20,38pHm - 5,83pHmConc$ (24)	0,9404

Hidrocarbões de açaí 126°C: AW (não tratado), AA (tratado com H₃PO₄), curauá: CW (não tratado), CA (tratado com H₃PO₄).

Hidrocarbões de açaí 220°C: AWR (não tratado), AAR (tratado com H₃PO₄), curauá: CWR (não tratado), CAR (tratado com H₃PO₄).

Todos os modelos ajustados apresentaram boa qualidade estatística, como coeficiente de determinação superiores a 0,94. O que demonstra elevada capacidade

preditiva e robustez dos modelos na representação do processo de adsorção de Cr(VI) frente às variações dos fatores experimentais. A partir desses modelos, foi possível estimar com as condições ideais para maximizar a eficiência adsorptiva de cada hidrocarvão, sendo possível prever as condições ideais para maximizar a remoção de Cr(VI) para cada material estudado. A Tabela 35 resume as condições experimentais ótimas para remoção de Cr(VI) para cada hidrocarvão estudado. Essas condições foram utilizadas nos estudos cinéticos posteriores.

Tabela 35. Condições ótimas para remoção de Cr(VI) por cada hidrocarvão.

Material	pH ótimo	Massa ótima (g)	Concentração ótima (mg.L)
AW	2	0,05	50
AA	2	0,15	150
CW	2	0,15	150
CA	2	0,15	50
AWR	2	0,15	150
AAR	2	0,15	150
CWR	2	0,15	50
CAR	2	0,05	150

Hidrocarvões de açai 126°C: AW (não tratado), AA (tratado com H₃PO₄), curauá: CW (não tratado), CA (tratado com H₃PO₄).
Hidrocarvões de açai 220°C: AWR (não tratado), AAR (tratado com H₃PO₄), curauá: CWR (não tratado), CAR (tratado com H₃PO₄).

Como demonstrado pelo planejamento fatorial, o pH foi um fator que influenciou significativamente a eficiência dos processos de adsorção para o íon metálico estudado. Em pH 2 foi observada a maior eficiência para remoção de Cr(VI), o que está relacionado ao tipo e ao estado iônico do grupo funcional presente na superfície do adsorvente (Wu et al., 2023). E o estado iônico do grupo funcional presente na superfície do adsorvente depende do valor de pH_{pcz} do adsorvente (Gupta; Babu, 2009).

Os valores obtidos de pH_{pcz} para os hidrocarvões estão na faixa de 4,37- 4,94 (Figuras 15 e 16), abaixo desses pHs, a carga superficial dos adsorventes é positiva (Saha; Saba; Reza, 2019). Portanto em condições ácidas, ou seja, menor que o valor de pH_{pcz}, os sítios ativos dos hidrocarvões estão positivamente carregados.

Em pH inferiores a 6, os íons de cromo podem existir em diferentes formas, como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, (Figura 43) dos quais predominam principalmente o cromato de hidrogênio (HCrO_4^-) e o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (Emara et al., 2023; Suručić et al., 2023).

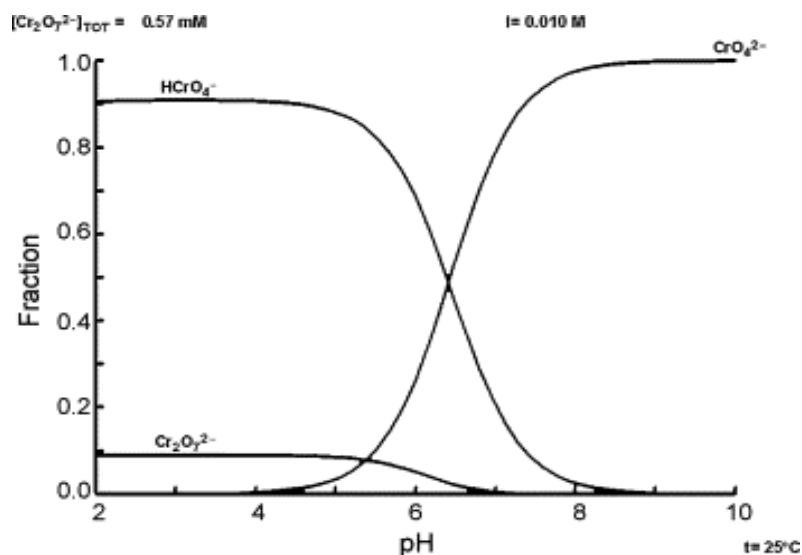
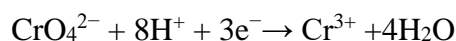
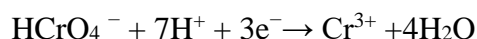


Figura 43. Distribuição de espécies (VI) em um sistema aquoso.

Fonte: (Ajouyed et al., 2010).

Portanto, em pH entre 2 e 4, há uma concentração notável HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, que se ligam à superfície dos hidrocarbões com carga positiva por meio de forças eletrostáticas (Juturu; Selvaraj; Murty, 2024). Outra possível razão para a melhor eficiência de adsorção de Cr(VI) pelos hidrocarbões pode ser a redução de Cr(VI) a Cr(III) em meio ácido. Em pH baixo, a presença de íons H^+ na solução é alta, o que pode causar a redução de Cr(VI) a íons Cr(III) devido ao alto potencial redox (1,3 V no estado padrão), conforme mostrado nas reações abaixo (Gupta; Babu, 2009; Li et al., 2020).



Os íons Cr(III), por serem pequenos, podem ser trocados por íons positivos da superfície do hidrocarvão. Entretanto, a possível redução de Cr(VI) para Cr(III) pode ser insignificante (Gupta; Babu, 2009). Assim, a adsorção de Cr(VI) nos hidrocarvões é melhor explicada por atração eletrostática entre a superfície do material e o íons HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Juturu; Selvaraj; Murty, 2024; Wu et al., 2023).

Com o aumento do pH, os hidrocarvões apresentam uma carga progressivamente menos positiva (mais negativa) tornando-se progressivamente menos atrativo para o Cr(VI) aniônico (Wu et al., 2023). Uma vez que, à medida que o pH da solução aumenta ($\text{pH} > 6$), a quantidade de OH^- na solução aumenta, e os íons HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sofrem desprotonação para formar CrO_4^{2-} . O excesso de OH^- na solução pode competir com CrO_4^{2-} por sítios de adsorção na superfície do hidrocarvão (Mutabazi et al., 2024), reduzindo a probabilidade de íons CrO_4^{2-} formarem ligações com a superfície adsorvente (Wang et al., 2023; Zhang; Zhang, 2022). Os dados experimentais corroboram essa observação, mostrando uma redução substancial no potencial de remoção com o aumento do pH.

O efeito do pH para a remoção de Cr(VI) pelos hidrocarvões alinha-se com estudos anteriores. Por exemplo, é relatado que a eficiência de remoção é mais alta em condições ácidas ($\text{pH} 2$) para hidrocarvão de cama de frango usado na remoção de Cr (VI) (Ghanim et al., 2022). A eficiência de remoção de Cr(VI) por hidrocarvão modificado com serragem de bambu também aumentou em meio ácido ($\text{pH} 3$) (Li et al., 2020).

Além do pH, a dose de hidrocarvão também é um parâmetro importante que pode afetar a eficiência da remoção de Cr(VI). O estudo da influência da dose de hidrocarvão na adsorção de Cr(VI), estudada pelo planejamento fatorial, demonstrou que na maioria dos casos a condição ótima foi determinada pelo aumento da massa de hidrocarvão de 0,05 para 0,150 g. Essa tendência também foi observada na remoção de Cr(VI) por adsorventes derivado de serragem, onde foi percebido um aumento de 98,30 para 99,66% no percentual de remoção quando a quantidade de adsorvente aumentou de 4 para 24 g.L^{-1} (Gupta; Babu, 2009). Esse aumento acentuado na capacidade adsorvente é consequência do aumento na área de superfície e dos sítios disponíveis para adsorção (Khalil et al., 2020; Mutabazi et al., 2024).

A concentração inicial é outro parâmetro conhecido por afetar a eficiência de remoção de Cr(VI). Em uma solução aquosa, uma força motriz é formada pela concentração inicial de adsorvato, que auxilia na transferência de íons Cr(VI) para a superfície do

adsorvente (Khalil et al., 2020). Assim, a eficiência do processo com o aumento da concentração de Cr(VI) pode ser atribuída ao aumento da força motriz da solução (Liu et al., 2020; Rind et al., 2024). Entretanto, os resultados mostraram que nem sempre um aumento na concentração inicial de Cr(VI) resulta na melhoria da eficiência de remoção, por exemplo para os hidrocarbões AW, CA e AWR a menor concentração (50 mg.L⁻¹) foi considerada ótima, isso pode ser explicado pelo número limitado de sítios ativos, que teriam se tornado saturados acima de uma certa concentração (Gupta; Babu, 2009).

Considerando as condições otimizadas pela modelagem do planejamento fatorial (Tabela 27), essas foram utilizadas na etapa posterior do estudo, a cinética.

5.6.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção de Cr(VI) nos hidrocarbões foi avaliada por meio dos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO), nas condições ótimas definidas pelo planejamento experimental (25 °C, pH, massa e concentração otimizadas, tempo máximo de 1440 min.). Conforme Figura 44.

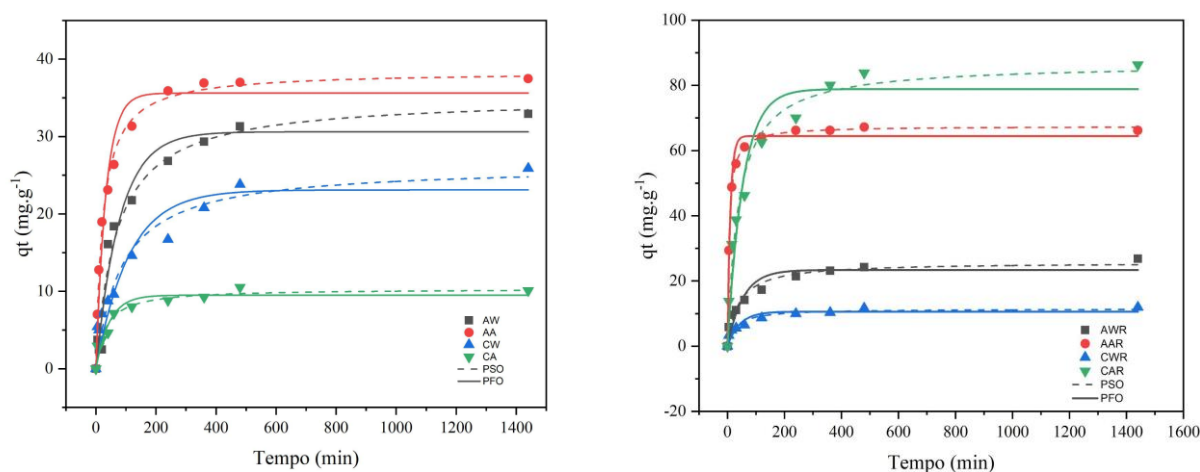


Figura 44. Cinética de adsorção de Cr(VI) para os hidrocarbões obtidos a 126 °C (à esquerda) e 220 °C (à direita). (Todos os experimentos foram realizados nas condições ótimas estabelecidas pelo planejamento experimental a 25°C e tempo de contato 1440 min.)

Conforme mostrado na Figura 44, a adsorção ocorreu de forma rápida nas primeiras horas, em menos de 200 min, cerca de 70–80% da capacidade total de remoção já havia sido alcançada para a maioria dos hidrocarvões. Esse comportamento é característico de sistemas onde há alta disponibilidade inicial de sítios ativos superficiais, resultando em forte gradiente de concentração na interface sólido-líquido (Deng et al., 2020). Com o avanço do processo, a taxa de adsorção diminui à medida que os sítios são progressivamente ocupados e a difusão intrapartícula passa a controlar o processo.

Os tempos de equilíbrio variaram de acordo com o tipo de hidrocarvão: 480 min para AW, CW e CAR; 240 min para AA e CWR; 360 min para CA e AWR; e 120 min para AAR. Destaca-se que o AAR, obtido a 220 °C e modificado com H₃PO₄, atingiu equilíbrio mais rapidamente, sugerindo que a modificação química aumentou a acessibilidade e reatividade dos sítios superficiais. A Tabela 36 apresenta os parâmetros cinéticos ajustados pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Tabela 36. Parâmetros cinéticos da adsorção de Cr(VI) em hidrocarvões para modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Hidrocarvão *	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	q _e (exp) (mg g ⁻¹)	q _e (cal) (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (cal) (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
AA	35,93	35,69	0,030	0,968	38,47	0,001	0,995
AW	31,31	30,61	0,013	0,963	35,08	4,1x10 ⁻⁴	0,969
CA	9,25	9,61	0,022	0,93	10,50	0,003	0,960
CW	23,81	22,44	0,009	0,888	25,63	4,7x10 ⁻⁴	0,936
AWR	23,14	23,39	0,019	0,911	25,69	0,001	0,964
AAR	64,12	64,47	0,099	0,983	67,48	0,002	0,999
CWR	9,95	10,61	0,023	0,889	11,47	0,003	0,948
CAR	83,80	78,86	0,019	0,943	86,65	2,9x10 ⁻⁴	0,981

*Todos os experimentos foram realizados nas condições ótimas estabelecidas pelo planejamento experimental a 25°C e tempo de contato 1440 min.

A análise da Tabela 36 evidencia que os hidrocarvões AA, AAR e CAR apresentaram as maiores capacidades de adsorção (q_e exp), refletindo o impacto positivo da ativação ácida na geração de sítios ativos. A ativação com H₃PO₄ também causou um aumento da capacidade de adsorção de ions Pb(II) por hidrocarvão de palha de milho (Jiang et al., 2019). Por outro lado, CA e CWR apresentaram as menores capacidades de adsorção, o que pode

estar relacionado à baixa área superficial ou menor presença de grupos funcionais ativos para ligação com Cr(VI).

Comparando os modelos cinéticos, observa-se que, embora em alguns casos o q_e calculado pelo modelo de PFO se aproxime mais do experimental, os maiores coeficientes de determinação (R^2) foram obtidos com o modelo de PSO. Isso indica que a cinética de adsorção é mais bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a etapa controladora do processo envolve quimissorção, com participação de interações específicas como atração eletrostática, troca iônica e complexação de superfície (Mutabazi et al., 2024; Rohman et al., 2024; Wang et al., 2023).

Esses resultados são consistentes com outros estudos. Wu et. al., (2023), por exemplo, avaliaram hidrocarvão derivado de *Leersia hexandra* Swartz e também observaram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, atribuindo a predominância de quimissorção como mecanismo. De forma semelhante, Ekinci (2024) reportou que a adsorção de Cr(VI) em hidrocarvão de seda de milho modificado com ácido sulfúrico foi adequadamente descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

5.6.4 Estudo de isotermas de adsorção

As características de adsorção de Cr(VI) foram investigadas aplicando os modelos de Langmuir, Temkin e Freundlich sob diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C). As Figuras 45 e 46 apresentam os ajustes experimentais para os hidrocarvões de açai (AW, AA) e curauá (CW, CA) obtidos a 126 °C, e para os hidrocarvões (AWR, AAR, CWR e CAR) obtidos a 220 °C.

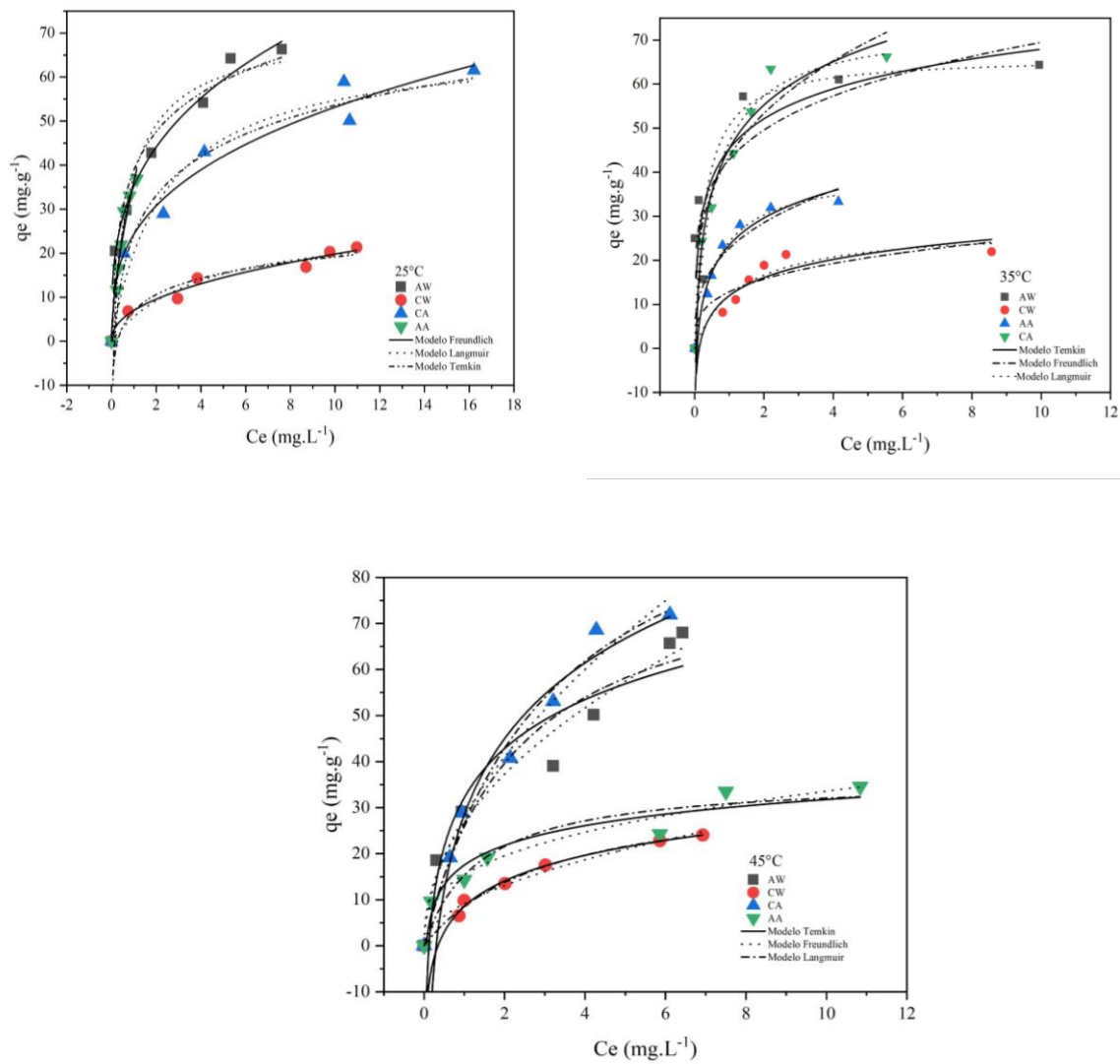


Figura 45. Isothermas de adsorção de Cr(VI) em AW, AA, CW e CA em diferentes temperaturas.

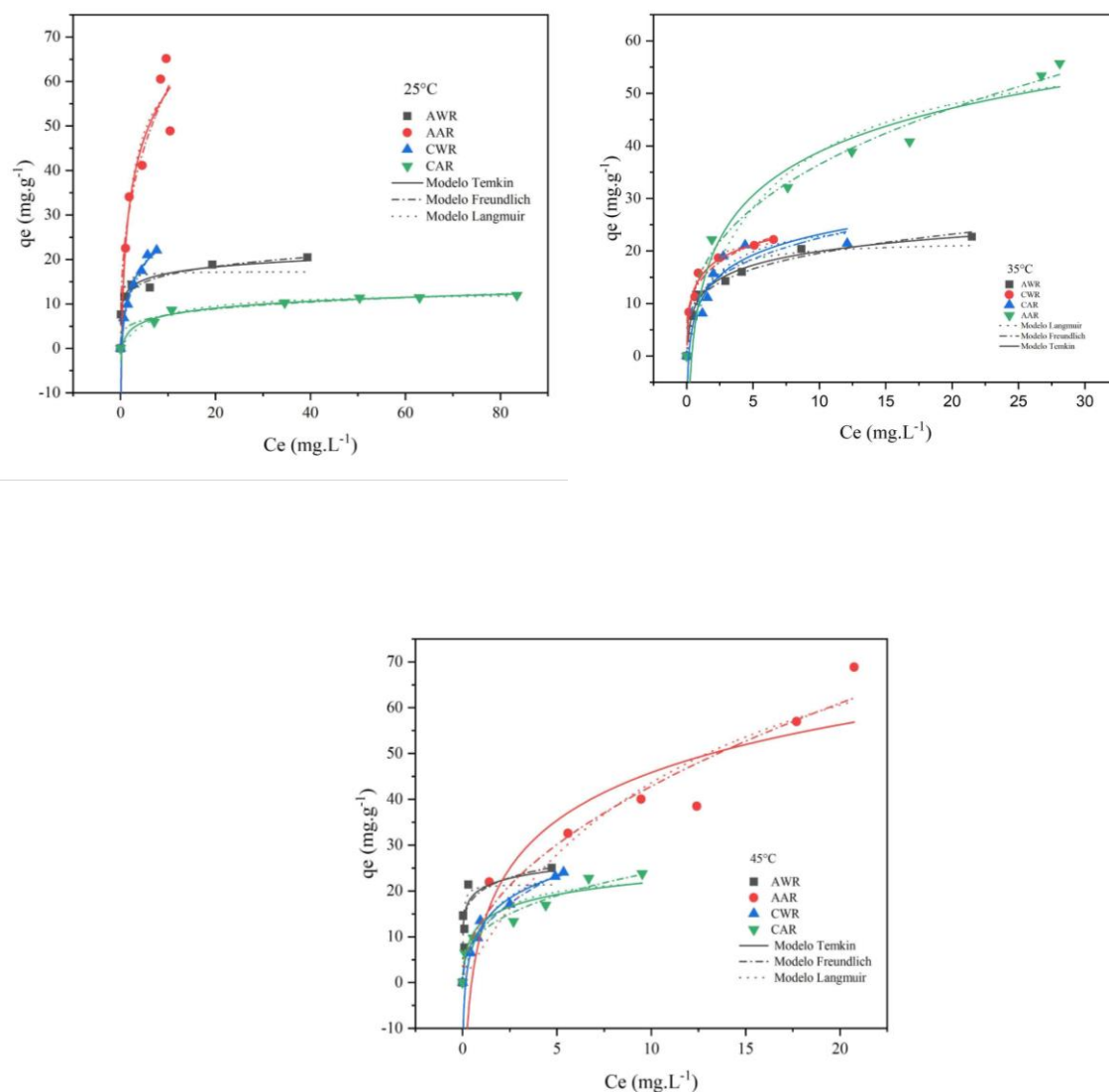


Figura 46. Isothermas de adsorção de Cr(VI) em AWR, AAR, CWR e CAR em diferentes temperaturas.

Nas Figuras 45 e 46 observa-se que a elevação da temperatura intensifica a adsorção em alguns materiais (AW, CA e AAR), refletindo um processo favorecido termicamente. O comportamento típico é de adsorção rápida em concentrações iniciais baixas de Cr(VI), seguido de tendência à saturação em concentrações mais elevadas, coerente com a ocupação gradual dos sítios ativos disponíveis na superfície carbonosa (Ertugay et al., 2010; Ghanim et al., 2022). A análise de regressão não linear foi realizada para estimar os parâmetros dos

modelos, considerando temperatura na qual houve o melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 37 e 38.

Tabela 37. Parâmetros ajustados dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção de Cr(VI) pelos hidrocarbões obtidos a 126°C a 45 °C.

Modelo	Parâmetro	AW	AA	CW	CA
Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	84,561	36,492	34,654	110,81
	K_L (L mg ⁻¹)	0,441	0,725	0,329	0,316
	R ²	0,928	0,927	0,993	0,985
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)	26,835	15,47	9,185	28,052
	1/n	0,473	0,336	0,512	0,549
	R ²	0,949	0,948	0,972	0,969
Temkin	b (J mol ⁻¹)	15,357	6,187	8,018	23,752
	A (L g ⁻¹)	8,132	16,962	2,899	3,319
	R ²	0,933	0,943	0,993	0,981

Tabela 38. Parâmetros ajustados dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção de Cr(VI) pelos hidrocarbões obtidos a 220°C a 35 °C.

Modelo	Parâmetro	AWR	AAR	CWR	CAR
Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	18,654	72,114	32,000	13,112
	K_L (L mg ⁻¹)	4,812	0,521	0,352	0,157
	R ²	0,912	0,951	0,993	0,991
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)	12,345	26,102	9,112	4,902
	1/n	0,148	0,365	0,475	0,221
	R ²	0,964	0,845	0,990	0,925
Temkin	b (J mol ⁻¹)	2,104	15,782	6,910	2,306
	A (L g ⁻¹)	330,221	4,674	3,790	3,101

R ²	0,981	0,940	0,990	0,985
----------------	-------	-------	-------	-------

A análise dos parâmetros ajustados (Tabelas 37 e 38) mostram que hidrocarvões AW, CA e AAR apresentaram os maiores valores de q_{\max} e coeficientes de determinação elevados, sugerindo que o aumento da temperatura favoreceu a difusão das moléculas de Cr(VI) e intensificou as interações com os sítios ativos da superfície adsortiva (Khalil et al., 2020; Wang et al., 2022) Em contrapartida, os menores valores de q_{\max} foram observados para CWR e CAR, coerentes com o efeito de temperaturas mais severas de carbonização, que promovem maior condensação aromática e redução da polaridade superficial.

A capacidade máxima de adsorção para alguns hidrocarvões foi superior ao adsorvente de *Typha* modificado com ácido fosfórico, o qual apresentou q_{\max} de $55,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para adsorção de Cr(VI) (Cai et al., 2024). Outro estudo sobre adsorção de Cr(VI) com adsorvente de palha de gergelim modificado com cloreto férrico e fluorapatita apresentou q_{\max} de $7,907$ e $12,625 \text{ mg g}^{-1}$, também inferiores aos dados deste estudo (Li et al., 2024).

A constante de Langmuir (K_L) variou de $0,157$ a $4,812 \text{ L mg}^{-1}$, refletindo diferenças na afinidade entre os sítios e as espécies de Cr(VI). Destaca-se o valor elevado de K_L para AWR apesar de sua baixa capacidade máxima, indicando que esse material possui poucos sítios ativos, mas de alta afinidade, possivelmente relacionados aos grupos superficiais específicos preservados na carbonização a 220°C . Já amostras como AA e CA combinaram valores moderados de K_L com altas capacidades, caracterizando superfícies mais equilibradas entre densidade e afinidade de sítios.

No modelo de Freundlich, os valores de $1/n$ permaneceram entre $0,148$ e $0,549$, todos dentro da faixa considerada adsorção favorável ($0 < 1/n < 1$) (Murthy et al., 2020). Materiais como AWR exibiram interações particularmente fortes, sugerindo sítios de alta energia, enquanto CA indicou adsorção menos intensa, compatível com maior heterogeneidade superficial (Singh et al., 2023).

O modelo de Temkin revelou informações adicionais sobre a distribuição energética da adsorção (Malool; Moraveji, 2025). Os maiores valores do parâmetro b foram observados para CA e AAR, refletindo uma maior variação no calor de adsorção com a cobertura da superfície. O parâmetro A , que indica a afinidade de ligação inicial, foi particularmente

elevado para AWR, o que reforça a ideia de poucos sítios seletivos com alta afinidade pelo Cr(VI) (Anwar et al., 2009; Yu et al., 2024).

Langmuir ajustou melhor os dados de AW, CA, AAR, CWR e CAR, indicando adsorção em monocamada e sítios relativamente homogêneos (Li et al., 2024a). Freundlich descreveu adequadamente AA e AW, reforçando a heterogeneidade superficial destes materiais, ricos em grupos oxigenados (Chen et al., 2022; Choudhary; Paul, 2018). E Temkin foi mais adequado para AWR, explicando o decréscimo no calor de adsorção à medida que a superfície se satura (Musah et al., 2022).

Considerando a estrutura complexa dos hidrocarbões, o mecanismo de adsorção de Cr (VI) pode combinar interações físicas e químicas, envolvendo atração eletrostática (Mei et al., 2025), redução de Cr(VI) a Cr(III) por meio de grupos doadores de elétrons (-OH, C-O, C=O) (Wang et al., 2023), complexação de superfície entre Cr(III) e grupos funcionais (Hoang et al., 2019) e preenchimento de poros favorecido pela alta área de superfície de alguns hidrocarbões.

Os resultados obtidos neste trabalho estão alinhados com outros estudos sobre adsorção Cr(VI) por hidrocarbões. Por exemplo, a isoterma de Langmuir foi mais adequada para descrever o processo de adsorção com hidrocarbão derivado de palha de milho (Wang; Zhao; Guo, 2024). Já no estudo de adsorção de Cr(VI) com hidrocarbão derivado de folhas de *Acacia falcata*, a isoterma de Freundlich descreveu melhor o processo (Juturu; Selvaraj; Murty, 2024).

5.6.5 Parâmetros termodinâmicos

A termodinâmica da remoção de Cr(VI) pelos hidrocarbões foi avaliada usando as variáveis termodinâmicas de estado padrão: variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°). A partir dos dados obtidos pela equação de Van't Hoff ($\ln K$ versus $1/T$) foi possível examinar as características termodinâmicas do processo de adsorção, conforme resume a Tabela 39.

Tabela 39. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cr(VI) pelos hidrocarbões.

AW

Temperatura (°C)	ΔG° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (K.J mol ⁻¹)
25	-11,994	44,77089	0,1903906
35	-13,898		
45	-15,802		

133

AA

Temperatura (°C)	ΔG° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (K.J mol ⁻¹)
25	-8,246	-89,799514	-0,2735306
35	-5,511		
45	-2,776		

CW

Temperatura (°C)	ΔG° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (K.J mol ⁻¹)
25	-1,636	22,805302	0,08197604
35	-2,456		
45	-3,275		

CA

Temperatura (°C)	ΔG° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (K.J mol ⁻¹)
25	-3,754	45,078508	0,1637858
35	-5,392		
45	-7,030		

AWR

Temperatura (°C)	ΔG° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (K.J mol ⁻¹)
25	-3,623	0,115506402	0,399562526
35	-7,619		
45	-11,614		

AAR

Temperatura (°C)	ΔG° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (K.J mol ⁻¹)
25	-6,633	-46,541772	-0,1338554
35	-5,294		
45	-3,956		

CWR

Temperatura (°C)	ΔG° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (K.J mol ⁻¹)
25	-6,139	72,439882	0,2635538
35	-8,774		

CAR			
Temperatura (°C)	ΔG° (J mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (K.J mol ⁻¹)
25	-0,477	111,565566	0,3757928
35	-4,235		
45	-7,993		

Hidrocarvões de açaí 126°C: AW (não tratado), AA (tratado com H₃PO₄), curauá: CW (não tratado), CA (tratado com H₃PO₄).
 Hidrocarvões de açaí 220°C: AWR (não tratado), AAR (tratado com H₃PO₄), curauá: CWR (não tratado), CAR (tratado com H₃PO₄).

Como observado na Tabela 39, todos os hidrocarvões apresentaram valores de ΔG° negativos. Esse parâmetro avalia a favorabilidade termodinâmica e a espontaneidade de uma reação (Choudhary; Paul, 2018). Portanto, sugere-se que a adsorção de Cr(VI) é termodinamicamente espontânea e viável. Além disso, um aumento na magnitude do ΔG° negativo com o aumento da temperatura indica a maior probabilidade do processo de adsorção. Esses resultados corroboram os dados isotérmicos de Langmuir (1/n), os quais também mostraram que o processo de adsorção de Cr(VI) com os hidrocarvões é favorável (Tabelas 37 e 38).

ΔH° representa o caminho energético do sistema, com o valor positivo indicando a natureza endotérmica da adsorção, o que foi observado para a maior parte dos hidrocarvões (AW, CW, CA, AWR, CWR e CAR). Por outro lado, os hidrocarvões de açaí tratados com ácido (AA e AAR) apresentaram ΔH° negativo, indicando um processo exotérmico (Çesko et al., 2025). O processo de adsorção é descrito como um processo físico, quando ΔH° é menor que 20 kJ/mol, e quimissorção quando ΔH° é maior que 40 kJ/mol (Choudhary; Paul, 2018). Assim, os valores de ΔH° obtidos para os hidrocarvões AW, CA, CWR e AAR mostram adsorção do tipo quimissorção, enquanto para os hidrocarvões AA, CW, AWR e AAR apresentam adsorção física, apesar dos dados cinéticos terem o melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem (quimissorção). Isso denota fortes interações eletrostáticas entre os grupos superficiais e os íons Cr(VI).

O valor negativo da variação de entropia (ΔS°) sugere uma diminuição na desordem na interface hidrocarvão/solução durante o processo de adsorção, o que foi observado para

os hidrocarbões AA e AAR. Do contrato, variações positivas de ΔS° , indicam um aumento da aleatoriedade no sistema adsorvente/adsorvato (Soualili et al., 2024).

Estudos semelhantes utilizando hidrocarbões derivados de resíduos lignocelulósicos também relataram valores negativos de ΔG° e variações positivas de ΔS° , indicando comportamento termodinamicamente favorável e desordem crescente no sistema (Li et al., 2021b; Wu et al., 2023).

6. Conclusões

Adsorventes de baixo custo foram produzidos a partir dos resíduos lignocelulósicos amazônicos sementes de açaí (*Euterpe precatoria* Mart.) e mucilagem de curauá (*Ananas erectifolius* L.B. Sm), através da técnica de carbonização hidrotérmica (CHT). Adicionalmente, esses materiais foram testados para remoção do corante azul de metileno (AM) e cromo hexavalente (Cr(VI)) em efluentes sintéticos, apresentando resultados satisfatórios.

A CHT proporcionou a conversão eficaz das sementes de açaí e da mucilagem de curauá em hidrocarvões com propriedades adsorptivas relevantes. Resultados favorecidos pelas condições de síntese empregadas, com destaque para temperatura (126 °C e 220 °C) e o uso de agentes modificadores (H₃PO₄ e NaOH), os quais influenciaram significativamente as características físico-químicas dos materiais. As sínteses realizadas na temperatura de 220 °C, com ativação ácida (H₃PO₄), resultaram em materiais com maior teor de carbono, elevada aromaticidade e aumento da área superficial específica, atingindo 34,36 m² g⁻¹ para o hidrocarvão de curauá (CAR). Em contrapartida, os hidrocarvões produzidos a 126 °C preservaram maior quantidade de grupos funcionais oxigenados em suas superfícies.

Todos os hidrocarvões demonstraram eficiência nos ensaios de adsorção. Para a remoção do azul de metileno, o processo foi favorecido em pH alcalino (8-10), com remoções superiores a 90%. Os estudos cinéticos ajustaram-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, e as isotermas, predominantemente ao modelo de Langmuir, indicando um processo de quimissorção em monocamada. A análise termodinâmica revelou que são processos espontâneos e termodinamicamente favoráveis.

Na remoção de Cr(VI), os hidrocarvões apresentaram bom desempenho em meio ácido (pH 2), com remoções que chegaram a 100%. O pH foi a variável de maior significância estatística no processo adsorptivo do Cr(VI). A cinética também foi bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, e a termodinâmica indicou um processo espontâneo. A capacidade máxima de adsorção de Cr(VI) atingiu 110,81 mg g⁻¹ para o hidrocarvão CA a 45 °C.

O presente estudo evidencia a viabilidade da valorização dos resíduos de açaí e curauá, transformando um passivo ambiental em um produto de alto valor agregado com potencial aplicação na remediação de águas contaminadas. A pesquisa contribui com um

robusto conjunto de dados sobre a síntese, caracterização e aplicação de hidrocarvões de biomassas amazônicas, reforçando o potencial da bioeconomia circular na região.

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se a avaliação do desempenho dos hidrocarvões em efluentes industriais reais, o estudo de ciclos de regeneração e reuso para avaliar a viabilidade econômica dos adsorventes e a investigação de modificações adicionais, como a impregnação com nanopartículas magnéticas, para facilitar a separação do adsorvente do meio aquoso.

Referências

- ABDEL AZIM, Eman *et al.* Novel mint-stalks derived biochar for the adsorption of methylene blue dye: Effect of operating parameters, adsorption mechanism, kinetics, isotherms, and thermodynamics. **Journal of Environmental Management**, v. 357, n. December 2023, p. 120738, 2024.
- ABDEL-GHANI, N. T. *et al.* Factorial experimental design for biosorption of iron and zinc using *Typha domingensis* phytomass. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 343–347, nov. 2009.
- ABDULHAMEED, Ahmed Saud *et al.* Green vegetable waste composited with chitosan as a bioadsorbent for effective removal of methylene blue dye from water: Insight into physicochemical and adsorption characteristics. **Biomass and Bioenergy**, v. 193, p. 107528, 2025.
- ABNT. NBR 13738. Água - Determinação de cromo hexavalente - Método colorimétrico da difenilcarbazida. 1996, p. 5–6.
- ADAWIYAH, Robiatul; HANIFAH, Yulizah; PALAPA, Neza Rahayu. Analysis Congo red dye adsorption on hydrochar and nano-hydrochar from Areca catechu: Synthesis, characterization, and comparative study. **Journal of Ecological Engineering**, v. 26, n. 5, p. 239–254, 2025.
- ADEL, M. *et al.* Removal of heavy metals and dyes from wastewater using graphene oxide-based nanomaterials: A critical review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 18, n. December 2021, p. 100719, 2022.
- AHMED, Muthanna J. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 89–99, mar. 2016.
- AJOUYED, Omar *et al.* Sorption of Cr(VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 616–622, fev. 2010.
- AL ASHIK, Abdullah *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by coconut coir dust as a low-cost adsorbent. **Applied Water Science**, v. 13, n. 3, p. 81, mar. 2023.
- AL-ASADI, Safaa Talib *et al.* Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution using low-cost adsorbent: kinetic, isotherm adsorption, and thermodynamic studies. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 195, n. 6, 1 jun. 2023.
- ALGHAMDI, Wafa Mohammed; EL MANNOUBI, Ines. Investigation of Seeds and Peels of *Citrullus colocynthis* as Efficient Natural Adsorbent for Methylene Blue Dye. **Processes**, v. 9, n. 8, p. 1279, 2021.

AL-GHOUTI, Mohammad A.; DA'ANA, Dana A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, n. November 2019, p. 122383, 2020.

ALI BABEKER, Tawasul Mohammed *et al.* Insight into Cu (II) adsorption on pyrochar and hydrochar resultant from Acacia Senegal waste for wastewater decontamination. **Chemosphere**, v. 356, n. April, p. 141881, 2024.

ALI, Hazrat; KHAN, Ezzat. Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs—Concepts and implications for wildlife and human health. **Human and Ecological Risk Assessment**, v. 25, n. 6, p. 1353–1376, 2019.

ALKHANJAF, Abdulrab Ahmed M. *et al.* Microbial strategies for copper pollution remediation: Mechanistic insights and recent advances. **Environmental Pollution**, v. 346, n. September 2023, p. 123588, 2024.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 55, n. 3, p. 379–387, 1998.

ALZAIN, Hassan. The Impact of Heavy Elements on Public Health. **International Journal of Research and Review**, v. 10, n. 8, p. 794–810, 2023.

ALZAIN, Hassan *et al.* A Review of Environmental Impact of Azo Dyes. **International Journal of Research and Review**, v. 10, n. 6, p. 64–689, 2023.

AMEEN, Mariam *et al.* Effect of acid catalysts on hydrothermal carbonization of Malaysian oil palm residues (leaves, fronds, and shells) for hydrochar production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 1, p. 103–114, 2022.

ANDRADE, João Gabriel da Silva *et al.* Production of hydrochars from *Pinus caribaea* for biosorption of methylene blue and tartrazine yellow dyes. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 5, n. August 2022, p. 100092, 2023.

ANUSHREE, C.; PHILIP, John. Efficient removal of methylene blue dye using cellulose capped Fe₃O₄ nanofluids prepared using oxidation-precipitation method. **Colloids and Surfaces A**, v. 567, n. December 2018, p. 193–204, 2019.

ANWAR, Jamil *et al.* Removal of chromium (III) by using coal as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 797–801, 2009.

ATKINS, P. W.; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 7. ed. Porto Alegre: **Bookman**, 2018.

ASLAM, Sonia; YOUSAFZAI, Ali Muhammad. Chromium toxicity in fish: A review article. ~ 1483 ~ **Journal of Entomology and Zoology Studies**, v. 5, n. 3, p. 1483–1488, 2017.

AZEVEDO, Afonso R. G. De *et al.* Investigation of the Potential Use of Curauá Fiber for Reinforcing Mortars. **Fibers**, v. 8, n. 11, p. 69, 11 nov. 2020.

AZIZ, Kosar Hikmat Hama *et al.* Adsorptive removal of toxic heavy metals from aquatic environment by metal organic framework (MOF): A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 70, n. January, p. 106867, 2025.

BABEKER, Tawasul Mohammed Ali; CHEN, Quanyuan. Heavy Metal Removal from Wastewater by Adsorption with Hydrochar Derived from Biomass: Current Applications and Research Trends. **Current Pollution Reports**, v. 7, n. 1, p. 54–71, 2021.

BAHRAMI, Mehdi *et al.* The removal of methylene blue from aqueous solutions by polyethylene microplastics: Modeling batch adsorption using random forest regression. **Alexandria Engineering Journal**, v. 95, p. 101–113, maio 2024.

BARDHAN, Mondira *et al.* Co-hydrothermal carbonization of different feedstocks to hydrochar as potential energy for the future world: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 298, p. 126734, maio 2021.

BARROS, Silma de Sá *et al.* Sementes de açaí (Euterpe precatoria Mart.) como uma nova fonte alternativa de celulose: Extração e caracterização. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 7, p. e31110716661, jun. 2021.

BASSO, Daniele *et al.* Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization. **Waste Management**, v. 47, p. 114–121, 2016.

BATOOL, Asma; VALIYAVEETIL, Suresh. Chemical transformation of soya waste into stable adsorbent for enhanced removal of methylene blue and neutral red from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 1 fev. 2021.

BIAN, Huiyang *et al.* Lignocellulosic nanofibrils produced using wheat straw and their pulping solid residue: From agricultural waste to cellulose nanomaterials. **Waste Management**, v. 91, p. 1–8, 15 maio 2019.

BILAL, Muhammad *et al.* Recent advances in applications of low-cost adsorbents for the removal of heavy metals from water: A critical review. **Separation and Purification Technology**, v. 278, n. August 2021, 2022.

BOCHYNSKA, Stefania *et al.* The impact of water pollution on the health of older people. **Maturitas**, v. 185, n. March, p. 107981, 2024.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.

BOURAFI, Ahmed *et al.* Preparation and characterization of hydrochars and CO₂-activated hydrochars from date and olive stones. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 17, p. 20385–20396, 2024.

BOUYAHIA, Chaimaa *et al.* Influence of extraction techniques on the adsorption capacity of methylene blue on sawdust: Optimization by full factorial design. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 6, p. 114–123, 2023.

BRAD, Traian *et al.* Potential for Natural Attenuation of Domestic and Agricultural Pollution in Karst Groundwater Environments. **Water (Switzerland)**, v. 14, n. 10, 2022.

BRAGA, Rogério da Silva *et al.* Avaliação do uso de fibra e mucilagem de curauá na produção de papel reciclado para embalagens. Embrapa, 2010.

BRASIL. Sistema de informação sobre a biodiversidade brasileira–SiBBr. **Catálogo Taxonômico da Fauna do Brasil e Lista da Flora do Brasil 2020**. Disponível em: https://ala-bie.sibbr.gov.br/ala-bie/species/284433?lang=pt_BR. Acesso em: 04 jul. 2023.

BÜLBÜL, Ali; DELİBAŞ, Ali; COŞKUN, Ramazan. Development and characterization of activated charcoal adsorbent derived from oak for efficient removal of methylene blue: functionality vs surface area. **Biomass Conversion and Biorefinery**, n. 0123456789, 2025.

BULUT, Yasemin; AYDIN, Haluk. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 259–267, 10 jun. 2006.

CAI, Yajun *et al.* Optimizing Typha biochar with phosphoric acid modification and ferric chloride impregnation for hexavalent chromium remediation in water and soil. **Chemosphere**, v. 354, n. March, p. 141739, 2024.

CALVO-FLORES, Francisco G.; MARTIN-MARTINEZ, Francisco J. Biorefineries: Achievements and challenges for a bio-based economy. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, n. November, p. 1–23, 2022.

CANTERAL, Kleve Freddy Ferreira; DIAS, Yan Nunes; FERNANDES, Antonio Rodrigues. Properties Controlling Phosphorus Adsorption and Stability in Amazonian Agro-Industrial Waste Biochars: a Multivariate Approach. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 234, n. 6, p. 376, jun. 2023.

CAPOBIANCO, Laura *et al.* Production of an iron-coated adsorbent for arsenic removal by hydrothermal carbonization of olive pomace: Effect of the feedwater pH. **Journal of Environmental Management**, v. 273, n. August, p. 111164, 2020.

CAVALI, Matheus *et al.* A review on hydrothermal carbonization of potential biomass wastes, characterization and environmental applications of hydrochar, and biorefinery perspectives of the process. **Science of the Total Environment**, v. 857, n. October 2022, 2023.

ÇESKO, Cengiz *et al.* Methylene blue adsorption by Quercus cerris acorn shell based activated carbon: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, n. 0123456789, 2025.

CHAKRABORTY, Sukalyan *et al.* Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: A biomonitoring approach for pollution assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 100, n. 1, p. 61–68, 2014.

CHEGINI, Ghazaleh; BRIENS, Cedric; PJONTEK, Dominic. Production and characterization of adsorbents from a hydrothermal char by pyrolysis, carbon dioxide and steam activation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 14, p. 13163–13179, 2023.

CHEN, Na *et al.* Structural dependent Cr(VI) adsorption and reduction of biochar: hydrochar versus pyrochar. **Science of the Total Environment**, v. 783, p. 147084, 2021.

CHEN, Xinyu *et al.* Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. **Chemosphere**, v. 307, n. P1, p. 135545, 2022.

CHEN, Zi Le *et al.* Protonated-amino-functionalized bamboo hydrochar for efficient removal of hexavalent chromium and methyl orange. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 33, n. 4, p. 501–507, 2023.

CHENG, Junfeng *et al.* Preparation of Bamboo-Based Activated Carbon via Steam Activation for Efficient Methylene Blue Dye Adsorption: Modeling and Mechanism Studies. **Langmuir**, set. 2023.

CHERUBINI, Francesco; STRØMMAN, Anders H. Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 5, p. 548–561, 2011.

CHOUDHARY, Bharat; PAUL, Debajyoti. Isotherms, kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium removal using biochar. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2335–2343, 2018.

CORDEIRO, Iracema Maria *et al.* Crescimento inicial de curauá e paricá submetidos à aplicação de extrato vegetal de curauá. **Revista Verde**, v. 14, n. 4, p. 586–590, 2019.

CRINI, Grégorio *et al.* Dye removal by biosorption using cross-linked chitosan-based hydrogels. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 4, p. 1645–1666, 2019.

CUI, Da *et al.* From sewage sludge and lignocellulose to hydrochar by co-hydrothermal carbonization: Mechanism and combustion characteristics. **Energy**, v. 305, n. June, p. 132414, 2024.

CUI, Xiaoqiang *et al.* Hydrothermal carbonization of different wetland biomass wastes: Phosphorus reclamation and hydrochar production. **Waste Management**, v. 102, p. 106–113, 2020.

CZERWIŃSKA, Klaudia; ŚLIZ, Maciej; WILK, Małgorzata. Hydrothermal carbonization process: Fundamentals, main parameter characteristics and possible applications including an effective method of SARS-CoV-2 mitigation in sewage sludge. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 154, n. June 2021, 2022.

DAJBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DENG, Yiyi *et al.* Competitive adsorption behaviour and mechanisms of cadmium, nickel and ammonium from aqueous solution by fresh and ageing rice straw biochars. **Bioresource Technology**, v. 303, p. 122853, maio 2020.

DEVECI, Hüseyin; KAR, Yakup. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 190–196, 2013.

DÍAZ-MAROTO, Carlos G. *et al.* Hydrochars derived from real organic wastes as carbonaceous precursors of activated carbons for the removal of NO from contaminated gas streams. **Science of the Total Environment**, v. 945, n. April, 2024.

DIAZ-URIBE, Carlos *et al.* *Prosopis juliflora* Seed Waste as Biochar for the Removal of Blue Methylene: A Thermodynamic and Kinetic Study. **ACS Omega**, v. 7, n. 47, p. 42916–42925, nov. 2022.

DINJUS, Eckhard; KRUSE, Andrea; TRÖGER, Nicole. Hydrothermale Karbonisierung: 1. Einfluss des Lignins in Lignocellulosen. **Chemie-Ingenieur-Technik**, v. 83, n. 10, p. 1734–1741, 2011.

DONAR, Yusuf Osman; ÇAĞLAR, Ezgi; SINAĞ, Ali. Preparation and characterization of agricultural waste biomass based hydrochars. **Fuel**, v. 183, p. 366–372, 2016.

DONG, Xu *et al.* Mechanisms of adsorption and functionalization of biochar for pesticides: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 272, n. 40, p. 116019, 2024.

DUAN, Chengyu *et al.* Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, n. 130, p. 101339, 2020.

EHIOMOGUE, Precious; AHUCHAOGU, Israel I.; AHANEKU, Isiguzo Edwin. REVIEW OF ADSORPTION ISOTHERMS MODELS. **ACTA TECHNICA CORVINIENSIS**, v. 14, n. 4, 2021.

EKINCI, Selma. Production of hydrochar from corn silk by hydrothermal carbonization technique and its modification for more effective removal of Cr(VI). **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 71, n. 1, p. 84–98, jan. 2024.

ELHASSAN, Mohamed *et al.* Hydrochar from *Shorea* spp.: a dual-purpose approach for sustainable biofuel and efficient methylene blue adsorbent. **Biomass Conversion and Biorefinery**, n. 0123456789, 2024.

EL-SHARKAWY, Mahmoud *et al.* Heavy Metal Pollution in Coastal Environments: Ecological Implications and Management Strategies: A Review. **Sustainability**, v. 17, n. 2, p. 701, 17 jan. 2025.

EMARA, Mahmoud Mohamed *et al.* Electronic and structural perturbations of microporous ZIF-67 nanoparticles and Cr(VI) molecule during adsorptive water decontamination unveiled by experimental and quantum computational investigations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 390, n. PB, p. 123042, 2023.

ERTUGAY, N. *et al.* Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr(VI) using modified wheat residue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 1, p. 256–264, 2010.

ESCALANTE, Jamin *et al.* Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 169, p. 112914, nov. 2022.

ESCOBAR, Otávio Dos Santos *et al.* Utilization of different parts of Moringa oleifera Lam. seeds as biosorbents to remove Acid Blue 9 synthetic dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105553, 1 ago. 2021.

FAKKAEW, K.; KOOTTATEP, T.; POLPRASERT, C. Effects of hydrolysis and carbonization reactions on hydrochar production. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 328–334, 2015.

FALCO, C. *et al.* Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. **Carbon**, v. 62, p. 346–355, 2013.

FANG, June *et al.* Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 15–21, 2018.

FANG, Zhen *et al.* Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3424–3430, 2008.

FARKHAN, Muhammad *et al.* Metal Adsorption in Batik Liquid Waste Using Adsorbents from Duck Eggshell and Durian Skin Waste. v. 3, n. 1, p. 10–16, 2025.

FATIMA, Ghizal; RAZA, Ammar Mehdi; DHOLE, Priya. Heavy Metal Exposure and its Health Implications: A Comprehensive Review. **Indian Journal of Clinical Biochemistry**, 28 abr. 2025.

FERRENTINO, Roberta *et al.* Sewage Sludge Hydrochar: An Option for Removal of Methylene Blue from Wastewater. **Applied sciences**, v. 10, p. 3445, 2020.

FIOL, Núria; VILLAESCUSA, Isabel. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n. 1, p. 79–84, 2009.

FREITAS, Ana E. M. de *et al.* Curauá fiber from plants produced by tissue culture : thermal, mechanical , and morphological characterizations. **Cellulose**, v. 30, n. 5, p. 2841–2858, 2023.

FREITAS, Flávio A. *et al.* Lignocellulose Characterization And Exploitation. *In*: RAHIMPOUR, Mohammad Reza (Org.). **Encyclopedia of Renewable Energy, Sustainability and the Environment (First Edition)**. [S.l.]: Elsevier, 2024. v. 1 p. 565–576.

FREUNDLICH, Herbert. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1907.

FU, Zheng Jun *et al.* Removing miscellaneous heavy metals by all-in-one ion exchange-nanofiltration membrane. **Water Research**, v. 222, n. April, p. 118888, 2022.

FULLER, Richard *et al.* Pollution and health: a progress update. **The Lancet Planetary Health**, v. 6, n. 6, p. e535–e547, 2022.

FUNKE, Axel; ZIEGLER, Felix. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 160–177, 2010.

GALOTTA, Ana Lúcia Queiroz De Assis; BOAVENTURA, Maria Amélia Diamantino. Constituintes químicos da raiz e do talo da folha do açaí (Euterpe precatoria Mart., Arecaceae). **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 610–613, ago. 2005.

GARAI, P. *et al.* Effect of Heavy Metals on Fishes: Toxicity and Bioaccumulation. **Journal of Clinical Toxicology**, v. 11, n. June, p. 1, 2021.

GENLI, Nasrettin *et al.* Preparation and characterization of activated carbon from hydrochar by hydrothermal carbonization of chickpea stem: an application in methylene blue removal by RSM optimization. **International Journal of Phytoremediation**, v. 24, n. 1, p. 88–100, 2022.

GHANIM, Bashir *et al.* Removal of hexavalent chromium (Cr(VI)) from aqueous solution using acid-modified poultry litter-derived hydrochar: adsorption, regeneration and reuse. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 97, n. 1, p. 55–66, 2022.

GHULAM, Salma Taqi; ABUSHAMMALA, Hatem. Challenges and Opportunities in the Management of Electronic Waste and Its Impact on Human Health and Environment. **Sustainability (Switzerland)**, v. 15, n. 3, 2023.

GOHR, Mariam Sh. *et al.* Adsorption of cationic dyes onto chemically modified activated carbon: Kinetics and thermodynamic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 346, p. 118227, 2022.

GONG, Miao *et al.* A review of biomass hydrochar as an adsorbent: Performance, modification, and applications. **Journal of Water Process Engineering**, v. 71, p. 107314, mar. 2025.

GOTTIPATI, Ramakrishna; MISHRA, Susmita. Process optimization of adsorption of Cr(VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1, p. 99–107, 15 maio 2010a.

GOTTIPATI, Ramakrishna; MISHRA, Susmita. Process optimization of adsorption of Cr(VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1, p. 99–107, 15 maio 2010b.

GROVER, Aman *et al.* Magnesium/aluminum layered double hydroxides intercalated with starch for effective adsorptive removal of anionic dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, n. PB, p. 127454, 2022.

GÜLEÇ, Fatih *et al.* Hydrothermal conversion of different lignocellulosic biomass feedstocks – Effect of the process conditions on hydrochar structures. **Fuel**, v. 302, n. May, p. 121166, 2021a.

GÜLEÇ, Fatih *et al.* Hydrothermal conversion of different lignocellulosic biomass feedstocks – Effect of the process conditions on hydrochar structures. **Fuel**, v. 302, p. 121166, out. 2021b.

GUO, Shuqing *et al.* Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties. **Energy Conversion and Management**, v. 123, p. 95–103, 2016.

GUO, Tingyi; NAJAFI, Moslem Lari; ZHANG, Junmei. A systematic review of exposure to toxic elements and neurocognitive development in children. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 291, p. 117792, fev. 2025.

GUPTA, Suresh; BABU, B. V. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2–3, p. 352–365, 2009.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

HAI, Tran Nguyen. Comments on “Effect of Temperature on the Adsorption of Methylene Blue Dye onto Sulfuric Acid-Treated Orange Peel”. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n. 1, p. 134–139, jan. 2017.

HAMAD, N. *et al.* Efficient adsorption of cationic and anionic dyes using hydrochar nanoparticles prepared from orange peel. **Journal of Molecular Liquids**, v. 409, n. March, p. 125349, 2024.

HASANAHA, Mauizatul *et al.* Preparation of Hydrochar from Salacca zalacca Peels by Hydrothermal Carbonization : Study of Adsorption on Congo Red Dyes and Regeneration Ability. **Science and Technology Indonesia**, v. 7, n. 3, p. 2580–4405, 2022.

HASSAN, Mohammad M.; CARR, Christopher M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. **Chemosphere**, v. 209, p. 201–2019, 2018.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, jul. 1999.

HOANG, Le Phuong *et al.* Removal of Cr(VI) from aqueous solution using magnetic modified biochar derived from raw corncob. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 47, p. 18663–18672, 2019.

HOSSINI, Hooshyar *et al.* A comprehensive review on human health effects of chromium: insights on induced toxicity. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 47, p. 70686–70705, 2022.

HUA, Yun *et al.* Microbial aging of hydrochar as a way to increase cadmium ion adsorption capacity: Process and mechanism. **Bioresource Technology**, v. 300, n. December 2019, p. 122708, 2020.

HUANG, Lei *et al.* Research progresses on the application of perovskite in adsorption and photocatalytic removal of water pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 442, n. September 2022, p. 130024, 2023a.

HUANG, Shen Ao *et al.* Trithiocyanurate-functionalized hydrochar for effectively removing methylene blue and Pb (II) cationic pollutants. **Environmental Pollution**, v. 337, n. July, p. 122585, 2023b.

HUGO, Rosa Ormaza *et al.* Production of hydrochar by low-temperature hydrothermal carbonization of residual biomass from cocoa production for mercury adsorption in acidic aqueous solutions. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 10, n. August, 2024.

HUSIEN, Sh *et al.* Review of activated carbon adsorbent material for textile dyes removal: Preparation, and modelling. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 100325, 2022.

IGHALO, Joshua O. *et al.* Biomass Hydrochar: A Critical Review of Process Chemistry, Synthesis Methodology, and Applications. **Sustainability (Switzerland)**, v. 17, n. 4, 2025.

IHADDADEN, Soraya *et al.* Removal of methylene blue (basic dye) by coagulation-flocculation with biomaterials (bentonite and *Opuntia ficus indica*). **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, n. March, p. 102952, 2022.

ISAEVA, Vera I. *et al.* Modern carbon-based materials for adsorptive removal of organic and inorganic pollutants from water and wastewater. **Molecules**, v. 26, n. 21, p. 1–95, 2021.

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

ISLAM, Md Azharul *et al.* Hydrochar-based soil amendments for agriculture: a review of recent progress. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 14, n. 2, 2021.

JAIN, Akshay; BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar; SRINIVASAN, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 789–805, jan. 2016.

JAISHANKAR, Monisha *et al.* Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 7, n. 2, p. 60–72, 2014.

JAN, Saima *et al.* Pollutants in aquatic system: a frontier perspective of emerging threat and strategies to solve the crisis for safe drinking water. **Environmental science and pollution research international**, v. 30, n. 53, p. 113242–113279, 2023.

JIA, Jiandong *et al.* Interaction mechanism between cellulose and hemicellulose during the hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Energy Science and Engineering**, v. 10, n. 7, p. 2076–2087, 2022.

JIANG, Qun *et al.* Enhanced adsorption of Pb(II) onto modified hydrochar by polyethyleneimine or H₃PO₄: An analysis of surface property and interface mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 583, p. 123962, dez. 2019.

JOMOVA, Klaudia *et al.* Heavy metals: toxicity and human health effects. **Archives of Toxicology**, v. 99, n. 1, p. 153–209, jan. 2025.

JUTURU, Rajesh; SELVARAJ, Raja; MURTY, Vytla Ramachandra. Efficient removal of hexavalent chromium from wastewater using a novel magnetic biochar composite adsorbent. **Journal of Water Process Engineering**, v. 66, n. August, p. 105908, 2024.

KAINTH, Shagun; SHARMA, Piyush; PANDEY, O. P. Green sorbents from agricultural wastes: A review of sustainable adsorption materials. **Applied Surface Science Advances**, v. 19, n. September 2023, p. 100562, 2024.

KALLEL, Fatma *et al.* Sorption and desorption characteristics for the removal of a toxic dye, methylene blue from aqueous solution by a low cost agricultural by-product. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 279–288, jul. 2016.

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

KAMMERER, Judith; CARLE, Reinhold; KAMMERER, Dietmar R. Adsorption and ion exchange: Basic principles and their application in food processing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 1, p. 22–42, 2011.

KANG, Shimin *et al.* Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-xylose, and wood meal. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 26, p. 9023–9031, 2012.

KANG, Zhichao *et al.* Acid-modified hydrochar for higher biodegradation rate of atrazine in various conditions by *Paenarthrobacter* sp. KN0901: Higher cell viability and bacterial number. **Journal of Hazardous Materials**, v. 478, n. 4888, p. 135451, 2024.

KATHERESAN, Vanitha; KANSEDO, Jibrail; LAU, Sie Yon. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. May, p. 4676–4697, 2018.

KATSAS, Konstantinos *et al.* The Impact of Exposure to Hexavalent Chromium on the Incidence and Mortality of Oral and Gastrointestinal Cancers and Benign Diseases: A Systematic Review of Observational Studies, Reviews and Meta-Analyses. **Environments - MDPI**, v. 11, n. 1, 2024.

KHALIL, Usman *et al.* Adsorption-reduction performance of tea waste and rice husk biochars for Cr(VI) elimination from wastewater. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 24, n. 11, p. 799–810, 2020.

KHAN, Idrees *et al.* Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 14, p. 242, 2022.

KHANZADA, Aisha Khan *et al.* Hydrochar as a bio-based adsorbent for heavy metals removal: A review of production processes, adsorption mechanisms, kinetic models, regeneration and reusability. **Science of the Total Environment**, v. 945, n. April, 2024.

KIM, Hyeok Jin *et al.* Adsorption of charged synthetic organic dyes by pine nut husk biochars modified with hydroxyapatite: Adsorption mechanisms and reusability. **Desalination and Water Treatment**, v. 321, 1 jan. 2025.

KO, Young Gun. Hybrid method integrating adsorption and chemical precipitation of heavy metal ions on polymeric fiber surfaces for highly efficient water purification. **Chemosphere**, v. 363, n. April, p. 142909, 2024.

KOHZADI, Shadi *et al.* Effect of Hydrochar Modification on the Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution: An Experimental Study Followed by Intelligent Modeling. **Water (Switzerland)**, v. 15, n. 18, 2023.

KOUDA, Iman *et al.* Enhanced cationic dyes adsorption: Experimental and theoretical insights into Moroccan clays vs. commercial montmorillonite. **Surfaces and Interfaces**, v. 59, n. March 2024, p. 105946, 2025.

KOUSAR, Sobia *et al.* Hydrothermal carbonization of fruit peels of varied origin forms hydrochar of distinct capability for adsorption of methylene blue. **Journal of Water Process Engineering**, v. 65, n. April, p. 105799, 2024.

KUMMERER, Klaus. Pharmaceuticals in the Environment. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 35, p. 57–75, 2010.

LAN, Dawei *et al.* Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives. **Chemosphere**, v. 293, n. December 2021, p. 133464, 2022.

LAN, Ying *et al.* The selective adsorption mechanism of heteroatom-doped carbon nanotubes for heavy metals in wastewater. A DFT study. **Diamond and Related Materials**, v. 152, n. December 2024, 2025.

LAN, Yuanwang *et al.* Cornstalk hydrochar produced by phosphoric acid-assisted hydrothermal carbonization for effective adsorption and photodegradation of norfloxacin. **Separation and Purification Technology**, v. 330, n. PC, p. 125543, 2024.

LANGMUIR, Irving. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part II.-Liquids. **Journal of the Franklin Institute**, v. 184, n. 5, p. 721, 1917.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of glasses on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LESTARI, Dwi Indah; YULIANSYAH, Ahmad Tawfiequrrahman; BUDIMAN, Arief. Adsorption studies of KOH-modified hydrochar derived from sugarcane bagasse for dye removal : Kinetic , isotherm , and thermodynamic study. **Communications in Science and Technology**, v. 7, n. 1, p. 15–22, 2022.

LEVIN, Ricardo L. *et al.* Methylene Blue Reduces Mortality and Morbidity in Vasoplegic Patients After Cardiac Surgery. p. 10–13, 2004.

LI, De-Chang; JIANG, Hong. The thermochemical conversion of non-lignocellulosic biomass to form biochar: A review on characterizations and mechanism elucidation. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 57–68, dez. 2017.

LI, Feiyue *et al.* Removal of aqueous Cr(VI) by Zn- and Al-modified hydrochar. **Chemosphere**, v. 260, p. 127610, 1 dez. 2020.

LI, Haihua *et al.* The characteristics of adsorption Cr(VI) by iron-modified and iron-doped phosphorus-based biochar biochar. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 17, n. 1, 2024a.

LI, Hao Zhe *et al.* Preparation of hydrochar with high adsorption performance for methylene blue by co-hydrothermal carbonization of polyvinyl chloride and bamboo. **Bioresource Technology**, v. 337, n. June, p. 125442, 2021a.

LI, Lei; QUINLIVAN, Patricia A.; KNAPPE, Detlef R. U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of MTBE from natural water. **ACS Division of Environmental Chemistry, Preprints**, v. 41, n. 2, p. 448–453, 2002.

LI, Shuhui *et al.* Toxic Effects of Methylene Blue on the Growth, Reproduction and Physiology of *Daphnia magna*. **Toxics**, v. 11, n. 7, 2023.

LI, Xin *et al.* Production of hydrochar from biomass waste as economical adsorbents for methylene blue—insight of occurring adsorption phenomena. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 16, p. 19723–19737, 2024b.

LI, Yin *et al.* Hydrochars from bamboo sawdust through acid assisted and two-stage hydrothermal carbonization for removal of two organics from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 261, p. 257–264, ago. 2018.

LI, Yin *et al.* Rice husk hydrochars from metal chloride-assisted hydrothermal carbonization as biosorbents of organics from aqueous solution. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 8, n. 1, 2021b.

LI, Zhongye *et al.* Research advances on the consolidated bioprocessing of lignocellulosic biomass. **Engineering Microbiology**, v. 4, n. 2, p. 100139, jun. 2024c.

LIANG, Longwu; WANG, Zhenbo; LI, Jiabin. The effect of urbanization on environmental pollution in rapidly developing urban agglomerations. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117649, 2019.

LIBRA, T Judy A. *et al.* Hydrothermal carbonization of biomass residuals a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2(1), p. 71–106, 2011.

LIMA, Daniel Pandilha de *et al.* Contaminação por metais pesados em peixes e água da bacia do rio Cassiporé, Estado do Amapá, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 45, n. 4, p. 405–414, 2015.

LIU, Bo *et al.* Removal of Chromium Species by Adsorption : Fundamental. **Molecules**, v. 28, p. 639, 2023.

LIU, Fangyan; YU, Ruidong; GUO, Minghui. Hydrothermal carbonization of forestry residues: influence of reaction temperature on holocellulose-derived hydrochar properties. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 3, p. 1736–1746, fev. 2017.

LIU, Na *et al.* Removal mechanisms of aqueous Cr(VI) using apple wood biochar: a spectroscopic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, n. October 2019, p. 121371, 2020.

LIU, Nengqian *et al.* Non-phytoremediation and phytoremediation technologies of integrated remediation for water and soil heavy metal pollution: A comprehensive review. **Science of the Total Environment**, v. 948, n. April, p. 174237, 2024.

LIU, Yi; ZHENG, Yian; WANG, Aiqin. Response Surface Methodology for Optimizing Adsorption Process Parameters for Methylene Blue Removal by a Hydrogel Composite. n. 1, p. 913–922, 2011.

LOBO, Wyvirlany V. *et al.* Eco-friendly adsorption of methylene blue and Remazol brilliant blue R from effluents using chemically modified açai seeds. **Surfaces and Interfaces**, v. 72, p. 106970, set. 2025.

LOBO, Wyvirlany Valente. Aplicação de resíduos da produção de polpa do açaí (Euterpe Oleracea Mart.) como bioadsorvente no tratamento de efluentes sintéticos. Dissertação de Mestrado: Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2023.

LOBO, Wyvirlany Valente *et al.* Application of chemically modified waste tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seeds in the biosorption of methylene blue: kinetic and thermodynamic parameters. **Environmental Science and Pollution Research**, 2024.

LUO, Xi-Ping *et al.* Adsorption of methylene blue and malachite green from aqueous solution by sulfonic acid group modified MIL-101. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 237, p. 268–274, jan. 2017.

LUU, Thi Thuy *et al.* Pb(II) adsorption mechanism and capability from aqueous solution using red mud modified by chitosan. **Chemosphere**, v. 287, n. P3, p. 132279, 2022.

MA, Lifang *et al.* Absorbent polymer gels: A review on fundamental mechanisms, preparation strategies, and applications. **European Polymer Journal**, v. 228, n. February, p. 113795, 2025.

MAGRIOTIS, Zuy M. *et al.* Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 2199–2210, 2014.

MAINALI, Kalidas *et al.* Thermal decomposition kinetics of dairy manure hydrochars. **Journal of the Energy Institute**, v. 120, p. 102088, jun. 2025.

MAJD, Mozaffari Mahdiah *et al.* Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of the Total Environment**, v. 812, 2022.

MALIK, D. S. *et al.* A review on impact of water pollution on freshwater fish species and their aquatic environment. **Advances in Environmental Pollution Management: Wastewater Impacts and Treatment Technologies**, v. 1, p. 10–28, 2020.

MALOOL, Mohamad Ebrahim; MORAVEJI, Mostafa Keshavarz. A comprehensive synergistic study of process parameters on co-hydrothermal carbonization of digested sewage sludge and sugarcane bagasse: hydrochar yield, lead adsorption capacity, and physicochemical properties. **Journal of Water Process Engineering**, v. 69, n. November 2024, p. 106692, 2025.

MANISALIDIS, Ioannis *et al.* Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. **Frontiers in Public Health**, v. 8, n. February, p. 1–13, 2020.

MANISCALCO, Manfredi Picciotto; VOLPE, Maurizio; MESSINEO, Antonio. Hydrothermal carbonization as a valuable tool for energy and environmental applications: A review. **Energies**, v. 13, n. 15, 2020.

MASHKOOR, Fouzia; NASAR, Abu. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the

removal of methylene blue dye. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 500, n. January, p. 166408, 2020.

MASOUMI, Shima *et al.* Hydrochar: A review on its production technologies and applications. **Catalysts**, v. 11, n. 8, 2021.

MAU, Vivian; GROSS, Amit. Energy conversion and gas emissions from production and combustion of poultry-litter-derived hydrochar and biochar. **Applied Energy**, v. 213, p. 510–519, mar. 2018.

MECHNOU, Issam *et al.* Classical and advanced isotherms to model the adsorption of drugs, dyes and metals on activated carbonaceous materials: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 22, n. 5, p. 2375–2404, out. 2024.

MEI, Yichuan; ZHUANG, Shuting; WANG, Jianlong. Adsorption of heavy metals by biochar in aqueous solution: A review. **Science of the Total Environment**, v. 968, n. January, p. 178898, 2025.

MELO, Priscilla Siqueira *et al.* Açaí seeds: An unexplored agro-industrial residue as a potential source of lipids, fibers, and antioxidant phenolic compounds. **Industrial Crops and Products**, v. 161, p. 113204, mar. 2021.

MESQUITA JÚNIOR, Jarbas Soares de *et al.* Celulose (*Mangifera indica*) modificada por melamina-sílica aplicada no tratamento de efluentes com precipitação quimicamente assistida. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 6, p. e3710615331, maio 2021.

MIRANDA, Lidiane De Vilhena Amanajás *et al.* Descarte e destino final de caroços de açaí na Amazônia Oriental - Brasil. **Ambiente & Sociedade**, v. 25, p. e01382, 2022.

MIRANDA, Thaynara Guimarães *et al.* Toxic effects of Cr , Cu , Se , Cd , Hg and Pb ions on the environment and human health : a review Efeitos tóxicos dos íons Cr , Cu , Se , Cd , Hg e Pb ao ambiente e à saúde humana : uma revisão. **Concilium**, v. 23, 2023.

MOORTHY, Abarna Krishna *et al.* Acute toxicity of textile dye Methylene blue on growth and metabolism of selected freshwater microalgae. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 82, n. November 2020, p. 103552, 2021.

MORAIS, João Paulo Saraiva; ROSA, Morsyleide de Freitas; MARCONCINI, José Manoel. **Procedimentos para Análise Lignocelulósica**. Embrapa, Campina Grande - PB. p. 54.

MOYO, Malvin; PAKADE, Vusumzi Emmanuel; MODISE, Sekomeng Johannes. Biosorption of lead(II) by chemically modified *Mangifera indica* seed shells: Adsorbent preparation, characterization and performance assessment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, n. Ii, p. 40–51, 2017.

MURTHY, K. T. P. *et al.* Magnetic modification of coffee husk hydrochar for adsorptive removal of methylene blue: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 2, p. 205–212, 2020.

MUSAH, Monday *et al.* Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review. **Caliphate Journal of Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 20–26, 2022.

MUTABAZI, Emmanuel *et al.* Cr(VI) adsorption on activated carbon, sludge derived biochar, and peanut shells derived biochar: Performance, mechanisms during the reuse process and site energy distribution analysis. **Journal of Water Process Engineering**, v. 57, n. 135, p. 104679, 2024.

NAGGAR, Yahya Al; KHALIL, Mohamed S.; GHORAB, Mohamed A. Environmental Pollution by Heavy Metals in the Aquatic Ecosystems of Egypt. **Open Access Journal of Toxicology**, v. 3, n. 1, 2018.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NAVAS-CÁRDENAS, Carlos *et al.* The Role of Oxygenated Functional Groups on Cadmium Removal using Pyrochar and Hydrochar Derived from Guadua angustifolia Residues. **Water (Switzerland)**, v. 15, n. 3, 2023.

NETO, Domingos F. M. *et al.* Proteomic changes associated with the development of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) seeds. **Proteomics**, v. 23, n. 1, p. 2200251, jan. 2023.

NGUYEN, Lan Huong *et al.* Paper waste sludge-derived hydrochar modified by iron (III) chloride for enhancement of ammonium adsorption: An adsorption mechanism study. **Environmental Technology and Innovation**, v. 21, p. 101223, 2021.

NUR-E-ALAM, Md *et al.* An overview of chromium removal techniques from tannery effluent. **Applied Water Science**, v. 10, n. 9, p. 1–22, 2020.

NZEDIEGWU, Christopher; NAETH, M. Anne; CHANG, Scott X. Carbonization temperature and feedstock type interactively affect chemical, fuel, and surface properties of hydrochars. **Bioresource Technology**, v. 330, p. 124976, 1 jun. 2021.

OFOMAJA, Augustine E. Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose. **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, n. 1, p. 8–18, 2008.

OLADOYE, Peter Olusakin *et al.* Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**, v. 16, n. September, p. 100678, 2022.

OLIVEIRA, Johnatt Allan Rocha de *et al.* Evaluation of the technological potential of four wastes from Amazon fruit industry in glucose and ethanol production. **Journal of Food Process Engineering**, v. 44, n. 2, p. 1–11, 2021.

OLIVEIRA, Felipe Hörlle; HELFER, Ana Luiza; AMICO, Sandro Campos. Mechanical Behavior of Unidirectional Curaua Fiber and Glass Fiber Composites. **Macromolecular Symposia**, v. 319, n. 1, p. 83–92, set. 2012.

OLIVER-TOMAS, Borja *et al.* Evaluation of hydrothermal carbonization in urban mining for the recovery of phosphorus from the organic fraction of municipal solid waste. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 147, n. April, p. 111–118, 2019.

OUMABADY, Sadish *et al.* Kinetic and isotherm insights of Diclofenac removal by sludge derived hydrochar. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1–13, 2022.

PAN, Xiaohong *et al.* The adsorption features between insecticidal crystal protein and nano-Mg(OH)₂. **Royal Society Open Science**, v. 4, n. 12, 2017.

PANDEY, Deepshikha *et al.* Valorization of waste pine needle biomass into biosorbents for the removal of methylene blue dye from water: Kinetics, equilibrium and thermodynamics study. **Environmental Technology & Innovation**, v. 25, p. 102200, fev. 2022.

PATHIRANA, Chaamila *et al.* Quantifying the influence of surface physico-chemical properties of biosorbents on heavy metal adsorption. **Chemosphere**, v. 234, p. 488–495, nov. 2019.

PEREIRA, Paulo Henrique Fernandes *et al.* Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 9–22, fev. 2015.

PETROVIĆ, Jelena T. *et al.* Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb²⁺ from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 292–300, 2016.

PIBOONUDOMKARN, Siridet *et al.* Co-hydrothermally carbonized sewage sludge and lignocellulosic biomass: An efficiently renewable solid fuel. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 12, p. 105315, 2023.

PONCE, Julia *et al.* Alkali pretreated sugarcane bagasse, rice husk and corn husk wastes as lignocellulosic biosorbents for dyes. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 2, p. 100061, dez. 2021.

POUR, Sina Esfandir; MAMAGHANI, Alireza Haghghat; HASHISHO, Zaher. Modeling of adsorption process on monolith adsorbents: A mini-review. **Separation and Purification Technology**, v. 354, n. P2, p. 128846, 2025.

QIAN, Wei Cong *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 157, p. 300–306, 15 ago. 2018.

QUEIROZ, Leandro S. *et al.* Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. **Journal of Environmental Management**, v. 270, n. June, p. 110868, 2020.

RAIHAN, Asif *et al.* Dynamic impacts of energy use, agricultural land expansion, and deforestation on CO₂ emissions in Malaysia. **Environmental and Ecological Statistics**, v. 29, n. 3, p. 477–507, 2022.

RAJAPAKSHA, Anushka Upamali *et al.* A systematic review on adsorptive removal of hexavalent chromium from aqueous solutions: Recent advances. **Science of the Total Environment**, v. 809, p. 152055, 2022.

RAJENDRAN, Saravanan *et al.* A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review. **Chemosphere**, v. 303, n. May, p. 135146, 2022.

RAMIREZ, Rolando *et al.* Adsorptive properties of highly porous activated carbon from açai (Euterpe oleracea) towards the toxic herbicide atrazine. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 109966, jun. 2023.

RÁPÓ, Eszter; TONK, Szende. Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: A review of results from the last five years (2017–2021). **Molecules**, v. 26, n. 17, p. 5419, 2021.

RAZZAK, Shaikh A. *et al.* A comprehensive review on conventional and biological-driven heavy metals removal from industrial wastewater. **Environmental Advances**, v. 7, n. January, p. 100168, 2022.

REHMAN, Huzaiifa *et al.* Potential of easily available low-cost raw cotton for the elimination of methylene blue dye from polluted water. **Desalination and Water Treatment**, v. 318, n. March, p. 100319, 2024.

RIBEIRO, Loriane Aparecida de Sousa *et al.* Preparation, characterization, and application of low-cost açai seed-based activated carbon for phenol adsorption. **International Journal of Environmental Research**, v. 12, n. 6, p. 755–764, 2018.

RIND, Imran Khan *et al.* Magnetic nanoparticles loaded hydrochar for effective Cr(VI) removal from water: Batch and column studies. **Materials Chemistry and Physics**, v. 318, n. August 2023, p. 129077, 2024.

ROHMAN, Gus Ali Nur *et al.* High-performance biochar from *Chlorella pyrenoidosa* algal biomass for heavy metals removal in wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 341, n. February, p. 126870, 2024.

SAAD, Aziza A. A.; EL-SIKAILY, A.; KASSEM, Hany. Essential, non-essential metals and human health. **Pollution Status, Environmental Protection, and Renewable Energy production in Marine Systems**, n. January 2016, p. 87–135, 2016.

SABER, Mohammad; TAKAHASHI, Fumitake; YOSHIKAWA, Kunio. Characterization and application of microalgae hydrochar as a low-cost adsorbent for Cu (II) ion removal from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 32721–32734, 2018.

SAEED, Muhammad *et al.* Photocatalysis: an effective tool for photodegradation of dyes—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 1, p. 293–311, 2022.

SAHA, Nepu *et al.* Cationic Dye Adsorption on Hydrochars of Winery and Citrus Juice Industries Residues : Performance ,. **Energies**, v. 13, p. 4686, 2020.

SAHA, Nepu; SABA, Akbar; REZA, M. Toufiq. Effect of hydrothermal carbonization temperature on pH, dissociation constants, and acidic functional groups on hydrochar from cellulose and wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 137, n. July, p. 138–145, 2019.

SAHU, Abhispa; POLER, Jordan C. Removal and degradation of dyes from textile industry wastewater: Benchmarking recent advancements, toxicity assessment and cost analysis of treatment processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 5, p. 113754, 2024.

SAINI, Ravi *et al.* Adsorption potential of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of waste biomass towards the removal of methylene blue dye from wastewater. **Biomass Conversion and Biorefinery**, n. 0123456789, 2024.

SALEH, Mohammed *et al.* Green production of hydrochar nut group from waste materials in subcritical water medium and investigation of their adsorption performance for crystal violet. **Water Environment Research**, v. 93, n. 12, p. 3075–3089, 2021.

SALIH, Ali Mohammed. Characterization of natural zeolite and evaluation of its adsorption capacity. v. 2, n. 4, p. 31–47, 2025.

SAMAKSAMAN, Ukrit *et al.* Solid fuel production from macadamia nut shell: effect of hydrothermal carbonization conditions on fuel characteristics. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 3, p. 2225–2232, 2023.

SAMPAIO, Caroline De G. *et al.* Characterization and Use of Noni (*Morinda citrifolia* L.) Seeds for the Removal of Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solutions. **International Journal of Civil & Environmental Engineering IJCEE-IJENS**, v. 15, n. 21, p. 155102–4848, 2015.

SANTOS, Railane Inácio Lira Dos *et al.* Removal of Cr (VI) from synthetic effluents using hydrochar from waste açai (*Euterpe precatoria* Mart.) seeds as a low-cost biosorbent. **Acta Amazonica**, v. 55, p. e55mt24314, 2025.

SANTOS, Ronald K. S. *et al.* Removal of chloroquine from the aqueous solution by adsorption onto açai-based biochars: Kinetics, thermodynamics, and phytotoxicity. **Journal of Molecular Liquids**, v. 383, p. 122162, ago. 2023.

SANTOS, Vanuza O. *et al.* Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, n. August, p. 100553, 2020.

SARASWATHI, M.; MAKESWARI, P. Photo catalytic degradation of methylene blue and methyl orange from aqueous solution using solar light onto chitosan bi - metal oxide composite. **SN Applied Sciences**, v. 2, p. 336, 2020.

SATO, Michel Keisuke *et al.* Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. **Waste Management**, v. 96, p. 158–167, ago. 2019.

SATYAM, Satyam; PATRA, Sanjukta. Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review. **Heliyon**, v. 10, n. 9, p. e29573, 2024.

SEN, Tushar Kanti. Agricultural Solid Wastes Based Adsorbent Materials in the Remediation of Heavy Metal Ions from Water and Wastewater by Adsorption: A Review. **Molecules**, v. 28, n. 14, 2023.

SENGUTTUVAN, S. *et al.* Polypyrrole / zeolite composite – A nanoadsorbent for reactive dyes removal from synthetic solution. **Chemosphere**, v. 287, n. P2, p. 132164, 2022.

SENTHIL, Rethinam. Hydrothermal carbonization materials of leather and paper mill sludge for solid biofuel applications. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 186, n. January, p. 106976, 2025.

SHAFEEYAN, Mohammad Saleh *et al.* A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 2, p. 143–151, 2010.

SHAGHALEH, Hiba *et al.* Soil flushing coupled with aminated-nanocellulose/MOF hydrogel nanocomposites adsorbents: A novel sustainable remediation strategy for Cr(VI)-contaminated agricultural soils. **Separation and Purification Technology**, v. 353, n. PB, p. 128440, 2025.

SHAKOOR, Sadia; NASAR, Abu. Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 66, p. 154–163, 2016.

SHANKER, Arun K. *et al.* Chromium toxicity in plants. **Environment International**, v. 31, n. 5, p. 739–753, 2005.

SHARMA, Hari Bhakta; SARMAH, Ajit K.; DUBEY, Brajesh. Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, n. February, p. 109761, 2020.

SHARMA, M. *et al.* Exploring the impact of heavy metals toxicity in the aquatic ecosystem. **International Journal of Energy and Water Resources**, v. 9, n. 1, p. 267–280, mar. 2025.

SHEN, Ruixia *et al.* The hydrochar activation and biocrude upgrading from hydrothermal treatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 342, n. July, p. 125914, 2021.

SHI, Yan *et al.* Effect of Different Hydrothermal Parameters on Calorific Value and Pyrolysis Characteristics of Hydrochar of Kitchen Waste. **Energies**, v. 16, n. 8, 2023.

SILVEIRA, Pedro Henrique Poubel Mendonça et al. Amazon Natural Fibers for Application in Engineering Composites and Sustainable Actions: A Review. *Eng.*, v. 5, n. 1, p. 133–179, 12 jan. 2024.

SILVA, Andreza Miranda Barata *et al.* Removal of rhodamine 6G from synthetic effluents using *Clitoria fairchildiana* pods as low-cost biosorbent. ***Environmental Science and Pollution Research***, v. 27, n. 3, p. 2868–2880, jan. 2020.

SINGH, N. B. *et al.* Water purification by using Adsorbents: A Review. ***Environmental Technology and Innovation***, v. 11, p. 187–240, 2018.

SINGH, Pragya *et al.* Methylene Blue Dye Removal from Water by Neem Leaf (*Azadirachta indica*) Adsorbent. ***Macromolecular Symposia***, v. 407, n. 1, p. 1–12, 2023.

SIPS, Robert. On the Structure of a Catalyst Surface. ***The Journal of Chemical Physics***, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1 maio 1948.

SOLANKI, Abhishek; AHAMAD, Zeeshan; GUPTA, Vikal. Upcycling waste biomass: Alkali-modified watermelon rind as a lignocellulosic bioadsorbent for copper ion removal. ***Industrial Crops and Products***, v. 224, n. October 2024, p. 120340, 2025.

SOLARTE-TORO, Juan Camilo; ARIEL, Carlos; ALZATE, Cardona. Bioresource Technology Biorefineries as the base for accomplishing the sustainable development goals (SDGs) and the transition to bioeconomy: Technical aspects, challenges and perspectives. ***Bioresource Technology***, v. 340, n. May, p. 125626, 2021.

SOLIH, Fathimath Afrah *et al.* Optimization-driven modelling of hydrochar derived from fruit waste for adsorption performance evaluation using response surface methodology and machine learning. ***Journal of Industrial and Engineering Chemistry***, v. 141, n. April 2024, p. 328–339, 2024.

SOMASHEKARA, Divyashree; MULKY, Lavanya. Sequestration of Contaminants from Wastewater: A Review of Adsorption Processes. ***ChemBioEng Reviews***, v. 10, n. 4, p. 491–509, 2023.

SOTOMAYOR, Francisco J.; CYCHOSZ, Katie A.; THOMMES, Matthias. Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. v. 3, n. 2, p. 34–50, 2018.

SOUALILI, Atika *et al.* Wild reed waste as a biosorbent for toxicity lowering of selected pollutants: Isotherms, kinetic and thermodynamic studies. ***Desalination and Water Treatment***, v. 318, p. 100348, abr. 2024.

SPINACÉ, Márcia A. S. *et al.* Poliolefinas Reforçadas com Fibras Vegetais Curtas: Sisal vs. Curauá. ***Polímeros***, v. 21, n. 3, p. 168–174, 2011.

SRIVASTAVA, Rajesh K. *et al.* Biofuels, biodiesel and biohydrogen production using bioprocesses. A review. ***Environmental Chemistry Letters***, v. 18, n. 4, p. 1049–1072, 2020.

SUPEE, Aiman Hakim; ZAINI, Muhammad Abbas Ahmad. Phosphoric acid - activated bamboo hydrochar for methylene blue adsorption : isotherm and kinetic studies. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2022a.

SURUČIĆ, Ljiljana *et al.* Speciation of Hexavalent Chromium in Aqueous Solutions Using a Magnetic Silica-Coated Amino-Modified Glycidyl Methacrylate Polymer Nanocomposite. **Materials**, v. 16, n. 6, 2023.

SUTEU, Daniela; MALUTAN, Teodor; BILBA, Doina. Removal of reactive dye Brilliant Red HE-3B from aqueous solutions by industrial lignin: Equilibrium and kinetics modeling. **Desalination**, v. 255, n. 1–3, p. 84–90, maio 2010.

TABASSUM, Mumtahina *et al.* NaOH-Activated Betel Nut Husk Hydrochar for Efficient Adsorption of Methylene Blue Dye. **Water Air Soil Pollut (2020)**, v. 231, n. 8, p. 231–398, ago. 2020.

TAHER, T. *et al.* Low-temperature hydrothermal carbonization of activated carbon microsphere derived from microcrystalline cellulose as carbon dioxide (CO₂) adsorbent. **Materials Today Sustainability**, v. 23, p. 100464, 2023.

TAN, Chen *et al.* Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 134, p. 286–293, 2015.

KIMBROUGH, David Eugene *et al.* A Critical Assessment of Chromium in the Environment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 1, p. 1–46, 2010.

TENG, Yi *et al.* Utilization of phosphoric acid-modified biochar to reduce vanadium leaching potential and bioavailability in soil. **Environmental Pollution**, v. 344, n. October 2023, p. 123360, 2024.

TEMKIN, M. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, **Acta Physiochim.** V. 12 327–356, 1940.

TEOH, Rui Hong *et al.* A review on hydrothermal treatments for solid, liquid and gaseous fuel production from biomass. **Energy Nexus**, v. 14, n. April, p. 100301, 2024.

TKACZYK, Angelika; MITROWSKA, Kamila; POSYNIAK, Andrzej. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 137222, 2020.

TOWNSEND, Claudio Ramalho *et al.* Características químico-bromatológica do caroço de açaí. In: **Comunicado Técnico**. CT193. ed. Rondônia: Embrapa, v. 193 p. 1–5.

TRAN, T. Hien *et al.* A sustainable, low-cost carbonaceous hydrochar adsorbent for methylene blue adsorption derived from corncobs. **Environmental Research**, v. 212, n. PB, p. 113178, 2022.

TRUONG, Thi Thao *et al.* Synthesis of novel hydrochar from lemongrass distillation waste and its application in individual and simultaneous adsorption of a mixture of heavy metal ions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 71, n. February, p. 107402, 2025.

TU, Wenwen *et al.* A novel activation-hydrochar via hydrothermal carbonization and KOH activation of sewage sludge and coconut shell for biomass wastes: Preparation, characterization and adsorption properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 593, p. 390–407, 2021.

TUDI, Muyesaier *et al.* Agriculture Development, Pesticide Application and Its Impact on the Environment. **Environmental Research and public health**, v. 18, n. 1112, p. 1–23, 2021.

UBANDO, Aristotle T.; FELIX, Charles B.; CHEN, Wei Hsin. Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. **Bioresource Technology**, v. 299, n. November 2019, 2020.

UKAOGO, Prince O.; EWUZIE, Ugochukwu; ONWUKA, Chibuzo V. Environmental pollution: causes, effects, and the remedies. **Microorganisms for Sustainable Environment and Health**, p. 419–429, 1 jan. 2020.

USMANI, Zeba *et al.* Lignocellulosic biorefineries: The current state of challenges and strategies for efficient commercialization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 148, n. May, p. 111258, 2021.

UZUN, Zeynep Yildiz. Investigation of fuel properties of hydrochars obtained from pomegranate peel: characterization and combustion kinetic. **Biomass Conversion and Biorefinery**, n. 0123456789, 2023.

VIEIRA, Wedja Timóteo *et al.* Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review. v. 18, p. 1113–1143, 2020.

WANG, Bing; ZHAO, Cuiyu; GUO, Congxiu. Effect of modifiers on Cr (VI) adsorption performance of activated modified-hydrochars. **Desalination and Water Treatment**, v. 320, p. 100900, out. 2024.

WANG, Caiwei *et al.* Hydrothermal treatment of lignocellulosic biomass towards low-carbon development: Production of high-value-added bioproducts. **EnergyChem**, v. 6, n. 6, p. 100133, 2024a.

WANG, Jianlong; CHEN, Can. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 195–226, mar. 2009.

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, n. November 2019, p. 122156, 2020.

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 21, p. 1837–1865, 2023.

WANG, Junxia Jiangtao *et al.* Comparison of cadmium adsorption by hydrochar and pyrochar derived from Napier grass. **Chemosphere**, v. 308, n. P3, p. 136389, 2022.

WANG, Ruikun *et al.* Effect of process wastewater recycling on the chemical evolution and formation mechanism of hydrochar from herbaceous biomass during hydrothermal carbonization. **Journal of Cleaner Production**, v. 277, p. 123281, 2020.

WANG, Tengfei *et al.* A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 223–247, jul. 2018a.

WANG, Tengfei *et al.* Evaluation of the clean characteristics and combustion behavior of hydrochar derived from food waste towards solid biofuel production. **Bioresource Technology**, v. 266, p. 275–283, 1 out. 2018b.

WANG, Xiaoxia *et al.* Enhanced adsorption of dye wastewater by low-temperature combined NaOH/urea pretreated hydrochar: Fabrication, performance, and mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 22, p. 32800–32812, 2024b.

WANG, Zirui *et al.* Interactions between Cr(VI) and the hydrochar: The electron transfer routes, adsorption mechanisms, and the accelerating effects of wood vinegar. **Science of the Total Environment**, v. 863, n. September 2022, p. 160957, 2023.

WATO, Tamirat; AMARE, Mekides. The Agricultural Water Pollution and Its Minimization Strategies – A Review. **Journal of Resources Development and Management**, v. 64, n. May, 2020.

WIBOWO, Yudha Gusti *et al.* Recent advances in the adsorptive removal of heavy metals from acid mine drainage by conventional and novel materials: A review. **Bioresource Technology Reports**, v. 25, n. February, p. 101797, 2024.

WIEDNER, Katja *et al.* Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization - What makes the difference, temperature or feedstock? **Organic Geochemistry**, v. 54, p. 91–100, 2013.

WISE, John P. *et al.* Current understanding of hexavalent chromium [Cr(VI)] neurotoxicity and new perspectives. **Environment International**, v. 158, n. March 2021, p. 106877, 2022.

WORCH, Eckhard. **Adsorption Technology in Water Treatment**. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2012.

WU, Z. *et al.* Efficient adsorption and reduction of Cr(VI) in water using one-step H₃PO₄-assisted prepared *Leersia hexandra* Swartz hydrochar. **Materials Today Sustainability**, v. 21, 2023.

XIA, Shaopan *et al.* A critical review on bioremediation technologies for Cr(VI)-contaminated soils and wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 12, p. 1027–1078, 2019.

XU, Siyu *et al.* Effect of biomass type and pyrolysis temperature on nitrogen in biochar, and the comparison with hydrochar. **Fuel**, v. 291, n. January, p. 120128, 2021.

XUE, Yixian *et al.* Co-hydrothermal carbonization of pretreatment lignocellulose biomass and polyvinyl chloride for clean solid fuel production: Hydrochar properties and its formation mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 106975, 2022.

YANG, Haiping *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YANG, Qian *et al.* Positively charged PVC ultrafiltration membrane via micellar enhanced ultrafiltration for removing trace heavy metal cations. **Journal of Water Process Engineering**, v. 46, n. December 2021, p. 102552, 2022.

YANG, Yongli; CANNON, Fred S. Biomass activated carbon derived from pine sawdust with steam bursting pretreatment; perfluorooctanoic acid and methylene blue adsorption. **Bioresource Technology**, v. 344, n. PA, p. 126161, 2022.

YAO, Xinxin *et al.* Magnetic activated biochar nanocomposites derived from wakame and its application in methylene blue adsorption. **Bioresource Technology**, v. 302, p. 122842, abr. 2020.

YEN, Hong Wei *et al.* Microalgae-based biorefinery - From biofuels to natural products. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 166–174, 2013.

YETGIN, Senem; AMLANI, Marilyn. Agricultural low-cost waste adsorption of methylene blue and modelling linear isotherm method versus nonlinear prediction. **Clean Technologies and Environmental Policy**, n. 0123456789, 2024.

YI, Yuyang *et al.* Simultaneous Recovery of NH₃-N and Removal of Heavy Metals from Manganese Residue Leachate Using an Electrodialysis System. **ACS ES and T Water**, v. 3, n. 3, p. 793–803, 2023.

YOUN, Hee Sun *et al.* Enhancing the characteristics of hydrochar via hydrothermal carbonization of Korean native kenaf: The effect of ethanol solvent concentration as co-solvent and reaction temperature. **Fuel**, v. 331, n. P1, p. 125738, 2023.

YU, Jianan *et al.* Efficient removal of several estrogens in water by Fe-hydrochar composite and related interactive effect mechanism of H₂O₂ and iron with persistent free radicals from hydrochar of pinewood. **Science of the Total Environment**, v. 658, p. 1013–1022, 2019.

YU, Kun *et al.* Effect of oxygen-containing functional group contents on sorption of lead ions by acrylate-functionalized hydrochar. **Environmental Pollution**, v. 349, n. April, p. 123921, 2024.

YU, Shijie *et al.* From biomass to hydrochar: Evolution on elemental composition, morphology, and chemical structure. **Journal of the Energy Institute**, v. 101, n. January, p. 194–200, 2022.

ZEIN, Rahmiana *et al.* Enhancing sorption capacity of methylene blue dye using solid waste of lemongrass biosorbent by modification method. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 104480, fev. 2023.

ZHANG, Jin-hong; LIN, Qi-mei; ZHAO, Xiao-rong. The hydrochar characters of municipal sewage sludge under different hydrothermal temperatures and durations. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 13, n. 3, p. 471–482, 2014.

ZHANG, Qingfa *et al.* Zein composite film with excellent toughness: Effects of pyrolysis biochar and hydrochar microspheres. **Journal of Cleaner Production**, v. 367, n. July, p. 133039, 2022.

ZHANG, Wentao *et al.* Modeling, optimization and understanding of adsorption process for pollutant removal via machine learning: Recent progress and future perspectives. **Chemosphere**, v. 311, n. P1, p. 137044, 2023.

ZHANG, Xian *et al.* Synthesis, characterization, and methylene blue adsorption isotherms of hydrochars derived from forestry waste and agro-residues. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 2, p. 1809–1824, 2024.

ZHANG, Xingguang *et al.* Bio/hydrochar Sorbents for Environmental Remediation. **Energy & environmental materials**, v. 3, n. 4, p. 453–468, dez. 2020.

ZHANG, Ying *et al.* Effects of temperature, time and acidity of hydrothermal carbonization on the hydrochar properties and nitrogen recovery from corn stover. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, n. January, p. 175–182, 2019a.

ZHANG, Yingyu; ZHANG, Tao. Biowaste Valorization to Produce Advance Carbon Material-Hydrochar for Potential Application of Cr (VI) and Cd (II) Adsorption in Wastewater: A Review. **Water**, v. 14, n. 22, p. 3675, 2022.

ZHANG, Zhikun *et al.* Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. **Energy**, v. 171, p. 581–598, mar. 2019b.

ZHAO, Dezhi *et al.* Recycling corn stalks as an effective biosorbent for heavy metal removal from wastewater: Investigation on the adsorption performance and mechanism. **Environmental Technology and Innovation**, v. 38, n. February, p. 104140, 2025.

ZHAO, Xin *et al.* Phosphate modified hydrochars produced via phytic acid-assisted hydrothermal carbonization for efficient removal of U(VI), Pb(II) and Cd(II). **Journal of Environmental Management**, v. 298, p. 113487, nov. 2021.

ZHEN, Hong Gang *et al.* Hydrochar produced from mixed feedstocks as efficient adsorbent for selenium and chromium removal from acidic wastewater. **Desalination**, v. 593, n. May 2024, p. 118152, 2025.

ZHONG, Hua *et al.* Efficient adsorption removal of carbamazepine from water by dual-activator modified hydrochar. **Separation and Purification Technology**, v. 353, n. PB, p. 128287, 2025a.

ZHONG, Hua *et al.* Efficient adsorption removal of carbamazepine from water by dual-activator modified hydrochar. **Separation and Purification Technology**, v. 353, p. 128287, jan. 2025b.

ZHOU, Feng *et al.* Efficient removal of methylene blue by activated hydrochar prepared by hydrothermal carbonization and NaOH activation of sugarcane bagasse and phosphoric acid. **RSC Advances**, v. 12, n. 3, p. 1885–1896, 2022.

ZHOU, Nan *et al.* Effect of phosphoric acid on the surface properties and Pb(II) adsorption mechanisms of hydrochars prepared from fresh banana peels. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 221–230, 2017.

ZHOU, Yingdong *et al.* Hydrothermal conversion of biomass to fuels, chemicals and materials: A review holistically connecting product properties and marketable applications. **Science of the Total Environment**, v. 886, n. May, 2023.

ZHU, Rong *et al.* Analysis of factors influencing pore structure development of agricultural and forestry waste-derived activated carbon for adsorption application in gas and liquid phases: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105905, 2021.

ZUBBRI, Nurul Azrin *et al.* Low temperature CO₂ capture on biomass-derived KOH-activated hydrochar established through hydrothermal carbonization with water soaking pre-treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105074, 2021.

ZULFAJRI, Muhammad; KAO, Yu Tung; HUANG, Genin Gary. Retrieve of residual waste of carbon dots derived from straw mushroom as a hydrochar for the removal of organic dyes from aqueous solutions. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 22, n. June, p. 100469, 2021.

Anexo

Produção científica gerada durante o doutorado

a) Trabalhos apresentados em Congressos

- 62º Congresso Brasileiro de Química - Estudo do ponto de carga zero em hidrocarvão feito de resíduos de açaí (*Euterpe precatoria* Mart.). Natal, Brasil, 2023.
- 62º Congresso Brasileiro de Química - A influência do pH na adsorção de azul de metileno em hidrocarvão de resíduos de açaí. Natal, Brasil, 2023.
- XIV Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação - Caracterização do hidrocarvão obtido a partir da carbonização hidrotérmica de resíduos de açaí. Belém, Brasil, 2024.
- XIV Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação - Hidrocarvão de resíduos amazônicos como alternativa para a remoção de cromo (VI) da água. Belém, Brasil, 2024.
- 64º Congresso Brasileiro de Química - Mucilagem de curauá como adsorvente sustentável para remoção de azul de metileno. Belo Horizonte / MG, 2025.
- 64º Congresso Brasileiro de Química - Hidrocarvões de resíduos de açaí como biofertilizante. Belo Horizonte / MG, 2025.

b) Trabalhos aceitos/publicados

- Freitas, F. A., de Sá Barros, S., Saron, C., Lobo, W. V., **dos Santos, R. I.**, Las-Casas, B., & de Souza, L. K. Lignocellulose Characterization And Exploitation. Encyclopedia of Renewable Energy, Sustainability, and the Environment. 2023.
- Application of chemically modified palm (*Elaeis guineensis*) bunch fibers in the biosorption of methylene blue: kinetic and thermodynamic parameters **Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2025**. DOI: 10.1002/bbb.70031.
- **Santos, R. I. L. dos .**, Souto, L. F. L., Moraes, N. A. De ., Mendes, A. C. De S., Araújo, N. N. A., & Freitas, F. A. De (2025). Removal of Cr (VI) from synthetic effluents using hydrochar from waste açaí (*Euterpe precatoria* Mart.) seeds as a low-

cost biosorbent. Acta Amazonica, 55, e55mt24314. <https://doi.org/10.1590/1809-4392202403143>

c) Coordenação de projetos de pesquisa

- Síntese de hidrocarvão de resíduos de açaí para remoção de corantes sintéticos em água. EDITAL N° 13/2023/REIT - PROPESP/IFRO - NOVOS PROJETOS IT - Edital de Inovação, 2023.
- Síntese de hidrocarvão a partir de mucilagem residual de curauá (*Ananas erectifolius*): Uma aplicação da Economia Circular na Agroindústria EDITAL N° 13/2023/REIT - PROPESP/IFRO - NOVOS PROJETOS IT - Edital de Inovação, 2023
- Valorização de resíduos de Açaí para produção de hidrocarbões ricos em nutrientes para uso como biofertilizantes. EDITAL N° 7/2024/REIT/PROPESP/IFRO, DE 07 DE MAIO DE 2024 – [PROJETOS DE INICIAÇÃO TECNOLÓGICA] - Edital de Inovação, 2024.
- Compósitos magnéticos derivados de biomassas residuais amazônicas. EDITAL N° 7/2024/REIT/PROPESP/IFRO, DE 07 DE MAIO DE 2024 – [PROJETOS DE INICIAÇÃO TECNOLÓGICA] - Edital de Inovação, 2024.