



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIELE MORAES BRITO

**Obtenção de hidrocarvões de baixo custo e aplicação na remoção de azo
corantes em meio aquoso**

ITAPETINGA – BA
NOVEMBRO/2024

MARIELE MORAES BRITO

Obtenção de hidrocarvões de baixo custo e aplicação na remoção de azo corantes em meio aquoso

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof^a. Dr.^a Alexilda Oliveira de Souza

Coorientadora: Prof^a. Dr.^a Tereza Simone Mascarenhas Santos

**ITAPETINGA – BA
NOVEMBRO/2024**

TERMO DE APROVAÇÃO

MARIELE MORAES BRITO

“Obtenção de hidrocarbônios de baixo custo e aplicação na remoção de azo corantes em meio aquoso”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Química.

COMISSÃO EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente
ALEXILDA OLIVEIRA DE SOUZA
Data: 13/11/2024 17:13:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Alexilda Oliveira de Souza
(UNICAMP, Campinas – SP, 2001)
(Orientadora)



Documento assinado digitalmente
TEREZA SIMONNE MASCARENHAS SANTOS
Data: 13/11/2024 12:08:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Tereza Simonne Mascarenhas Santos
(UNICAMP, Campinas – SP, 2004)
(Coorientadora)



Documento assinado digitalmente
SIRLENE BARBOSA LIMA
Data: 13/11/2024 10:17:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Sirlene Barbosa Lima
(UFBA, Salvador – BA, 2013)



Documento assinado digitalmente
CESARIO FRANCISCO DAS VIRGENS
Data: 11/11/2024 16:20:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Cesário Francisco das Vigens
(UFBA, Salvador – BA, 2004)

Dissertação aprovada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Química em
___ / ___ / ____.

Dedico esse trabalho à minha mãe, Marilene
Moraes Brito, e ao meu filho, Pedro Gabriel
de Jesus Brito.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pelo fôlego de vida e pela saúde.

A minha mãe, Marilene, que sempre me apoiou e foi fundamental para o meu ingresso e continuidade na caminhada acadêmica.

Agradeço imensamente à minha orientadora, Professora Dra Alexilda Oliveira de Souza pela paciência, orientação, ombridade e empatia que sempre demonstrou ao longo desse tempo que estive sob “seus cuidados”.

Estender também meus agradecimentos aos colegas de laboratório do LCQM/CEPEQ da UESB de Itapetinga, em especial ao meu colega e amigo Luiz Filipe que tem estado ao meu lado desde a graduação.

A Erlan Aragão Pacheco e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFBA pelas análises de difração de raios X e Infravermelho com Transformada de Fourier.

Aos professores do programa de Pós-graduação em Química da UESB por todo conhecimento compartilhado.

E a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para que esse trabalho acontecesse.

*“Se eu vi mais longe foi por estar sobre
os ombros de gigantes”* **(Isaac Newton)**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo da estrutura molecular do corante azul de metileno.....	20
Figura 2. Estruturas de ressonância da molécula $C_{16}H_{18}ClN_3$	20
Figura 3. Efeitos de toxicidade do corante azul de metileno na saúde humana.	21
Figura 4. Fórmula estrutural do corante violeta cristal.	22
Figura 5. Algumas das principais indústrias responsáveis pela presença de efluentes de corantes em águas residuais no meio ambiente.....	24
Figura 6. Processo de adsorção, interação entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato.	32
Figura 7. Modelo do mecanismo de adsorção física (a) e química (b).	34
Figura 8. Formas comuns de uma isoterma de adsorção.	45
Figura 9. Sistema onde foi realizada a carbonização hidrotérmica: (a) sistema desmontando com suas respectivas partes internas (b) sistema fechado.	48
Figura 10. Espectro FTIR da amostra HG12: (a) antes da adsorção (b) após a adsorção.	53
Figura 11. Espectro FTIR da amostra HG24: (a) antes da adsorção (b) após a adsorção.	53
Figura 12. Espectro FTIR da amostra HC12: (a) antes da adsorção (b) após a adsorção.	54
Figura 13. Espectro FTIR da amostra HC24: (a) antes da adsorção (b) após a adsorção.	54
Figura 14. Difrátogramas de raios X das amostras dos hidrocarvões HG24, HG12, HC24 e HC12.	56
Figura 15. PCZ da amostra HG12.	57
Figura 16. PCZ da amostra HG24.	57
Figura 17. PCZ da amostra HC12.	58
Figura 18. PCZ da amostra HC24.	58
Figura 19. Espectros EDS dos hidrocarvões HG12, HG24, HC12 e HC24.	59
Figura 20. Imagens de MEV dos hidrocarvões.....	60
Figura 21. Efeito da massa dos hidrocarvões HG12, HG24, HC12, HC24 na remoção do corante azul de metileno.	61
Figura 22. Efeito da massa dos hidrocarvões HG12, HG24, HC12, HC24 na remoção do corante violeta cristal.	62
Figura 23. PC1. Distribuição das variáveis no gráfico de loadings.	63
Figura 24. PC2. Distribuição dos diferentes hidrochars no gráfico de escore.....	64
Figura 25. Remoção do corante azul de metileno em função do tempo utilizando os hidrocarvões como adsorventes.	68
Figura 26. Remoção do corante violeta cristal em função do tempo utilizando os hidrocarvões como adsorventes.	68
Figura 27. Ilustração dos possíveis mecanismos envolvidos nos processos de adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal utilizando os hidrocarvões como adsorventes.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Vantagens e desvantagens de alguns tratamentos físicos usados na remoção de corantes em meio aquoso.	27
Tabela 2. Vantagens e desvantagens de alguns tratamentos físicos usados na remoção de corantes em meio aquoso.	29
Tabela 3. Algumas características da fisissorção e quimissorção.	34
Tabela 4. Nomenclatura utilizada para identificação dos hidrocarvões, sintetizados via carbonização hidrotérmica, a partir da semente da goiaba e do caroço do cajá.	48
Tabela 5. Composição elementar dos hidrocarvões sintetizados, via HTC, a partir da semente da goiaba (HG12 e HG24) e caroço do cajá (HC12 e HC24).	59
Tabela 6. Valores para as correlações em relação a cada variável distribuídos em cada componente principal (PC).	65
Tabela 7. Resultados do estudo cinético com os hidrocarvões sintetizados a partir da semente da goiaba e do caroço do cajá para o corante azul de metileno.	66
Tabela 8. Resultados do estudo cinético com os hidrocarvões sintetizados a partir da semente da goiaba e do caroço do cajá para o corante violeta cristal.	67
Tabela 9. Parâmetros cinéticos encontrados para o processo de adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e violeta cristal (VC) nos materiais HG12, HG24, HC12 e HC24 usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.	70

SIGLAS E ABREVIATURAS

AM	Azul de Metileno
CEPEQ	Centro de Pesquisa em Química
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HTC	Carbonização Hidrotérmica
IUPAC	União Internacional de Química Pura
MEV / EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios X
PCA	Análise de componentes principais
PCZ	Ponto de Carga Zero
UESB	Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
VC	Violeta Cristal

RESUMO

Brito, M.M. Obtenção de hidrocarvões de baixo custo e aplicação na remoção de azo corantes em meio aquoso. Itapetinga – Ba: UESB, 2024. 83 p. (Dissertação – Mestrado em Química).

A poluição ambiental vem se agravando nas últimas décadas, pois o crescimento populacional e a intensificação das atividades industriais aumentaram o descarte inadequado de diversos contaminantes diretamente no meio ambiente. A descarga de compostos orgânicos como pesticidas, medicamentos e corantes, provenientes de diversos setores industriais, constitui-se em uma das principais causas de poluição dos recursos hídricos. Os corantes azo são amplamente utilizados em diversas indústrias, mas muitos desses compostos são cancerígenos e também reduzem a penetração da luz nos sistemas aquosos, dificultando a fotossíntese e prejudicando a saúde humana. Neste estudo, caroços de goiaba e cajá foram utilizados para produção de hidrocarvões por carbonização hidrotérmica. Os materiais produzidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), determinação do pH no ponto de carga zero (PCZ), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com acoplamento de detector de energia dispersiva (EDS) e aplicados como adsorventes dos corantes azul de metileno e violeta cristal em meio aquoso. Os hidrocarvões removeram entre 94,6% - 95,8% do corante azul de metileno e 94,1% - 98,4% do corante violeta cristal. Estudos cinéticos mostraram que os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-segunda ordem. De acordo com os resultados, constatou-se que os hidrocarvões tiveram bom desempenho na remoção dos corantes e podem se tornar uma alternativa de baixo custo para o tratamento de águas residuárias contaminadas com esses compostos.

Palavras-chave: estudo cinético, recursos hídricos, remoção de azo corantes, resíduos agroindustriais, hidrocarvão.

ABSTRACT

Brito, M.M. Obtaining low-cost hydrochars and applying them to the removal of azo dyes in aqueous media. Itapetinga – Ba: UESB, 2024. 83 p. (Dissertation – Master in Chemistry).

Environmental pollution has been worsening in recent decades, as population growth and the intensification of industrial activities have increased the improper disposal of several contaminants directly into the environment. The discharge of organic compounds from various industrial sectors, such as pesticides, medicines, and dyes, is one of the main causes of water pollution. Azo dyes are widely used in various industries. Still, many of these compounds are carcinogenic and reduce the penetration of light into aqueous systems, hindering photosynthesis and harming human health. In this study, guava and yellow mombin seeds were used to produce hydrochars by hydrothermal carbonization. The materials produced were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), determination of pH at the point of zero charge (PCZ), scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive detector (EDS) coupling and applied as adsorbents of methylene blue and crystal violet dyes in aqueous media. The hydrochars removed 94.6% - 95.8% of the methylene blue dye and 94.1% - 98.4% of the crystal violet dye. Kinetic studies showed that the experimental data were well-fitted to the pseudo-second-order models. According to the results, it was found that the hydrochars performed well in removing the dyes and can become a low-cost alternative for the treatment of wastewater contaminated with these compounds.

Keywords: azo dye removal, kinetic studies, agro-industrial waste, water resources

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
1.1.	Objetivo Geral	16
1.2.	Objetivos específicos	16
1.2.1.	Coletar, tratar e caracterizar caroços de goiaba e cajá provenientes da agroindústria de alimentos;	16
1.2.2.	Produzir hidrocarvões utilizando caroços de goiaba e cajá como fonte de carbono através do método de carbonização hidrotérmica;	16
1.2.3.	Caracterizar os materiais produzidos;	16
1.2.4.	Investigar o potencial dos hidrocarvões obtidos como adsorventes para remoção dos azo-corantes azul de metileno e violeta cristal em meio aquoso.....	16
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1.	Contaminação de recursos hídricos por poluentes orgânicos	17
2.2.	Corantes sintéticos.....	18
2.2.1.	Azul de metileno	19
2.2.2.	Violeta cristal	21
2.3.	Impacto ambiental dos efluentes contendo corantes	23
2.4.	Principais técnicas para a remoção de corantes em efluentes industriais	25
2.5.	Adsorção	32
2.5.1.	Fatores que influenciam no processo de adsorção	33
2.6.	Carvão ativado	35
2.7.	Biomassas.....	36
2.8.	Reaproveitamento de resíduos da agroindústria	37
2.8.1.	Cajá (<i>espécies Spondias mombin</i>).....	38
2.8.2.	Goiaba (<i>Psidium Guajava</i>)	39
2.9.	Hidrocarvões sintetizados por HTC	40
2.10.	Modelos cinéticos.....	42
2.10.1.	Cinética de pseudo-primeira ordem.....	42
2.10.2.	Cinética de pseudo-segunda ordem	43
2.10.3.	Modelo de Elovich	43
2.11.	Isotermas de adsorção.....	44
2.11.1.	Isoterma de Langmuir.....	45
2.11.2.	Isoterma de Freundlich.....	46

3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1.	Obtenção e tratamento da matéria prima	47
3.2.	Preparação dos hidrocarvões	47
3.3.	Caracterização dos hidrocarvões	49
3.3.1.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	49
3.3.2.	Difração de raios X	49
3.3.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura ifenizada por Energia Dispersiva de Raios X (MEV / EDS).....	49
3.3.4.	Determinação do ponto de carga zero.....	49
3.4.	Aplicação dos hidrocarvões como adsorventes de azo corantes	50
3.4.1.	Determinação dos parâmetros experimentais	50
3.4.1.1.	Curva Analítica.....	50
3.4.1.2.	Estudo de massa	51
3.4.1.3.	Análise de Componentes Principais - PCA	51
3.4.1.4.	Estudo cinético	51
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	53
4.2.	Difração de raios X	55
4.3.	Ponto de carga zero (PCZ)	56
4.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ifenizado por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	58
4.5.	Desempenho dos hidrocarvões como adsorventes	60
4.5.1.	Estudo de massa	60
4.5.1.1.	Análise de componentes principais PCA	62
4.5.2.	Estudo Cinético	65
5.	CONCLUSÕES	72
6.	TRABALHOS FUTUROS	73
7.	REFERÊNCIAS	74
	ANEXO 1.....	85
	ANEXO 2.....	86
	Estudo cinético com variação da massa (0,3g e 0,5g)	86
	Anexo 1.....	82
	Anexo 2.....	83

1. INTRODUÇÃO

A poluição dos recursos hídricos é um problema recorrente, associado ao aumento das atividades industriais que geram uma ampla variedade de compostos tóxicos que, em muitos casos, são descartados inadequadamente no meio ambiente (JESUS et al., 2024). Apesar da existência de leis que exigem que todas as indústrias realizem o tratamento dos seus resíduos, muitas ainda não cumprem e, com isso, a descarga de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como pesticidas, fármacos, corantes, metais tóxicos, dentre outros, provenientes de diversos setores industriais, constitui uma das principais causas da poluição de águas residuais (DAI, 2019).

Os principais métodos disponíveis para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos podem ser classificados em físico, biológico e químico. (SARAVANAN, 2021). Entretanto, devido à estrutura não biodegradável de alguns compostos, especialmente os corantes do tipo azo, alguns métodos de tratamento convencionais não são eficientes na remoção desses poluentes em sistemas aquosos (DAI, 2019). As técnicas de coagulação e floculação promovem elevada produção de lodo ao final do processo, enquanto os processos de oxidação, troca iônica e separação por membranas têm várias desvantagens, como alto custo e elevado consumo de energia, bem como a possibilidade de formação de subprodutos tóxicos (SARAVANAN, 2021). Por outro lado, o processo de adsorção destaca-se pela elevada eficiência, por gerar baixa quantidade de resíduos e possibilitar a reutilização do adsorvente, sendo, portanto, uma tecnologia limpa (LEAL, 2021).

O mecanismo de adsorção é reconhecido por ser eficiente e econômico para descontaminação de águas (RATHI; KUMAR, 2021). Dentre os sólidos com propriedades adequadas para aplicação como adsorventes, destacam-se os materiais carbonáceos, pois apresentam elevadas áreas superficiais, são porosos, além de apresentarem diversos grupos funcionais na superfície que favorecem as interações adsorvente-adsorvato (JJAGWE et al., 2021).

Os carvões ativados são os principais materiais carbonáceos utilizados como adsorventes. No entanto, as opções disponíveis comercialmente apresentam custo elevado o que inviabiliza a aplicação em grande escala. Diante disso, justifica-se a pesquisa por novos materiais carbonáceos de baixo custo, com propriedades

texturais adequadas para aplicação como adsorventes. Nesse contexto, a utilização de resíduos da agroindústria para a produção de carvões ativados, biocarvões, hidrocarvões, etc., tem ganhado destaque, uma vez que tais resíduos são gerados em grandes quantidades, apresentam elevado teor de carbono e baixo percentual de compostos inorgânicos (BLACHNIO, 2020; LEWOYEHU, 2021).

Diante do exposto, a presente pesquisa teve como finalidade produzir hidrocarvões de baixo custo utilizando resíduos agroindustriais, com vistas à aplicação como adsorventes para remoção de azo corantes presentes em meio aquoso, buscando contribuir com a sustentabilidade ecológica a partir do desenvolvimento de um processo ambientalmente amigável, tendo como diferencial a não utilização de reagentes químicos e a baixa quantidade de energia envolvida durante a síntese.

OBJETIVOS

1.1. Objetivo Geral

Produzir hidrocarvões a partir de resíduos da agroindústria e aplicar na remoção de azo corantes presentes em meio aquoso.

1.2. Objetivos específicos

1.2.1. Coletar, tratar e caracterizar caroços de goiaba e cajá provenientes da agroindústria de alimentos;

1.2.2. Produzir hidrocarvões utilizando caroços de goiaba e cajá como fonte de carbono através do método de carbonização hidrotérmica;

1.2.3. Caracterizar os materiais produzidos;

1.2.4. Investigar o potencial dos hidrocarvões obtidos como adsorventes para remoção dos azo-corantes azul de metileno e violeta cristal em meio aquoso.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Contaminação de recursos hídricos por poluentes orgânicos

A água é um recurso natural, renovável e abundante no planeta. Todos os organismos vivos necessitam de água para a sua sobrevivência e desenvolvimento. As reservas globais de água são da ordem de 1,4 milhões de km³, cobrindo em torno de 71% da superfície da Terra, dos quais cerca de 97,5% dessa quantidade é constituída por água salina e os 2,5% restantes são de água doce. Desse total, apenas 0,014% estão diretamente disponíveis para os seres humanos e outros organismos (SARAVANAN, 2021).

O crescimento populacional e a rápida urbanização são fatores que exercem forte pressão sobre os ecossistemas aquáticos. Além disso, a expansão industrial, com vistas a atender às necessidades da população, bem como o uso indiscriminado de fertilizantes e pesticidas na agricultura têm colocado em risco a qualidade dos sistemas aquáticos, pois promovem a poluição de águas residuais e, posteriormente, das águas naturais atingindo rapidamente o lençol freático e até mesmo os rios e reservatórios que abastecem as cidades (HEMMATI et al., 2020).

A poluição dos recursos hídricos é um problema de grande escala associado ao aumento da atividade industrial e agrícola que geram compostos tóxicos de várias classes e em grande quantidade, normalmente descartados inadequadamente no meio ambiente (ZAHOOOR; MUSHTAQ, 2023). Os efluentes industriais contêm poluentes orgânicos variados como solventes, dioxinas, dibenzenofuranos, bifenilos policlorados (PCB's), clorofenóis, fármacos e corantes. A descarga destes efluentes sem o devido tratamento constitui uma das principais causas da poluição dos recursos hídricos (SARAVANAN, 2021).

Dentre os contaminantes orgânicos, os corantes são preocupantes, tanto pela variedade, pelo menos 100.000 corantes diferentes estão disponíveis para uso, quanto pela quantidade, estima-se que 1,6 milhões de toneladas de corante são produzidas anualmente, pois estes são muito utilizados pelas indústrias têxteis, de tintas e pigmentos (KUSUMLATA et al., 2024). Como cerca de 10 a 15% desse total é descartado nos efluentes, os corantes constituem-se numa classe de elevado potencial poluidor das fontes de água. A maioria dos corantes tem elevada toxicidade, causam irritação na pele, problemas respiratórios e alguns tipos são

carcinogênicos. Além disso, prejudicam os ecossistemas aquáticos em que são descartados, pois contribuem para o aumento da demanda química de oxigênio desses ambientes (AL-TOHAMY et al., 2022).

2.2. Corantes sintéticos

Os corantes sintéticos foram desenvolvidos com o intuito de conferir cor a uma variedade de materiais como, por exemplo, tecidos, papeis, plásticos, cosméticos, dentre outros (ALEGBE; UTHMAN, 2024). O primeiro corante sintético foi acidentalmente descoberto por William Henry Perkin enquanto procurava a cura para a malária em 1856. Devido aos baixos custos de produção e fácil aplicação ao substrato, os corantes sintéticos são produzidos em larga escala para atender a demanda comercial (ADESANMI et al., 2022). Esses compostos possuem elevada estabilidade devido a combinações aromáticas, oriundas de vários grupos funcionais que, conferem resistência a condições extremas de calor, agentes oxidantes e radiação e, com isso, apresentam baixa degradabilidade (ADESANMI et al., 2022; KUSUMLATA et al., 2024).

Segundo Adesanmi et al. (2022), nas aplicações industriais, devido a ineficiência do processo de tingimento, em torno de 10-15% dos corantes são perdidos durante a produção e descarregados como grandes volumes de águas residuais no meio ambiente. A liberação desses efluentes em corpos d'água, sem tratamento adequado, resulta em danos ao ecossistema e à saúde humana.

De acordo com Touhidul et al. (2022), existem milhares de tipos de corantes disponíveis comercialmente, com uma produção anual estimada entre 7×10^5 – 1×10^6 toneladas de corantes artificiais. Outros autores ressaltam ainda que os corantes são considerados um dos piores contaminantes para a saúde humana, pois provocam diversos problemas, como irritação da pele e dos olhos, além da elevada carcinogenicidade (ELGARAHY et al., 2021; KISHOR et al., 2021).

Dentre os diversos corantes orgânicos de uso comum na indústria, serão destacados o azul de metileno e o violeta cristal, por serem frequentemente utilizados e devido aos efeitos adversos que estes compostos provocam na saúde humana (OLADOYE et al., 2022; VIAVAHAHARE et al., 2019).

2.2.1. Azul de metileno

O azul de metileno é um azo corante versátil, utilizado em diversas indústrias, como, por exemplo, a indústria têxtil, farmacêutica, de papel, tintas e na indústria alimentícia (HAMAD et al., 2022). Na indústria têxtil é utilizado para tingir tecidos, além de ser empregado para tingimento de papeis e couros. Na aquicultura, o corante é destinado ao tratamento de doenças em peixes e na indústria alimentícia é adicionado de forma indireta como aditivo. Esse corante é também utilizado em processos de foto-oxidação de compostos orgânicos, sendo amplamente aplicado na medicina, microbiologia e diagnóstico (OLADOYE et al., 2022).

A versatilidade do azul de metileno se deve às suas características químicas, em especial suas propriedades redox. Possui fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (LI et al., 2023). Foi originalmente sintetizado em 1876 por Heinrich Caro, da Badische Aniline and Soda Fabrik, como um corante sintético para a Indústria têxtil. Algum tempo depois descobriu-se que, além de suas propriedades de coloração, ele também era eficaz na inativação de microrganismos (HAMAD et al., 2022).

O nome químico do azul de metileno segundo a União Internacional de Química Pura (IUPAC) é [cloreto de 3,7-bis (dimetilamino) fenotiazina cloreto de tetra metiltionina]. As Figuras 1 e 2 destacam, respectivamente, a estrutura molecular e as estruturas de ressonância desse corante.

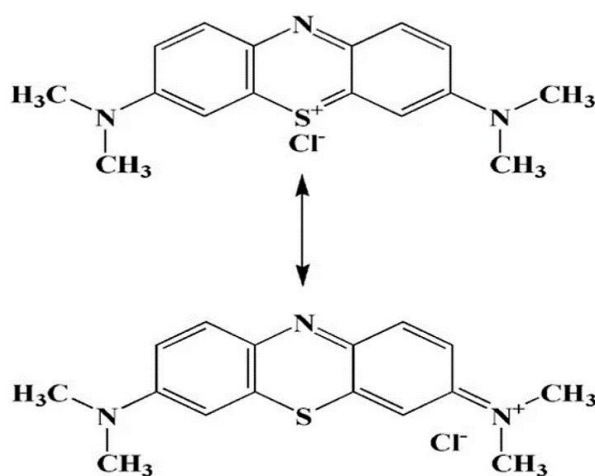
O azul de metileno é um corante catiônico, não apresenta cheiro e possui alta solubilidade em água, formando uma solução estável e de cor azul em temperatura ambiente, absorvendo, predominantemente, a luz visível em torno de 665 nm. A cor desse corante é determinada pela interação entre seus grupos cromóforo e auxocromo. O cromóforo é constituído por um sistema conjugado N-S no heterociclo aromático central, enquanto o auxocromo é um grupo que contém nitrogênio com pares de elétrons não ligantes (KHAN et al., 2022; HAMAD; IDRUS, 2022).

Figura 1. Modelo da estrutura molecular do corante azul de metileno.



Fonte: KHAN et al., 2022.

Figura 2. Estruturas de ressonância da molécula $C_{16}H_{18}ClN_3$.

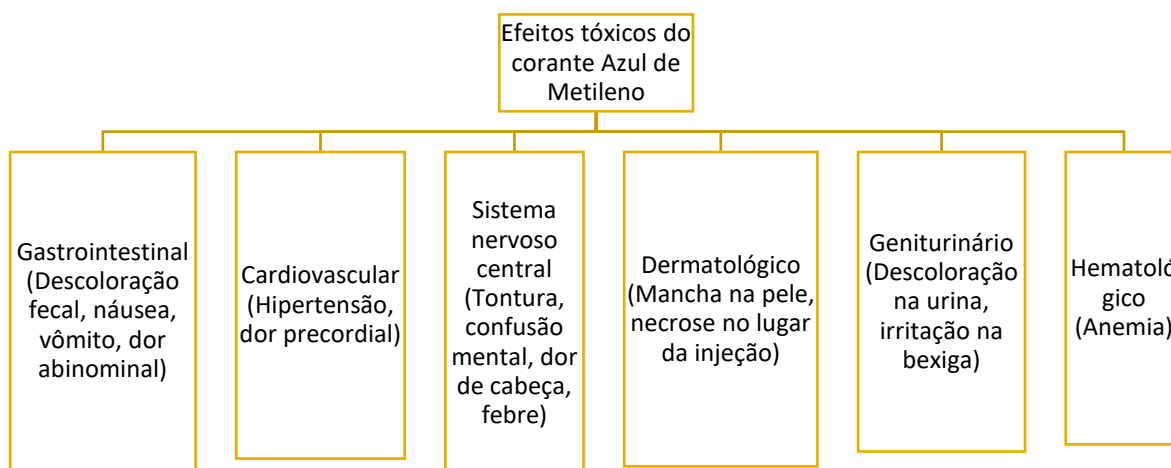


Fonte: KHAN et al., 2022.

Apesar de toda a sua versatilidade, atenção especial tem sido dada ao azul de metileno devido aos seus efeitos adversos à saúde humana, bem como ao meio ambiente. Entre os efeitos negativos destacam-se: irritação na pele, boca e garganta, além de náuseas, dores gastrointestinais, dores de cabeça, vômito, febre e tonturas (HAMAD; IDRUS, 2022). Outros efeitos negativos como cianose, gastrite, necrose tecidual, aumento na frequência cardíaca, irritação na pele seguido de vermelhidão e coceira, além de irritação nos olhos são também

atribuídos a esse corante que é tóxico, cancerígeno e não biodegradável (KHAN et al., 2022). A Figura 3 destaca alguns efeitos tóxicos do corante azul de metileno.

Figura 3. Efeitos de toxicidade do corante azul de metileno na saúde humana.



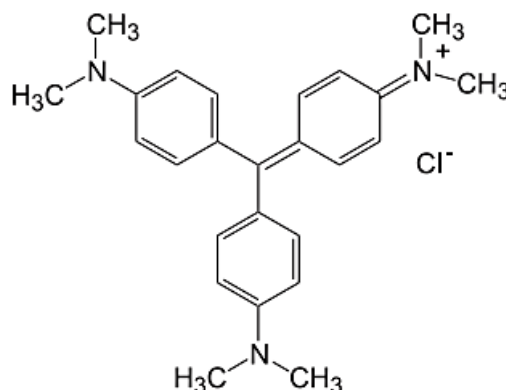
Fonte: OLADOYE et al., 2022.

2.2.2. Violeta cristal

Violeta cristal (CV) é um corante catiônico também conhecido como violeta básico 3, violeta genciana e violeta de metila. Possui fórmula molecular $C_{25}H_{30}N_3Cl$ e peso molecular 407,98. É pertencente à classe de corantes triarilmetano e a sua máxima absorção varia de 589 a 594 nm. Também é um corante que apresenta alta solubilidade em água principalmente porque em sua composição está o ácido sulfônico (SALEH et al., 2021). Está entre as classes de corantes solúveis em água e uma concentração $<1,0$ mg/L pode induzir uma coloração intensa (OLOO et al., 2020).

Sua nomenclatura de acordo com a IUPAC é N-[4-[bis[4-dimetil-amino)-fenil]-metileno]-2, 5-ciclohexadien-1-ilidina]-N-metil-metanamínio cloreto) (CHERUIYOT et al., 2019). Corantes como o violeta cristal são compostos que possuem em sua estrutura muitos grupos funcionais o que lhe confere um caráter de alta estabilidade, e essa característica faz com que sejam substâncias difíceis de decompor devido à sua natureza aromática (KYI et al., 2020). A Figura 4 destaca a fórmula estrutural do corante violeta cristal.

Figura 4. Fórmula estrutural do corante violeta cristal.



Fonte: SANIYA et al., 2020.

Analogamente ao corante azul de metileno, o violeta cristal, também é muito versátil em suas aplicações. Na medicina, por exemplo, é usado na classificação de bactérias Gram, nas indústrias têxteis é amplamente utilizado como corante roxo nos tecidos de algodão e seda, o seu uso também se estende ao setor alimentício, de cosméticos e indicação de pH, além de ser utilizado como desinfetante externo da pele em humanos e animais (SALEH et al., 2021). Segundo Cheruyiot et al. (2019), coloração biológica e agente dermatológico também são aplicações atribuídas ao violeta cristal. Kyi e colaboradores (2020) destacaram ainda, a aplicação do violeta cristal na fabricação de tintas pretas e azuis em canetas esferográficas, jato de tinta para impressoras, tintas coloridas, produtos farmacêuticos, couro, detergentes, entre outras aplicações.

Não há o que discutir no quesito versatilidade e resistência do violeta cristal. No entanto, pesquisadores chamam a atenção para a toxicidade desse corante, principalmente no que diz respeito à sua baixa capacidade de biodegradação e aos seus malefícios à saúde humana e ao meio ambiente. Além de ser altamente tóxico, apresenta propriedades carcinogênicas, tornando-se uma ameaça tanto para os seres humanos, quanto para os ecossistemas (JAIS et al., 2021).

Dentre todos os tipos de corantes, a saber, catiônicos, iônicos e não iônicos, os corantes catiônicos, classe a qual o CV pertence, são os que possuem maior toxicidade (AFFATI, 2021). A exposição ao corante, em quantidades acima do permitido, pode causar irritação na pele, bem como pode desencadear irritação

ocular e sensibilidade à luz, até mesmo uma inflamação aguda nos olhos, lesão permanente na córnea e na conjuntiva e, em casos mais extremos, pode levar à cegueira permanente, insuficiência respiratória e renal, além de câncer (CHERUIYOT et al., 2019; OLOO et al., 2020).

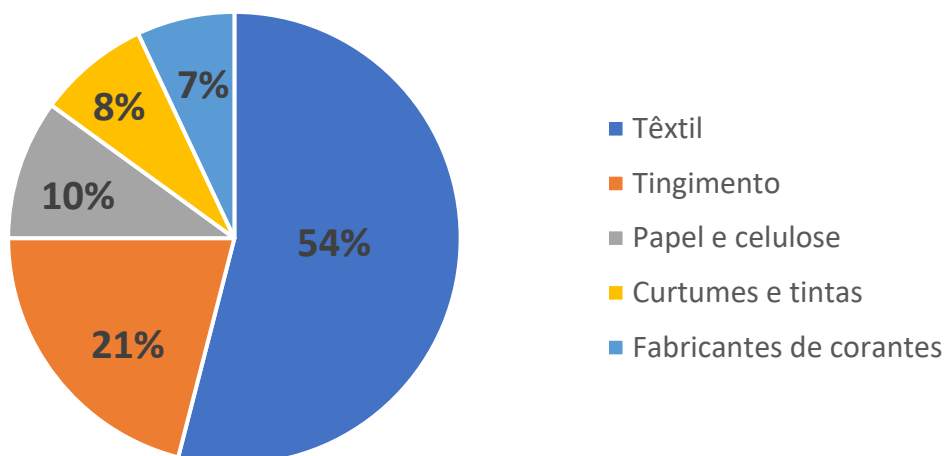
2.3. Impacto ambiental dos efluentes contendo corantes

Com o rápido progresso industrial veio também a crescente descarga de poluentes no meio ambiente, pois em grande parte, as indústrias liberam suas águas não tratadas, ou tratadas de forma inadequada nos corpos d'água, o que acarreta poluição da água e do solo. Grande parte das indústrias alimentícias, farmacêuticas, têxteis, entre outras, utilizam o corante sintético em alguma parte do seu processo de fabricação e esses corantes, bem como os seus subprodutos, provocam impactos negativos aos ecossistemas (SHINDHAL et al., 2020).

De acordo com Tkaczyk e colaboradores (2020), é notório que os corantes sintéticos são de fundamental importância em vários seguimentos industriais devido à sua capacidade de conferir coloração. É estimado que cerca de 700 toneladas de corantes derivados de aproximadamente 100 mil tipos disponível no mercado sejam produzidos anualmente. Segundo Udin (2021), há uma estimativa de que, na indústria têxtil, por exemplo, 15% da produção mundial de corantes é perdida durante seu processamento, síntese, ou aplicação, o que representa cerca de 1,2 toneladas lançadas por dia no meio ambiente, podendo atingir reservatórios e estações de tratamento de água. Isso é preocupante, pois essas substâncias apresentam riscos toxicológicos e ecológicos dependendo de sua estrutura, solubilidade, o tipo de interações, rota metabólica, entre outros.

A Figura 5 mostra algumas das principais indústrias responsáveis pela presença de efluentes de corantes no meio ambiente.

Figura 5. Algumas das principais indústrias responsáveis pela presença de efluentes de corantes em águas residuais no meio ambiente.



Fonte: KATHEREZAN et al., 2018.

Como pode ser observado na Figura 5 a maior parte dos efluentes de corantes que são lançados no meio ambiente é proveniente da indústria têxtil (54%) o que representa mais da metade do total. Outras indústrias como as de tingimento (21%), papel e celulose (10%), a indústria de curtume e de tintas (8%) e a indústria de fabricação de corantes (7%) também contribuem de maneira significativa para a liberação desses poluentes no meio ambiente (KATHERZAN et al., 2018).

A grande questão das indústrias em relação aos corantes sintéticos é a sua destinação final. Uma vez que essas substâncias são utilizadas em elevadas quantidades nos processos industriais e, não são totalmente aderidas aos substratos, geram águas residuárias contendo esses compostos (SOMASHEKARA; MULKY, 2022). Quando esses efluentes são lançados no meio ambiente, sem um tratamento prévio adequado, provocam poluição hídrica já que a presença de corantes forma uma camada colorida na superfície da água, impossibilitando a penetração da luz do sol e, conseqüentemente, comprometendo toda a biodiversidade aquática, pois impede o processo de fotossíntese (JAN et al., 2023; RAMAMURTHY et al., 2024).

Outra grave consequência para o meio ambiente consiste na possibilidade desses efluentes atingirem florestas ou campos, pois, caso isso aconteça, o solo

reduzirá consideravelmente a sua produtividade, pois uma vez em que esses efluentes entram em contato com o solo, os seus poros são obstruídos pelas moléculas dos corantes (SUTAR et al. 2022).

O tratamento para remoção de moléculas de corantes em fontes de água não se apresenta apenas como uma preocupação ambiental urgente, mas também como um desafio que perpassa pelo desenvolvimento de metodologias eficientes e ambientalmente amigáveis (YOUNAS et al., 2021).

2.4.Principais técnicas para a remoção de corantes em efluentes industriais

Devido a maior conscientização ambiental e o rigor crescente das regulamentações ambientais, muitas pesquisas têm sido conduzidas, com vistas a busca e aprimoramento de tecnologias que ofereçam o melhor e mais adequado tratamento para águas residuárias contendo corantes, tendo como principais parâmetros: tempo, custo e eficiência (SINGH et al., 2023).

Muitos estudos têm apresentado métodos para remoção de corantes com relatos frequentes de sucesso. No entanto, embora haja uma ampla gama de técnicas disponíveis, nem todas se mostram eficazes ou adequadas para a aplicação prática devido às suas limitações (YOUNAS et al., 2021). Um método para ser considerado eficaz na remoção de corantes precisa ser eficiente na eliminação desses compostos em um curto período de tempo, garantindo que não ocorram poluições secundárias. Além disso, o processo deve ser cuidadosamente controlado para que seja evitada a formação de subprodutos tóxicos, ou ainda mais prejudiciais que o próprio corante (AL-TOHAMY et al., 2022).

Existem três categorias que são amplamente utilizadas no tratamento de efluentes que contém corantes: as remediações químicas, físicas e biológicas (HAMAD et al., 2022). No âmbito dos tratamentos físicos estão a adsorção, filtração por membrana, troca iônica, flotação, sedimentação, irradiação e técnicas eletroquímicas, já os tratamentos físico-químicos incluem coagulação e floculação, osmose reversa, oxidação química e ozonização. O tratamento biológico inclui técnicas envolvendo lodo ativado e processos de biorremediação utilizando bactérias, fungos ou algas (LEAL et al., 2021).

A maioria das tecnologias disponíveis apresentam limitações. Apesar de serem técnicas amplamente utilizadas na remoção de corantes em águas residuais, sua

aplicação em larga escala enfrenta obstáculos, principalmente pelos custos elevados e pela quantidade considerável de lodo gerado. Esse resíduo, além de não ser destruído durante o processo, pode se tornar perigoso, exigindo métodos complexos para sua remoção e descarte adequado, o que limita ainda mais a sua viabilidade (HAMAD et al., 2022; LEAL et al., 2021).

Para além disso, os tratamentos químicos voltados para a remoção de corantes em efluentes industriais, apesar de serem eficientes na remoção da cor, apresentam custos mais elevados se comparados aos métodos físicos e biológicos. Isso se deve ao elevado consumo de agentes oxidantes, como cloro e ozônio que demandam equipamentos especializados de alto custo e intensivo consumo de energia, tornando o processo ainda menos viável em escalas maiores (LEAL et al., 2021). As Tabelas 1 e 2 destacam alguns tratamentos físicos e químicos, respectivamente, utilizados na remoção de corantes.

Tabela 1. Vantagens e desvantagens de alguns tratamentos físicos usados na remoção de corantes em meio aquoso.

Tratamento	Sistema	Remoção de cor	Parâmetros que influenciam o tratamento	Vantagens	Desvantagens
Adsorção (carvão ativado — materiais adsorventes)	Verde Claro SF.	Associado aos parâmetros operacionais.	Tempo de contato, tamanho de partícula adsorvente, concentração adsorvente, pH	Entre 75% e 86% da adsorção ocorreu nas primeiras 2 h.	Processos de dessorção são necessários para remover o corante e têm custos operacionais relativamente altos.
	Violeta cristal	Entre 72,2% e 97,8%. *	pH, material adsorvente, temperatura de adsorção, área de superfície adsorvente.	Alta capacidade de adsorção.	São necessárias altas temperaturas (70 °C), o que aumenta os custos operacionais.

Nanofiltração (membrana composta)	Vermelho Congo, Azul Metílico, Amarelo Pôr do Sol e Vermelho Neutro.	Entre 80,6% e 99,8%. *	Composição da membrana e peso molecular de corte, fluxo de alimentação e carga de corante.	Alta eficiência e possível reutilização de corante.	Adsorção de corante de membrana, alto custo e procedimentos de limpeza de membrana necessários.
Flotação	Vermelho 3BS, Azul Marinho SG e Amarelo S3R	Não especificado	Agitação, tipo de aspersor de gás, alcance do poro	Método de separação eficiente para remoção de óleo, íons dissolvidos, graxa, biomoléculas e sólidos suspensos em água.	Pré-tratamentos com coagulantes ou biossurfactantes são necessários para remoção de corantes.
Irradiação	Azul de metileno, vermelho reativo KE-	Entre 31,0 e 85,0%. *	Composição, hidrofiliabilidade e porosidade da membrana, pH e sais, estrutura do	Degradação sob irradiação de luz visível.	Use solventes tóxicos. A presença de sais diminui a remoção de cor.

	3B, laranja reativo XBR.		cromóforo, tempo de irradiação.		
--	--------------------------	--	---------------------------------	--	--

Fonte: LEAL et al. 2021.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens de alguns tratamentos físicos usados na remoção de corantes em meio aquoso.

Tratamento	Sistema	Remoção de cor	Parâmetros que influenciam o tratamento	Vantagens	Desvantagens
Ozonização	Águas residuais coloridas	25,0%	pH, produção de ozônio, concentração de corante.	Fácil aplicação industrial (tratamento no local) e sem geração de lodo.	Alto custo de consumo de energia, baixa eficiência de remoção. Qualidade do efluente.
Sonólise	Águas residuais coloridas	15,0%	pH, potência sonora.	Não há produção adicional de lodo.	Alto custo e consumo de energia, baixa eficiência de

					remoção requer altos volumes de oxigênio dissolvido.
Coagulação— floculação	Preto Ácido 210.	93,2%	pH e a dose do coagulante.	Simples e econômico.	Alguns produtos químicos são tóxicos, gerando lodo.
Eletroquímica	Violeta Reativo 5	Entre 26,0% e 85,0% *	Concentração inicial de corante, densidade de corrente, pH e tempo de eletrólise.	A descoloração obtida é rápida (apenas 70 min).	A eficiência depende de fatores que afetam a eficiência de remoção.
Oxidação eletroquímica	Efluente sintético com 16 corantes	Entre 13,9% e 94,0% *	Salinidade, pH, tipo e concentração de eletrólito e tempo de tratamento.	A descoloração de efluentes é rápida e eficiente, fácil de implementar.	Processo com alto consumo de energia, requer compostos catalíticos.

Processo de oxidação avançado (UV/H ₂ O ₂)	Reativo Verde 19	99%	Nível de irradiação, pH, razão corante/H ₂ O ₂ , estrutura do corante.	Fácil manuseio, alta estabilidade, sem formação de lodo e alta taxa de mineralização.	Produtos caros e indesejáveis são gerados.
Fenton e Fotofenton	Laranja Reativa 4	Entre 56,2% e 98,1%. *	pH, temperatura, concentração de reagentes	Não são necessários sistemas pressurizados complicados para o processo de oxidação e os reagentes são econômicos.	Requer pH ácido (3,0), não pode remover corantes dispersos e cuba, alta geração de lodo de ferro.

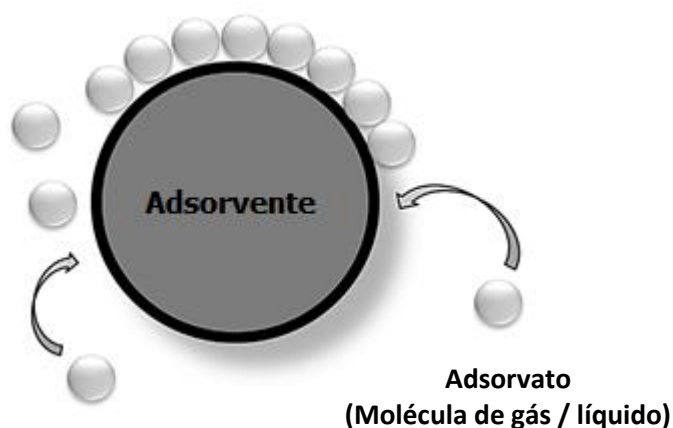
Fonte: LEAL et al., 2021.

2.5. Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve a capacidade de certos sólidos (adsorvente) de capturar e concentrar substâncias (adsorvato) presentes em fluídos líquidos ou gasosos em sua superfície (POURHAKKAK et al., 2021). Esse fenômeno ocorre devido à adesão de íons, átomos ou moléculas do fluido ao material adsorvente criando uma camada sobre sua superfície. A eficiência do processo é diretamente influenciada pelas propriedades texturais do sólido utilizado como adsorvente (GHAEDI, 2021).

Quanto maior for a área superficial por unidade de massa do material adsorvente, mais eficiente será a remoção dos componentes presentes no fluido. Esse mecanismo facilita a separação de substâncias e é amplamente utilizado em diversos processos industriais de purificação e remoção de poluentes uma vez que o adsorvente retém seletivamente as moléculas desejadas, formando uma camada estável na superfície do material sólido (GHAEDI, 2021; CHUAN et al., 2020). Uma ilustração do processo de adsorção é apresentada na Figura 6.

Figura 6. Processo de adsorção, interação entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato.



Fonte: RUDI et al., 2020.

O processo de adsorção se dá devido à interação eletrostática dos componentes presentes na superfície do material sólido que atraem e retêm as moléculas, átomos e íons nessa superfície. As principais forças envolvidas no processo de adsorção são as interações de Van der Waals, que são forças intermoleculares fracas e as ligações químicas, como, por exemplo, as ligações covalentes (WANG et al., 2019). O mecanismo de adsorção de um soluto em um

adsorvente ocorre de maneira sequencial em várias etapas, cada uma relacionada como as substâncias (moléculas, átomos e íons) interagem com a superfície do adsorvente: a difusão externa envolve o mecanismo das moléculas do soluto que estão presentes no fluido (fase em massa), em direção a superfície do adsorvente; difusão interna que é quando as moléculas do adsorvato já estão dentro dos poros do adsorvente; difusão na parte superficial quando as moléculas estão na superfície do sólido e processos elementares de adsorção-dessorção (MUSAH et al., 2022).

A adsorção pode ser física, Figura 7 (a), ou química Figura 7 (b) o que vai determinar a sua classificação é a natureza das forças envolvidas. A adsorção física é um fenômeno no qual as moléculas do adsorvato se acumulam na superfície do adsorvente por meio de forças relativamente fracas. Essas interações ocorrem por meio de Forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio, e interações dipolo-dipolo. A fisissorção geralmente ocorre em temperaturas mais baixas e possui uma característica importante de formar multicamadas na superfície do adsorvente, o que resulta em uma alta capacidade de adsorção (CHUAM et al., 2020).

Por outro lado, a adsorção química é o processo irreversível em que as moléculas de um adsorvato se ligam de forma mais intensa à superfície de um adsorvente através de ligações covalentes, onde os átomos do adsorvato se unem com os átomos do adsorvente formando novos compostos ou por transferência de elétrons (LIU et al., 2019).

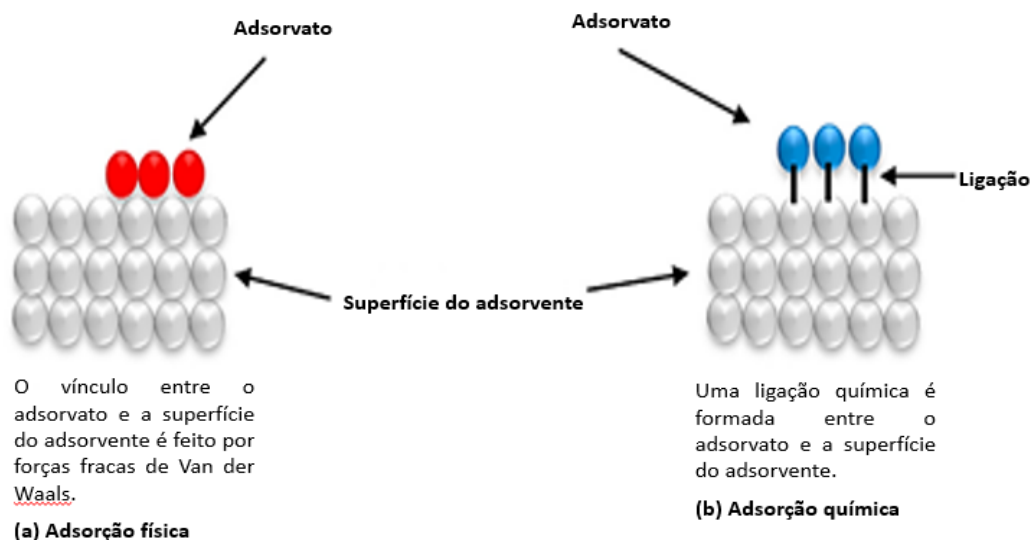
2.5.1. Fatores que influenciam no processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção resultam de uma combinação de forças físicas e químicas que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato (GHAEDI, 2021). Diferentes fatores influenciam nesse processo, como a área superficial disponível para adsorção, as características do adsorvente e do adsorvato, a temperatura, o tipo de solvente utilizado e o pH do meio são alguns desses fatores (LI et al., 2020; XIAO et al., 2021).

O pH desempenha um papel importante, pois afeta diretamente a carga da superfície do adsorvente e a natureza do adsorvato, influenciando a eficiência da adsorção. O ajuste do pH da solução de trabalho governa a distribuição de

cargas o que pode maximizar a adsorção em condições ideais (KHUMBAR et al., 2022).

Figura 7. Modelo do mecanismo de adsorção física (a) e química (b).



Fonte: RUDI et al., 2020.

Tabela 3. Algumas características da fisissorção e quimissorção.

Adsorção física	Adsorção química
Forças de van der Waals	Troca ou partilha de elétrons
Inespecífica	Altamente específica
Calor envolvido é abaixo de 10 kcal/mol	Calor envolvido acima de 2 kcal/mol
Ocorre em toda superfície do adsorvente (não localizada)	Ocorre apenas nos sítios ativos (localizada)
Processo rápido e reversível	Processo irreversível
Possibilidade de formação de várias camadas de moléculas adsorvidas	O processo é em monocamada
Energia de ativação baixa	A energia de ativação pode ser elevada

Fonte: GHAEDI, 2021.

Para além disso, o pH define o grau de ionização de compostos ácidos ou básicos afetando a interação entre o adsorvente e o adsorvato, efeito esse que

pode variar em intensidade de acordo com o adsorvente utilizado, já que as cargas presentes na superfície do adsorvente dependem tanto de sua composição química, quanto de suas características estruturais (ZHANG et al., 2019). Dessa forma, a eficiência da adsorção pode ser maior ou menor dependendo de como o pH ajusta a polaridade e a carga elétrica de ambas as partes envolvidas no processo (TEE et al., 2022).

As características do adsorvente também são fatores importantes para determinar a eficiência do processo de adsorção, uma vez que a massa do adsorvente influencia diretamente a quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície (XIAO et al., 2021; RATHI, 2021). Quanto maior a massa do adsorvente, mais sítios disponíveis e maior a capacidade de adsorção. Além disso, a capacidade de interação entre adsorvente e adsorvato também é um fator importante, pois adsorventes com maior afinidade pelo adsorvato tendem a reter as moléculas, do adsorvato com mais eficiência (ZHANG et al., 2019).

Outro fato relevante é a cinética do processo, que é o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido. Adsorventes com maior área superficial e maior afinidade pelo adsorvato geralmente atingem esse equilíbrio mais rapidamente, resultando em um processo de adsorção mais eficiente (POURHAKKAK et al., 2021).

2.6. Carvão ativado

A adsorção é um processo fundamental em diversas aplicações industriais, e os carvões ativados se destacam nesse contexto devido à sua estrutura porosa e elevada área superficial. Essas características atribuem a esse material uma ótima capacidade de retenção de impurezas em sua superfície. Além disso, a facilidade de operação dos carvões ativados é um fator que corrobora para a sua aplicação em larga escala proporcionando às indústrias uma abordagem prática no que diz respeito à remoção eficiente de poluentes (MOURA et al., 2021).

Por estes motivos, mundialmente, o carvão ativado é um dos materiais carbonáceos mais utilizados como adsorventes no tratamento de águas residuais, pois, além das características citadas anteriormente, esse material ainda possui alta estabilidade físico-química e excelente reatividade superficial (JJAGWE, et al., 2021).

As matérias-primas mais utilizadas na síntese do carvão ativado são madeira, carvão, petróleo residual, turfa, linóleo e polímeros, materiais estes que, além de serem caros não são renováveis (SKOCZKO et al., 2024). Vale salientar que o crescente interesse nas aplicações de carvões ativados resultou em um aumento significativo da demanda por esse material nos últimos anos. Esse aumento da demanda, combinado com a limitada disponibilidade das matérias-primas que normalmente servem como precursoras na sua produção, tem gerado uma escassez desses insumos. A soma desses fatores tem ocasionado uma elevação dos preços dos carvões ativados (SANTOS, 2023).

Apesar de se apresentar como uma solução eficaz na remoção de poluentes, sob o ponto de vista econômico, o alto custo pode limitar a aplicação do carvão ativado em larga escala. Sob esse ponto de vista, é de considerável relevância a pesquisa por materiais e métodos que possam resultar em diminuição dos custos de produção. Nesse sentido, resíduos agroindústrias têm sido investigados como adsorventes em efluentes industriais (LERMEN et al., 2021).

2.7. Biomassas

As biomassas, compostas por materiais orgânicos de origem animal ou vegetal, são não fósseis e biodegradáveis. Segundo especialistas em sustentabilidade, o aproveitamento desses recursos é crucial para implementar práticas de técnicas sustentáveis, pois a biomassa pode servir como uma fonte importante de alimentos e matérias-primas renováveis (KIERZEK; GRYGLEWICZ, 2020).

As propriedades físicas das diversas biomassas apresentam uma considerável variação, refletindo uma heterogeneidade que não se limita apenas às diferentes espécies, mas também se observa dentro da mesma espécie (TEE et al., 2022). Isso ocorre porque fatores como localização geográfica, práticas de cultivo, padrões de precipitação, condições climáticas, características genéticas e estágios de maturação podem influenciar na biomassa. No entanto, é importante ressaltar que apesar dessas variações, biomassas da mesma espécie tendem a manter propriedades específicas o que as tornam valiosas para diferentes aplicações (SAKA et al., 2023).

Os resíduos gerados pelo processamento de frutas são uma importante fonte de biomassa lignocelulósica no Brasil. De acordo com dados recentes, o Brasil

é o terceiro maior produtor de frutas do mundo, ficando atrás apenas da China e da Índia (BORNAL et al., 2021). Essa significativa produção de frutas não só destaca a relevância do setor agrícola brasileiro, mas também enfatiza o potencial de aproveitamento dos resíduos para aplicações sustentáveis e inovadoras (TEJADA-TOVAR et al., 2023).

2.8. Reaproveitamento de resíduos da agroindústria

O processamento e a comercialização de sucos e polpas congeladas representam uma solução viável para aumentar o consumo de frutas e seus derivados, especialmente em um cenário onde a praticidade é um fator cada vez mais valorizado pelos consumidores. Além disso, esse tipo de produto facilita o armazenamento prolongado, permitindo o consumo de frutas fora de safra (SANTOS et al., 2020; LEAL et al. 2024).

A fruticultura no Brasil abrange aproximadamente 2 milhões de hectares dedicados ao cultivo de frutas tropicais, subtropicais e de clima temperado. Esse setor, além de contribuir para a produção agrícola, gera uma quantidade considerável de resíduos especialmente na forma de cascas e bagaços resultante principalmente da produção de sucos e polpas (LERMEN et al., 2021).

Diante desse cenário, o Brasil se destaca pela considerável produção de 597 milhões de toneladas de biomassa lignocelulósica, proveniente do cultivo desses produtos agrícolas em seus 72 milhões de hectares de terras cultivadas. Essa vasta quantidade de biomassa não apenas evidencia o potencial agrícola do país, mas também se configura como um recurso valioso para uma variedade de aplicações (SANTOS, 2023).

Apesar de trazer inúmeros benefícios, todo esse processamento de frutas gera elevadas quantidades de resíduos que, se não descartados de maneira adequada, podem se tornar potenciais poluidores do meio ambiente. Estima-se que cerca de 40% do volume total de frutas processadas se converte em resíduos (NOGUEIRA et al., 2019). O descarte inadequado desses resíduos não apenas agrava a poluição dos recursos naturais, mas também leva à perda de energia contida em seus componentes.

Dentre os materiais que vêm sendo amplamente estudados e aplicados como adsorventes na remoção de contaminantes de soluções aquosas, os resíduos agroindustriais têm recebido uma atenção especial, uma vez que se

destacam por serem opções viáveis e sustentáveis devido à sua disponibilidade e baixo custo (MAGALHÃES et al., 2023). Para além disso, o uso desses resíduos na produção de combustíveis e outros materiais de maior valor agregado surge como uma alternativa promissora para minimizar os impactos negativos associados aos processos industriais (TEE et al., 2022).

Os resíduos da agroindústria são formados por uma mistura complexa de substâncias, incluindo lignina, celulose, hemicelulose, lipídeos, proteínas, açúcares, água e substratos lignocelulósicos, entre outros compostos (MEHMOOD, 2021). Essa diversidade química confere aos resíduos uma gama de grupos funcionais que podem interagir de diferentes maneiras com contaminantes em processos de adsorção (LIU et al., 2022).

De acordo com Tee et al. (2022), a capacidade de adsorção dos materiais lignocelulósicos pode ser atribuída, não apenas à disponibilidade de sítios ativos em suas superfícies, mas também a abundância de grupos funcionais que contribuem para os processos de atração entre esses materiais e os poluentes do meio reacional no qual ele se encontra. Segundo Liu e colaboradores (2022) Esses grupos funcionais, presentes nessas biomassas, incluem acetamidos, carbonilos, fenólicos, polissacarídeos estruturais, amido, amino, entre outros. Essa diversidade química permite que os materiais interajam de maneira eficaz com uma variedade de contaminantes o que comprova sua eficácia na remoção de poluentes em diferentes contextos.

2.8.1. Cajá (*espécies Spondias mombin*)

O gênero cajazeira, que pertence à família Anacardiaceae, inclui entre 60 e 75 gêneros de 600 espécies. Essa família está distribuída em regiões tropicais da América, África e Ásia. No que se refere ao gênero *Spondias*, que abrange as cajazeiras, estima-se que existam de 14 a 20 espécies em todo o mundo, sendo que nas Américas, esse número varia entre 4 a 7 espécies. No Brasil, ela é encontrada nas regiões norte e nordeste do país sendo consumida tanto in natura, quanto utilizada para fazer sucos, sorvetes, geleias e conservas de frutas (SANTOS, et al., 2019).

O fruto da cajazeira é chamado de drupa, um tipo de fruto carnoso que tem apenas uma semente. Ele mede entre 3 e 4 cm de comprimento, tem formato oval ou alongado e é achatado na base, com uma coloração que vai do amarelo

ao laranja. A casca é fina e lisa, e a polpa é succulenta, também variando do amarelo ao laranja essa polpa tem um sabor doce e levemente ácido, que costuma ser bem agradável. O caroço, ou endocarpo, é grande, branco, rígido, e enrugado, podendo conter de 0 a 5 sementes (FONSECA et al., 2019).

De acordo com Santos e colaboradores (2019), apesar da camada fina de polpa, o cajá apresenta um bom rendimento em peso já que seu caroço, embora volumoso, é relativamente leve. Fonseca e colaboradores (2019) ainda ressaltam que a casca do cajá representa entre 8,4 e 18,7% do seu peso total, enquanto o caroço pode corresponder de 15,7% a 46% do peso da fruta. Devido ao seu caráter ácido, o consumo do cajá é pouco comum, em contrapartida ele é amplamente utilizado principalmente na fabricação de polpas.

2.8.2. Goiaba (*Psidium Guajava*)

A goiabeira, originária da América do Sul adaptou-se a regiões tropicais e subtropicais, sendo amplamente cultivada. Suas frutas possuem alto valor econômico por sua qualidade, rápida aceitação e riqueza em nutrientes, principalmente vitamina C. Com frutos firmes, polpa avermelhada e longa vida útil, a goiaba é ideal para exportação e bem recebida, tanto no mercado de frutas frescas, quanto em derivados (GOMES et al., 2023).

Essa árvore frutífera de pequeno porte da família Mirtaceae atinge até dez metros de altura e ocorre naturalmente em todas as regiões do Brasil. Caracteriza-se por um tronco e galhos com a casca fina, pardo-avermelhada e descamante. Suas folhas são dispostas de forma oposta e simples, medem entre 8 e 12 cm de comprimento e 3 a 6 cm de largura. A floração dessa árvore ocorre entre setembro e novembro e seus frutos tendem a amadurecer no período de dezembro a março (EMBRAPA, 2022).

A goiaba ocupa uma posição de destaque entre as frutas mais cultivadas do nacionalmente com uma área plantada de, aproximadamente, 8 mil hectares no Brasil, sendo que 62% dessa produção está concentrada na região nordeste (LANDAU et al, 2020). Além do seu consumo fresco a goiaba é amplamente utilizada em diversos produtos como doces, geleias, sucos, entre outros, o que faz com que esse fruto seja um ingrediente essencial na indústria alimentícia brasileira (SOUZA; FERRAREZZI JÚNIOR, 2022).

A produção anual de goiaba variou pouco durante a década de 90, mas depois passou a crescer até 2004 e a produção voltou a aumentar, em média, entre 2009 e 2016. No ano de 2015 registrou a maior produção desse período alcançando mais de 420 mil toneladas, enquanto a menor produção ocorreu em 1999 com pouco mais de 200 mil toneladas (LANDAU et al., 2020).

Diante do exposto é possível inferir que com a ampla oferta dessas frutas e variadas destinações de uso, há também uma grande geração de resíduos em todos os processos dos quais elas fazem parte. Com vistas às aplicações desses resíduos lignocelulósicos, vale destacar a produção de biossorventes para a adsorção de poluentes como corantes, metais pesados, entre outros. Esses resíduos quando submetidos à um processo de carbonização hidrotérmica convertem-se em um material carbonáceo com textura porosa, propriedades hidrofílicas e superfície com grupos funcionais oxigenados (hidroxila, carbonila e carboxila) (MAGALHÃES et al., 2022).

Dentre esses materiais carbonáceos estão os hidrocarvões que apresentam grandes funcionalidades para serem utilizados como adsorventes, além de se tratar de uma opção viável sob o ponto de vista econômico, eficaz e sustentável no tratamento de efluentes contaminados por corantes (LERMEN et al., 2021; ANDRADE et al., 2022; MAGALHÃES et al., 2022).

2.9. Hidrocarvões sintetizados por HTC

Com o intuito de reduzir os problemas ambientais associados ao descarte inadequado de resíduos agroindustriais e agregar valor a esses subprodutos, os processos de conversão termoquímica vem despertando interesse entre os pesquisadores. Além dessa abordagem ser uma alternativa eficaz para a gestão de resíduos agroindustriais, ela também maximiza a utilização desses materiais em novas aplicações sustentáveis e ambientalmente amigáveis (BOREL et al., 2018). Dentre esses processos termoquímicos, a carbonização hidrotérmica (HTC) atrai a atenção devido à sua simplicidade e baixo custo de operação (CAVALI et al., 2023).

Friedrich Bergius (1884 – 1949) foi um pioneiro na pesquisa sobre carbonização hidrotérmica. Em 1911, ao estudar a produção de hidrogênio a partir da oxidação do carvão, ele descobriu que a turfa, quando utilizada como precursor, gerava um resíduo carbonáceo com propriedades semelhantes ao

carvão natural (NICOLAE et al., 2020). Esse trabalho inovador levou Bergius a receber o prêmio Nobel em Química, em reconhecimento ao seu papel na invenção e desenvolvimento de processos químicos sob alta pressão (TITIRICI et al., 2015).

A busca por materiais que exijam menor consumo de energia e tenham alto potencial de adsorção tem impulsionado o interesse de pesquisadores em processos inovadores, como a HTC. Este método é particularmente vantajoso e ambientalmente amigável por utilizar a água como solvente e catalisador, além de operar em temperaturas mais amenas e apresentando como resultado materiais com alto teor de carbono (MOURA et al., 2021).

O princípio da HTC é o aquecimento da biomassa em presença de água em um recipiente fechado, sob temperaturas que variam de 150°C a 280°C sob pressão autógena. Esse processo resulta na produção de vários produtos, incluindo frações líquidas, gasosas e sólidas (KHAN et al., 2019). Quando esse processo é feito em temperaturas menores que 280°C, o seu resultado é materiais sólidos que possuem em sua estrutura diversos grupos funcionais, os hidrocarvões (CAVALI et al., 2023; KHAN et al., 2019). Os hidrocarvões são materiais hidrofílicos com alto teor de carbono, estrutura aromática e que possuem em sua superfície grupos funcionais contendo oxigênio: fenólico, carbonílico e carboxílico (MOURA et al., 2021).

Os hidrocarvões obtidos através da HTC oferecem uma ampla gama de aplicações. Pesquisas indicam que esses materiais podem ser usados como suporte de proteínas, servindo como substrato para cultivo de microrganismos ou células; aditivos para melhoramento de solos, promovendo a atividade microbiana benéfica; substitutos de turfa, utilizados como meio de crescimento orgânico; combustíveis sólidos, como fontes de energia e também amplamente utilizados na remoção de poluentes ambientais como metais pesados e contaminantes orgânicos (ZHANG et al., 2019; AZZAZ, et al., 2020; HA et al., 2024).

Assim sendo, o hidrocarvão é frequentemente investigado como um adsorvente eficaz para poluentes em meio aquoso, incluindo metais tóxicos e corantes presentes nas águas residuais de diversas indústrias, como têxteis, alimentícias, tinturarias, gráficas e de papel celulose (HA et al., 2024).

Sua estrutura porosa e alta área superficial o tornam especialmente adequado para reter em sua superfície essas substâncias nocivas, contribuindo para purificação da água e mitigação dos impactos ambientais associados à poluição hídrica (MOURA et al., 2021).

2.10. Modelos cinéticos

Diversos modelos são apresentados na literatura para explicar a cinética de adsorção, sendo os mais comuns os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Esses modelos cinéticos lineares são utilizados para determinar o mecanismo predominante no processo de adsorção e ajudam a descrever como o soluto se fixa à superfície do adsorvente ao longo do tempo. No entanto, alguns desses modelos, às vezes, não conseguem abarcar a complexidade do processo, quando isso acontece os modelos de difusão de partículas se mostram mais adequados, uma vez que consideram a influência da difusão dentro dos poros das partículas, fornecendo uma descrição mais precisa do mecanismo de adsorção (MUTHUKKUMARAN; ARAVAMUDAN, 2017).

2.10.1. Cinética de pseudo-primeira ordem

De acordo com Streit et al. (2024), o modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren assume que a taxa de adsorção ao longo do tempo é proporcional à diferença entre a quantidade máxima que pode ser adsorvida e a quantidade já adsorvida naquele momento. Ou seja, quanto mais próximo o sistema está do equilíbrio, menor será a taxa de adsorção e essa taxa diminui à medida que o material adsorvente se aproxima de sua capacidade máxima de adsorção.

A equação de pseudo-primeira ordem pode ser desenvolvida da seguinte maneira:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad \text{Eq. 1}$$

onde Q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio, Q_t é a capacidade de adsorção no tempo em minutos e K_1 , dado em min^{-1} , é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem.

Integrando a equação 1 e considerando $Q_t = 0$, quando $t = 0$ e $Q_t = Q_t$, em $t=t$, temos:

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{Log} Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. 2}$$

A partir da linearização da equação 2 é possível encontrar os valores de Q_e e K_1 através do gráfico de $\log (Q_e - Q_t)$ versus t .

2.10.2. Cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem é baseado na quantidade de soluto já adsorvida no adsorvente e pode ser representado pela equação 3.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq. 3}$$

Integrando a equação 3 nas condições: $Q_t = 0$, quando $t = 0$ e $Q_t = Q_t$, em $t=t$, temos:

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t \quad \text{Eq. 4}$$

que pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{Eq. 5}$$

onde Q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio, Q_t é a capacidade de adsorção no tempo em minutos e K_2 , dado em $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$, é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem.

Pode-se determinar Q_e e K_2 experimentalmente usando o gráfico de t (tempo) dividido pela quantidade adsorvida no equilíbrio, Q_e , em função de t (tempo). Com esses valores, é possível calcular tanto a capacidade de adsorção no equilíbrio (Q_e), quanto a constante de segunda ordem (k_2), que descreve a velocidade do processo de adsorção.

2.10.3. Modelo de Elovich

Foi proposta pela primeira vez por Roginsky e Zeldovich em 1934 para descrever a adsorção de CO no dióxido de manganês. Cujas forma não linear é dada pela equação 6 (TAN; HAMEED, 2017).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

α : taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$);

β : constante de dessorção (mg g^{-1});

q_t : quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa

(mg g⁻¹) utilizada no tempo t;

Após integração e aplicando as mesmas condições de contorno da equação de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem a equação toma a seguinte forma linear (NASCIMENTO et al., 2020):

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \text{Eq.7}$$

O gráfico (q) *versus* ln(t) gera uma reta em que se obtêm os parâmetros α e β a partir do coeficiente linear e angular da reta respectivamente (NASCIMENTO et al., 2020).

2.11. Isotermas de adsorção

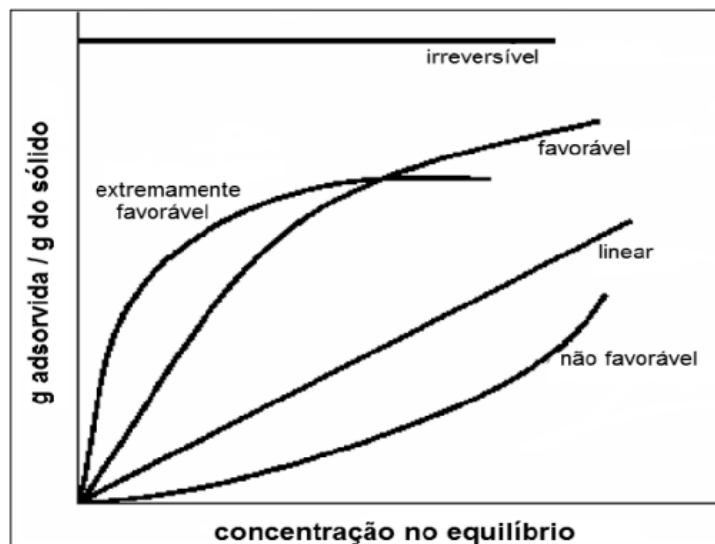
O conceito de isotermas de adsorção é fundamental para entender como a adsorção ocorre em um material. De acordo com Pourhakkak e colaboradores (2021), uma isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade da substância adsorvida na superfície de um adsorvente e a concentração do adsorvato na fase fluida ao redor, mantendo a pressão e temperatura constantes. As informações de equilíbrio de adsorção são essenciais para entender como um processo de adsorção ocorre de maneira eficiente e previsível (SALEH, 2022).

Para além disso, os dados de equilíbrio de adsorção podem ser modelados por diferentes isotermas, permitindo uma análise detalhada dos mecanismos de adsorção, da capacidade máxima de adsorção e das propriedades dos adsorventes. No mais, é possível entender como os adsorvatos interagem com a superfície do adsorvente e identificar as condições que otimizam o processo. Essas informações são cruciais para otimizar o uso de adsorventes em aplicações ambientais (WANG; GUO, 2020).

Analisando a Figura 8 é possível perceber que nas isotermas lineares a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio, sem um limite máximo de adsorção. Isotermas côncavas para baixo indicam alta remoção de adsorvato, mesmo em baixas concentrações, enquanto isotermas côncavas para cima mostram eficiência apenas em concentrações elevadas. Já a isoterma

reversível, um caso extremo de isothermas favoráveis, apresenta uma capacidade de remoção eficaz, mesmo em concentrações muito baixas.

Figura 8. Formas comuns de uma isoterma de adsorção.



Fonte: NETO et al., 2014.

Recentemente, a regressão linear tem se destacado como uma ferramenta essencial na definição dos modelos de adsorção mais adequados, pois quantifica a distribuição de adsorvatos, analisa o sistema de adsorção e avalia a consistência dos pressupostos teóricos das isothermas e os modelos que têm mais de destaque são as isothermas de Langmuir e Freundlich (POURHAKKAK, 2021).

2.11.1. Isotherma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir foi um dos primeiros a oferecer uma representação matemática das informações sobre adsorção. Esse modelo se baseia em alguns princípios fundamentais:

Equilíbrio: No estado de equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção são iguais.

Uniformidade dos sítios. Todos os sítios de adsorção na superfície do adsorvente têm a mesma energia de adsorção, ou seja, cada sítio é igualmente favorável a adsorção.

Monocamada. As moléculas adsorvidas formam uma única camada na superfície, sem movimentações entre elas e sem interações significativas com as moléculas vizinhas (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020)

Nesse contexto, a quantidade de adsorção é proporcional à fração da superfície do adsorvente que está disponível (ou aberta), enquanto a dessorção é proporcional à fração que já está coberta pelas moléculas adsorvidas. Isso permite entender como diferentes adsorventes se comportam em termos de capacidade de adsorção em diversas condições (AYAWEI et al., 2017).

A equação de Langmuir pode ser descrita em sua forma não linear, equação 8 e linear, equação 9.

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Eq. 8}$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{1}{Q^0} C_e \quad \text{Eq. 9}$$

Onde q_e é quantidade do soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg.g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L^{-1}), Q_0 é a capacidade de adsorção da monocamada (mg.g^{-1}) e b é a constante relacionada com a energia livre de adsorção.

2.11.2. Isoterma de Freundlich

Outra isoterma clássica em estudos de adsorção é a isoterma de Freundlich, essa isoterma descreve a adsorção em superfícies heterogêneas e se baseia na ideia de que a energia de adsorção não é constante, mas varia exponencialmente, isso significa que à medida que mais moléculas de adsorvato se acumulam na superfície do adsorvente, a eficiência da adsorção pode mudar, resultando em uma capacidade de adsorção que não é linear (MUSAH et al., 2022).

As formas não linear e linear do modelo de Freundlich são dadas pelas equações 10 e 11.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \text{ (forma não linear)} \quad \text{Eq. 10}$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \text{ (forma linear)} \quad \text{Eq. 11}$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no Centro de Pesquisa em Química (CEPEQ) localizado na Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), campus de Itapetinga.

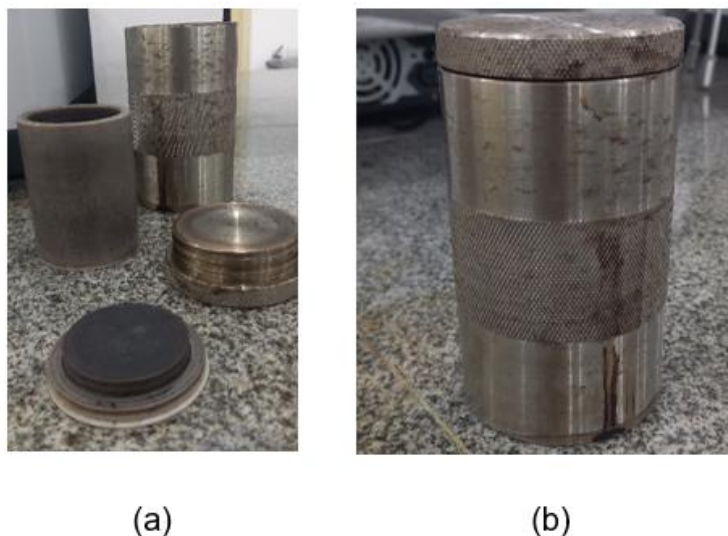
3.1. Obtenção e tratamento da matéria prima

Os resíduos do processamento dos frutos goiaba e cajá foram cedidos por uma agroindústria que produz polpa de frutas localizada na região Sudoeste da Bahia. Após a coleta, foram levados ainda úmidos ao laboratório para lavagem com água e separação manual de fragmentos contendo restos de cascas e polpa. Em seguida foram secos ao sol por 48 h e depois em estufa com circulação de ar a 80° C por 48 h. Após o processo de secagem, os caroços foram peneirados para retirada completa de resíduos da polpa e trituradas em moinho tipo facas com 2 mm de abertura. Os materiais obtidos foram utilizados como matéria prima para produção dos hidrocarvões. Utilizou-se a simbologia G e C para referir-se aos resíduos da goiaba e do cajá respectivamente.

3.2. Preparação dos hidrocarvões

Os hidrocarvões foram sintetizados a partir do método de carbonização hidrotérmica (HTC) utilizando uma autoclave de aço inoxidável (Figura 9). Foram obtidos quatro hidrocarvões variando a matéria prima e o tempo de aquecimento. Em cada experimento, pesou-se 10,0 g da biomassa e adicionou-se 80 mL de água destilada. O sistema foi homogeneizado, transferido para a autoclave e aquecido à temperatura de 180°C durante 12 h e 24 h. Após o tempo da HTC, a estufa foi desligada e o sistema permaneceu fechado até alcançar a temperatura ambiente. Os materiais produzidos foram separados por filtração simples e secos por 24 horas em estufa a 105°C. Na sequência, foram macerados e acondicionados em frascos de polipropileno. Ao final do processo obtiveram-se as amostras descritas na Tabela 4.

Figura 9. Sistema onde foi realizada a carbonização hidrotérmica: (a) sistema desmontando com suas respectivas partes internas (b) sistema fechado.



Fonte: Própria autora

Tabela 4. Nomenclatura utilizada para identificação dos hidrocarvões, sintetizados via carbonização hidrotérmica, a partir da semente da goiaba e do caroço do cajá.

Amostra	Descrição
HG12	Hidrocarvão obtido utilizando caroço da goiaba e tratamento hidrotérmico por 12 h.
HC12	Hidrocarvão obtido utilizando caroço do cajá e tratamento hidrotérmico por 12 h.
HG24	Hidrocarvão obtido utilizando caroço da goiaba e tratamento hidrotérmico por 24 h.
HC24	Hidrocarvão obtido utilizando caroço do cajá e tratamento hidrotérmico por 24 h.

Fonte: Própria autora

3.3. Caracterização dos hidrocarvões

3.3.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para identificar os grupos funcionais presentes na superfície dos hidrocarvões, bem como avaliar possíveis modificações nos modos vibracionais após o processo de adsorção. As medidas foram realizadas em um espectrômetro FTIR modelo IR Prestige-21 (Shimadzu, Quioto, Japão) com pastilhas de brometo de potássio (KBr) contendo cerca de 50 mg da amostra dissolvida e prensada a 60 bar. As medidas foram realizadas com 32 varreduras no intervalo espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e com resolução de 16 cm^{-1} .

3.3.2. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro modelo D2 Phaser (Bruker, Massachusetts, EUA). As análises foram realizadas usando uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54180\text{ \AA}$) sob tensão de 30 kV e corrente de 10 mA. As medidas foram conduzidas em 2θ variando entre 10° e 80° com velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura ifenizada por Energia Dispersiva de Raios X (MEV / EDS)

As imagens foram obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura - Marca: Leo – Modelo 440 com sistema acoplado EDS (Energy Dispersive Spectrometry: detector de Si, marca Oxford, modelo INCAx act com tecnologia Silicon Drift Detector). Os sólidos em pó foram secos em estufa com circulação de ar à temperatura de 105°C por 24 horas, em seguida foram depositados sobre um porta-amostra específico e metalizados com ouro sob vácuo.

3.3.4. Determinação do ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) representa o valor de pH no qual a superfície do material adsorvente possui carga neutra, ou seja, apresenta quantidades iguais de cargas positivas e negativas em sua superfície. A metodologia utilizada para determinar o PCZ dos materiais é denominada “experimento dos 11 pontos” (REGALBUTO; ROBLES, 2004). Nesse método, 50 mg da amostra foram adicionadas em tubos contendo 50 mL de uma solução aquosa com valores de

pH variando entre 1 e 12. Os tubos foram agitados e em seguida os valores de pH foram medidos em um pHmetro portátil HI9829 (HANNA® instruments, São Paulo, Brasil). Para a plotagem dos gráficos, os parâmetros utilizados foram pH inicial versus pH final, sendo que o ponto de carga zero do material corresponde à faixa na qual o pH se mantém constante (independentemente do pH inicial), ou seja, na faixa onde se observou o efeito tampão.

3.4. Aplicação dos hidrocarvões como adsorventes de azo corantes

A capacidade adsorptiva dos hidrocarvões foi avaliada utilizando soluções dos corantes Azul de Metileno (AM) e Violeta Cristal (VC). Foram pesadas, diretamente em tubos Falcon, massas apropriadas dos adsorventes. Na sequência, foram adicionados 25 mL da solução do corante com concentração de 20 mg L⁻¹ e mantendo-se o pH natural das soluções do AM e VC. Todos os tubos ficaram sob agitação orbital à temperatura ambiente. A capacidade de adsorção dos hidrocarvões (q) foi determinada usando-se a Equação 12:

$$q = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad \text{Eq.12}$$

Em que C_o e C_e (mg L⁻¹) são a concentração inicial e final da solução do corante, respectivamente; m (g) é a quantidade do adsorvente e V (L) é o volume da solução do corante. A capacidade de remoção também pode ser expressa em termos de porcentagem, conforme Equação 13:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad \text{Eq. 13}$$

3.4.1. Determinação dos parâmetros experimentais

3.4.1.1. Curva Analítica

Foram obtidas as curvas analíticas referente à absorvância máxima dos corantes nos comprimentos de onda 665 nm e 590 nm para AM e VC respectivamente, com vistas a quantificar as concentrações finais dos corantes após o processo de adsorção. Nesse procedimento, foram preparadas soluções dos corantes avaliados nas concentrações de: 5,0; 10; 15; 20 e 25 mg L⁻¹. As curvas estão apresentadas no Anexo 1.

3.4.1.2. Estudo de massa

Realizou-se o estudo de massa ótima, com vistas a investigar a influência da quantidade do adsorvente na remoção dos corantes. Para tanto, foram avaliadas as seguintes massas: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 g. As massas foram pesadas em balança analítica diretamente em tubos Falcon e adicionou-se 25 mL da solução do corante azul de metileno ou violeta cristal com concentração de 20 mg L⁻¹ (todo procedimento foi feito em triplicata). Em seguida, os sistemas foram mantidos em agitação orbital por 120 min a temperatura ambiente (25 ± 1 °C). Após este tempo, os sistemas foram centrifugados e a concentração da solução sobrenadante foi analisada por espectrofotometria UV-Vis.

3.4.1.3. Análise de Componentes Principais - PCA

Considerando que o estudo de massa deixou dúvidas sobre a melhor massa a ser selecionada (0,3 g ou 0,5 g), pois houve variação entre as amostras, realizou-se a análise por PCA para melhor investigação.

A análise por PCA foi realizada em uma matriz auto-escalada para 40 variáveis (combinações diferentes de tempo e massa) e 04 diferentes hidrocarbões. PCA é uma técnica multivariada que reduz a dimensionalidade dos dados originais através da geração de novas variáveis ortogonais entre si, designadas de componentes principais (PCs) (Correia & Ferreira, 2007). Esse tipo de tratamento é interessante para melhorar a compreensão e interpretação dos dados, de forma a observar a presença ou ausência de agrupamentos entre as amostras (SOUZA *et al.*, 2024).

3.4.1.4. Estudo cinético

Após definição da massa ótima foi investigado o tempo necessário para o sistema adsorvente/adsorbato atingir o equilíbrio, a partir dos ensaios variando o tempo de contato do adsorvente com os sistemas modelos de contaminantes. Para tanto, massas de 0,5 g dos adsorventes foram pesadas em balança analítica diretamente em tubos Falcon de 25 mL. Em seguida, foram adicionadas alíquotas de 20 mL da solução do corante com concentração de 20 mg. L⁻¹ aos respectivos tubos e levados para agitação orbital à temperatura ambiente (25±1). As soluções foram mantidas sob agitação e retiradas alíquotas nos intervalos de tempo de 5,10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, e 180 minutos. Após cada intervalo

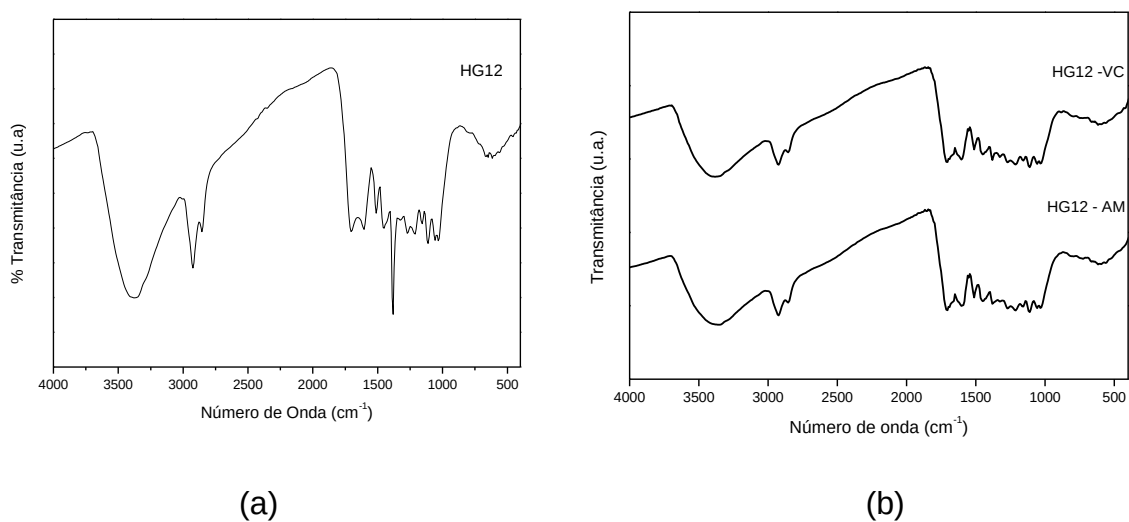
de tempo, as soluções foram centrifugadas e levadas imediatamente para a quantificação no espectrofotômetro UV-Vis.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

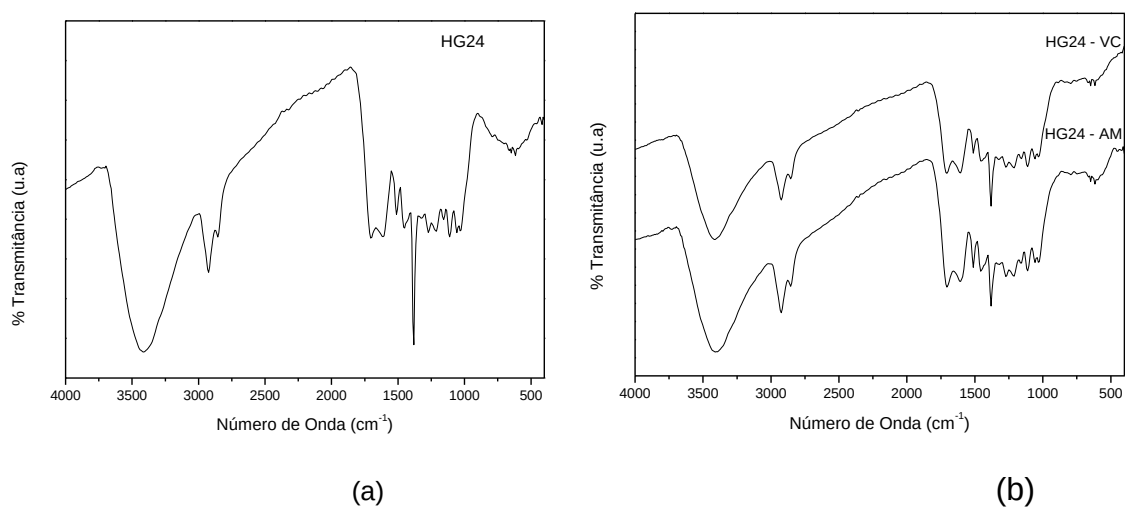
Os espectros FTIR obtidos para os hidrocarvões antes e após o processo de adsorção estão apresentados nas Figuras 10 a 13.

Figura 10. Espectro FTIR da amostra HG12: (a) antes da adsorção (b) após a adsorção.



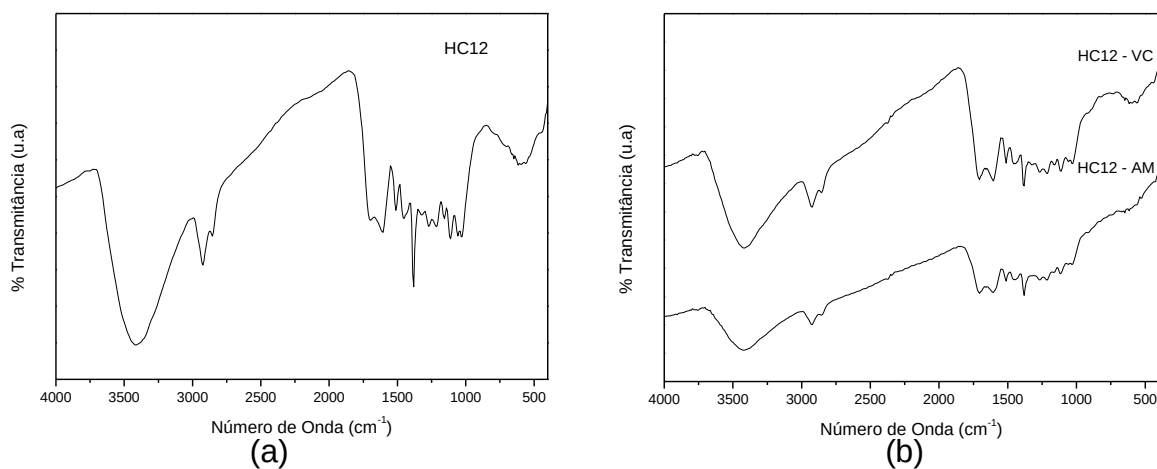
Fonte: própria autora

Figura 11. Espectro FTIR da amostra HG24: (a) antes da adsorção (b) após a adsorção.



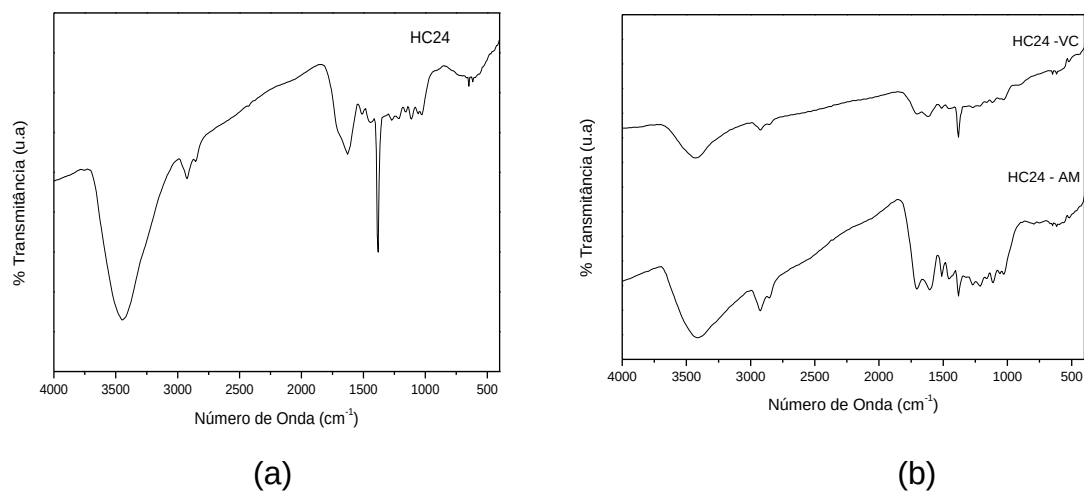
Fonte: própria autora

Figura 12. Espectro FTIR da amostra HC12: (a) antes da adsorção (b) após a adsorção.



Fonte: própria autora

Figura 13. Espectro FTIR da amostra HC24: (a) antes da adsorção (b) após a adsorção.



Fonte: própria autora

Foi possível verificar que os hidrocarbônios produzidos apresentaram, de uma maneira geral, perfis semelhantes. Notou-se uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1} que é típica dos estiramentos da ligação O-H (água, álcool, fenol e ácido carboxílico) ou estiramentos N-H de aminas, bem como pode ser atribuída a ligação O-H dos componentes lignocelulósicos (celulose e lignina). Os sinais que aparecem na região entre $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídos aos estiramentos simétricos e assimétricos C-H do grupo CH_2 . As bandas em número de onda próximo a 1750 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} podem ser atribuídas,

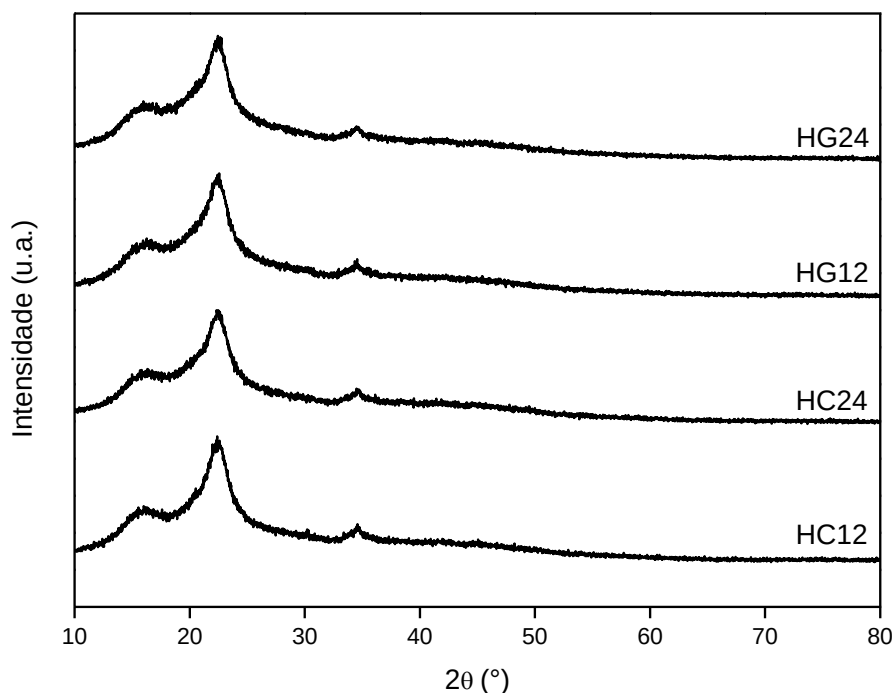
respectivamente, aos estiramentos da ligação C=O da carbonila e aos estiramentos C=C de compostos aromáticos (ORTÍZ-GUTIÉRREZ et al., 2020). As bandas fracas que aparecem na região espectral entre 1500-1400 cm^{-1} são características da ligação C=C em compostos aromáticos (PANG et al, 2019; SILVERSTEIN, 2000). O modo vibracional intenso centrado em torno de 1370 cm^{-1} pode ser resultante da interação de estiramentos dos grupos C-O e O-H em fenóis (CORREIA et al., 2018). As absorções fracas que aparecem entre 1200 e 1100 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C-O de fenol, ligação simples carbono-oxigênio em ácido carboxílico ou estiramentos C-O-C e C-H em compostos aromáticos (ORTÍZ-GUTIÉRREZ et al., 2020). A banda fraca em torno de 1000 cm^{-1} pode ser atribuída as vibrações da ligação C-O de grupos éster, fenóis, álcool ou carboxila, bem como os estiramentos da ligação C-O-C dos compostos lignocelulósicos. As bandas observadas abaixo de 1000 cm^{-1} são geralmente associadas aos estiramentos C-O e deformação angular fora do plano de ligações C-H presentes na estrutura da celulose e/ou de anéis aromáticos presentes na estrutura carbonácea.

Os espectros dos hidrocarvões, após os processos de adsorção, apresentaram alterações em alguns modos vibracionais, especialmente naqueles relacionados aos estiramentos O-H, C-O, C=O e C=C indicando que ocorreram interações das moléculas dos corantes com os grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes.

4.2. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 14 evidenciaram padrão de difração semelhante entre as amostras. Notou-se a presença de alguns picos alargados e de baixa intensidade indicando a formação de estruturas com baixo ordenamento estrutural. Observou-se, em todos os materiais, a presença de reflexões próximas a $2\theta = 16^\circ$, 22° e 35° que, correspondem, respectivamente, aos planos (101), (002) e (040) da celulose (LONG et al., 2019; TKACHENKO et al. 2022). A presença de celulose dos tipos 1 e 2 na estrutura dos hidrocarvões é um indicativo que a temperatura utilizada na síntese hidrotérmica não promoveu uma carbonização completa, indício esse que é corroborado pela presença das bandas relacionadas à celulose nos espectros do FTIR.

Figura 14. Difratogramas de raios X das amostras dos hidrocarbões HG24, HG12, HC24 e HC12.



Fonte: própria autora

4.3. Ponto de carga zero (PCZ)

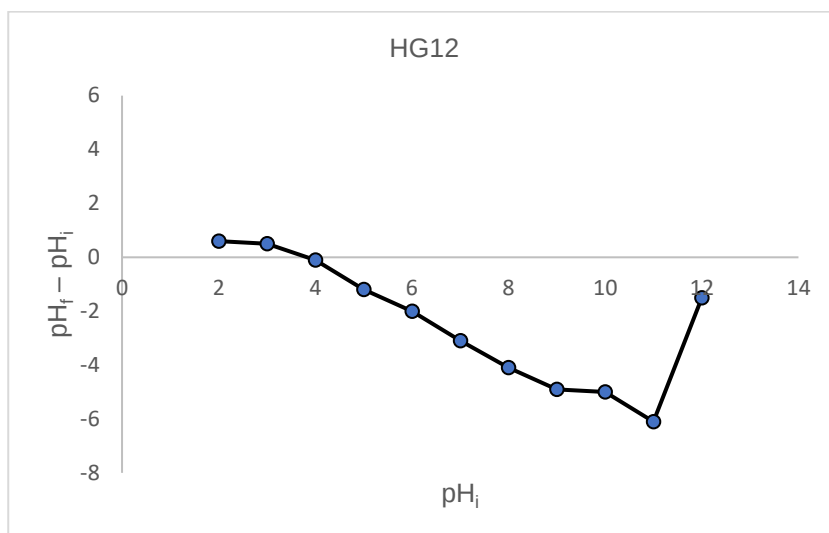
Os resultados obtidos para as medidas do Ponto de Carga Zero (PCZ) estão destacados nas Figuras 15 a 18. Os gráficos foram plotados considerando a relação entre a diferença de pH (pH final - pH inicial) e o pH inicial das soluções. Esse parâmetro é identificado na faixa de pH onde se observa o efeito tampão, ou seja, onde o pH não varia.

De acordo com os resultados, verificou-se que todos os hidrocarbões apresentaram superfícies ácidas, pois o PCZ variou na faixa de 3,1 a 5 entre as amostras. O material HG24 foi o que exibiu superfície mais ácida com PCZ igual a 3,1, enquanto no HG12 verificou-se PCZ igual a 4,0. Notou-se PCZ igual a 5,0 para os dois materiais produzidos com caroço de cajá (HC24 e HC12).

Quando o pH do sistema de adsorção for menor que o PCZ dos adsorventes, a protonação de certos grupos funcionais ocorrerá e o adsorvente se comportará como uma matriz carregada positivamente, atraindo os íons carregados negativamente presentes em solução. No entanto, quando o valor do pH do sistema estiver acima do PCZ, os adsorventes se comportarão como matrizes carregadas negativamente e promoverá maior interação com espécies de carga superficial

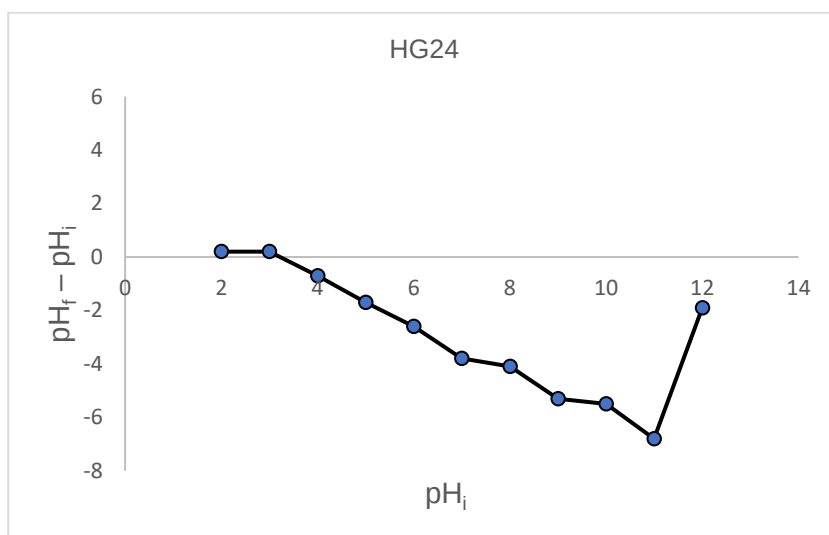
positiva (ANDRADE et al.,2022). Dessa forma, considerando que os corantes azul de metileno e violeta cristal, estudados nesse trabalho, são catiônicos, o processo de adsorção será favorecido em pH superior ao PCZ dos hidrocarvões. Todo esse estudo foi conduzido no pH natural das soluções azul de metileno e violeta cristal.

Figura 15. PCZ da amostra HG12.



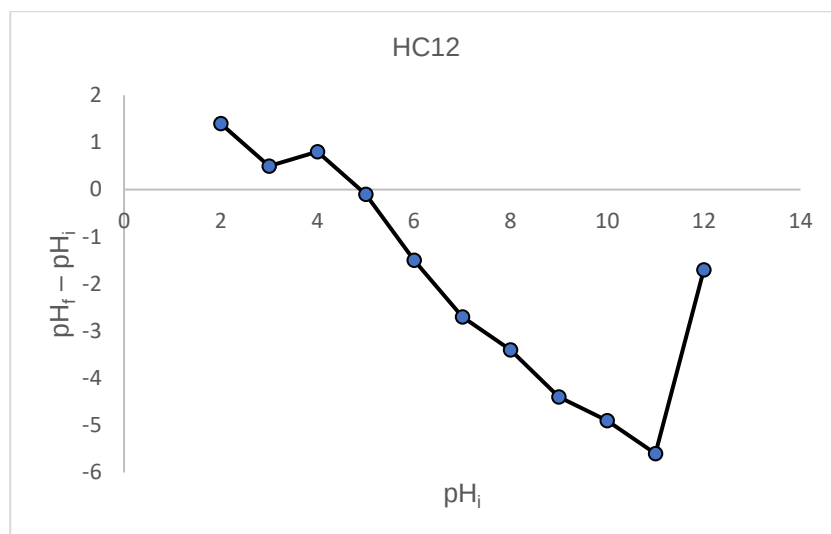
Fonte: própria autora

Figura 16. PCZ da amostra HG24.



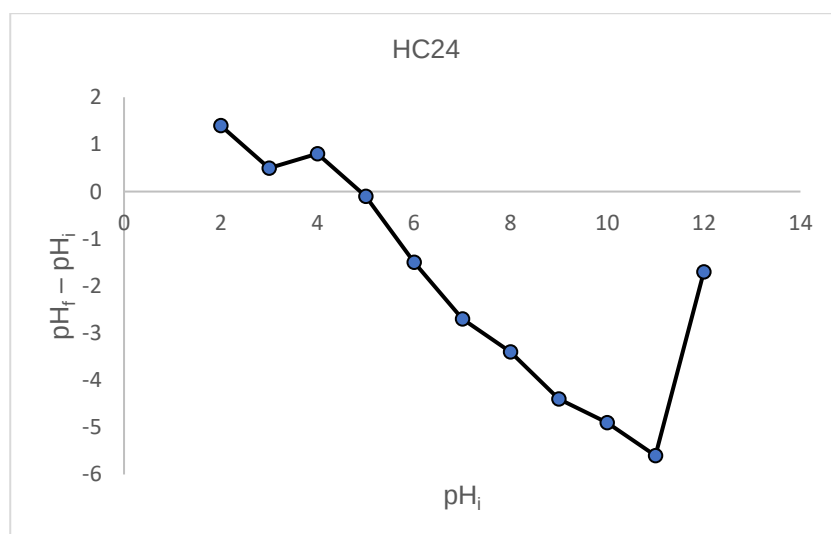
Fonte: própria autora

Figura 17. PCZ da amostra HC12.



Fonte: própria autora

Figura 18. PCZ da amostra HC24.



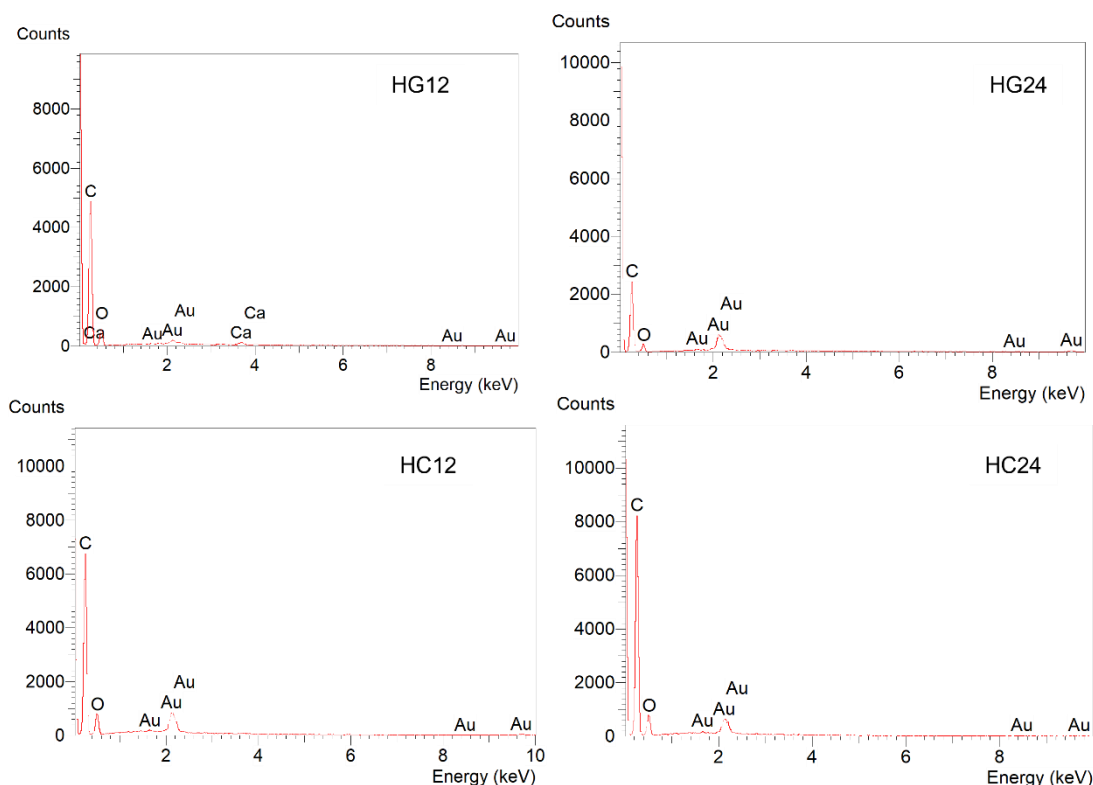
Fonte: própria autora

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ifenizado por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).

A Figura 19 e a Tabela 5 apresentam os resultados encontrados para a composição elementar, obtida por EDS, dos hidrocarvões. Os espectros EDS exibiram sinais referentes à presença de carbono e de oxigênio na composição dos materiais. Os sinais discretos referente ao átomo de ouro é justificado pelo processo de metalização das amostras. Notou-se que os quatro materiais

apresentaram elevado teor de carbono que variou entre 70,53% a 73,94%. Os hidrocarbões produzidos por síntese hidrotérmica de 24 horas apresentaram maiores teores de carbono e menores teores de oxigênio, enquanto naqueles cujo tratamento hidrotérmico foi de 12 horas verificou-se menores teores de carbono e maior quantidade de oxigênio. Os resultados sugerem que o maior tempo de síntese hidrotérmica promoveu uma melhor conversão da biomassa.

Figura 19. Espectros EDS dos hidrocarbões HG12, HG24, HC12 e HC24.



Fonte: própria autora

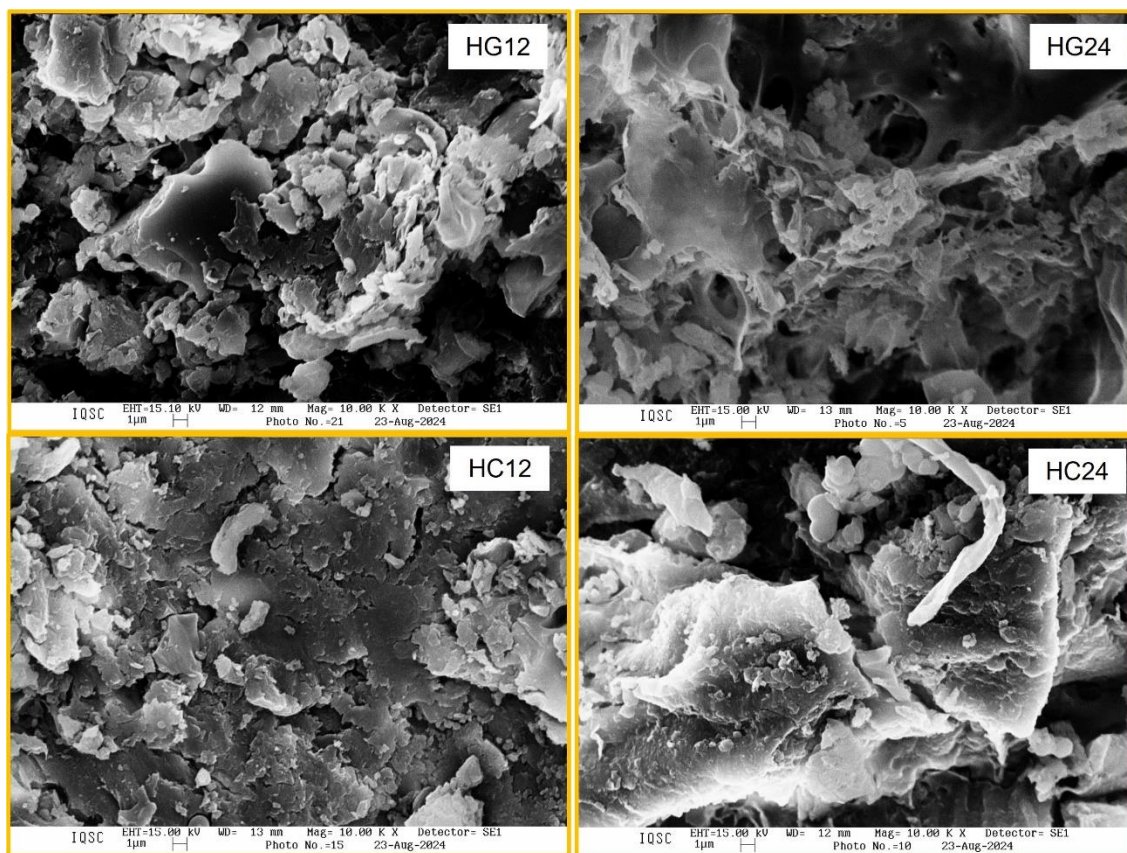
Tabela 5. Composição elementar dos hidrocarbões sintetizados, via HTC, a partir da semente da goiaba (HG12 e HG24) e caroço do cajá (HC12 e HC24).

Amostras	C (%)	O (%)
HG24	73.49	26,51
HC24	73.94	26,06
HG12	70.53	29,47
HC12	71.08	27,35

Fonte: própria autora

De acordo com as imagens de MEV destacadas na Figura 20 foi possível observar que todos os hidrocarvões apresentaram superfícies irregulares com partículas com tamanhos, textura e formas variadas. Notou-se regiões com superfícies planas e lisas, outras regiões com dobras e fragmentos, bem como várias áreas com aspecto rugoso e/ou poroso. Verificou-se ainda, a presença de regiões fibrosas, especialmente no material HG24.

Figura 20. Imagens de MEV dos hidrocarvões.



Fonte: própria autora

4.5. Desempenho dos hidrocarvões como adsorventes

4.5.1. Estudo de massa

O efeito da massa dos adsorventes na capacidade de remover os corantes azul de metileno e violeta cristal pode ser visualizado, respectivamente, nas Figuras 21 e 22.

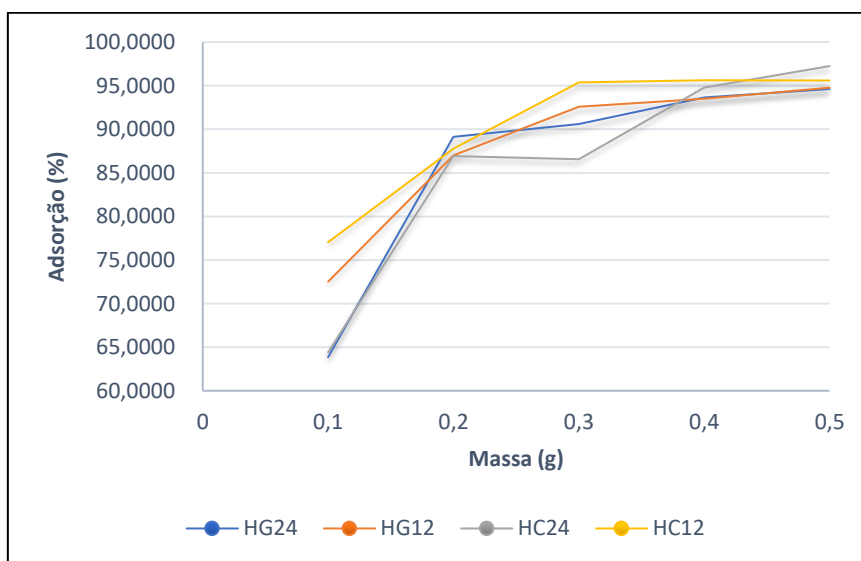
Os experimentos conduzidos com 0,1 g dos hidrocarvões, no processo de adsorção do corante azul de metileno, demonstraram percentuais de remoção

na faixa de 64 a 77%. Ao dobrar a quantidade do adsorvente para 0,2 g, notou-se o aumento das taxas de remoção que passou para 87 a 89%. Ao aplicar a massa de 0,3 g os sistemas tiveram comportamentos distintos, verificou-se uma leve diminuição da remoção com material HC24 e com as demais amostras foi possível observar melhoria na eficiência, mas em diferentes proporções. Notou-se que a utilização de 0,4 g conduziu a uma remoção em torno de 95% para todos os materiais e ao aumentar para 0,5 g as taxas de remoção mantiveram-se em torno de 95% para as amostras HG12, HG24 e HC12, enquanto para o HC24 ocorreu um leve aumento na taxa de remoção para 97%.

Considerando o estudo de massa para remoção do corante violeta cristal foi possível notar que, ao dobrar a massa de 0,1 g para 0,2 as taxas de remoção aumentaram da faixa de 84% para 97%. Após o incremento da massa para 0,3 g, os sistemas entraram em equilíbrio com taxas de remoção entre 97% e 99%.

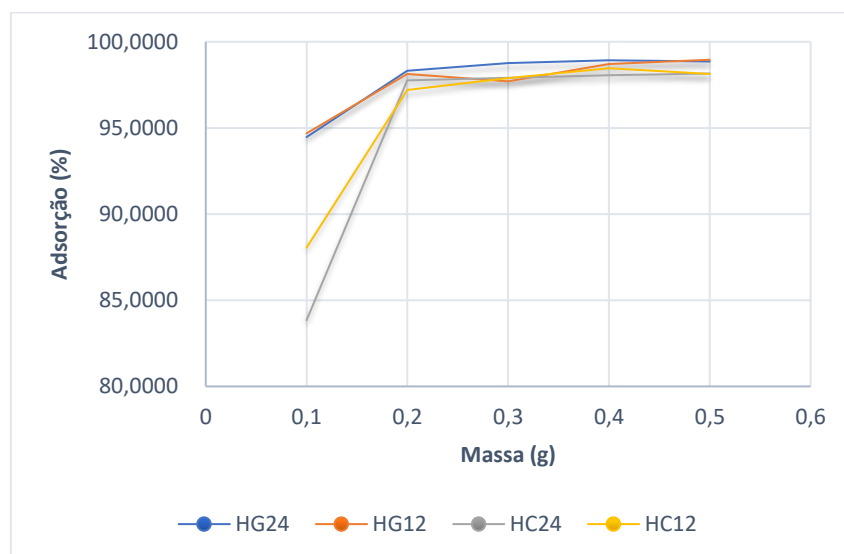
Levando em conta que, os sistemas avaliados com menores massas apresentaram muitas variações, com o objetivo de confirmar a melhor massa do adsorvente a ser escolhida, o estudo cinético foi conduzido utilizando massas dos hidrocarbões de 0,3 g e 0,5 g e realizou-se a Análise de Componente Principais (PCA). A Tabela com os resultados do estudo está apresentada no Anexo 2.

Figura 21. Efeito da massa dos hidrocarbões HG12, HG24, HC12, HC24 na remoção do corante azul de metileno.



Fonte: própria autora

Figura 22. Efeito da massa dos hidrocarbões HG12, HG24, HC12, HC24 na remoção do corante violeta cristal.



Fonte: própria autora

4.5.1.1. Análise de componentes principais PCA

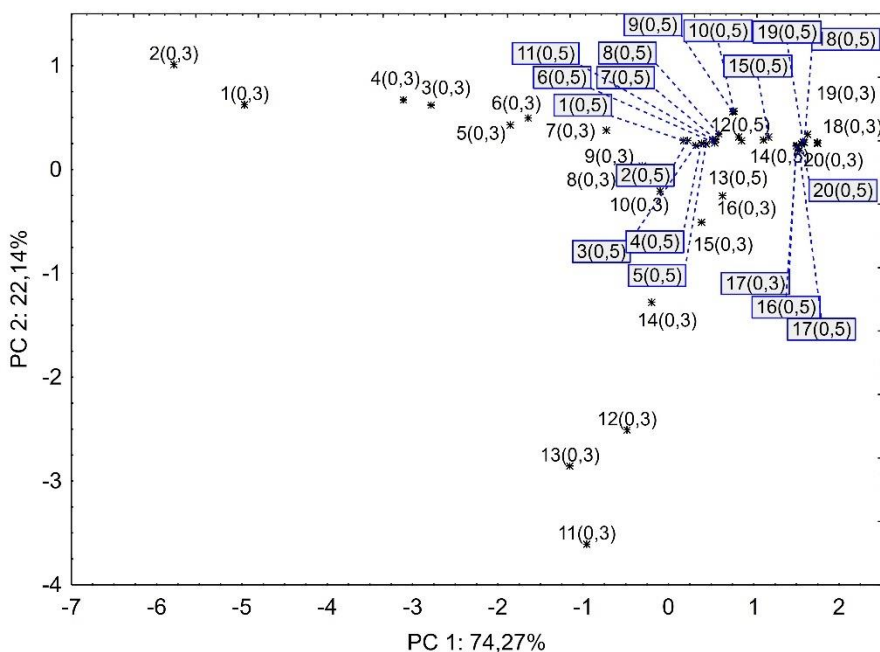
A análise por PCA foi realizada em uma matriz auto-escalada para 40 variáveis (combinações diferentes de tempo e massa usado na síntese) e 04 diferentes hidrocarbões. PCA é uma técnica multivariada que reduz a dimensionalidade dos dados originais através da geração de novas variáveis ortogonais entre si, designadas de componentes principais (PCs) (Correia & Ferreira, 2007). Esse tipo de tratamento contribui para melhorar a compreensão e interpretação dos dados, de forma a observar a presença ou ausência de agrupamentos entre as amostras (SOUZA *et al.*, 2024).

A Figura 23 apresenta o gráfico de loadings com as PCs mais significativas para os dados de % de remoção dos corantes. Este gráfico possibilitou avaliar a contribuição de cada combinação de síntese aplicada na separação dos grupos. A Figura 24 apresenta o gráfico de escores para PC1 × PC2.

De acordo com os resultados apresentados na PCA, as duas primeiras PCs (PC1 e PC2) juntas explicam 96,41% da variância total dos dados, caracterizando praticamente a explicação completa dos dados, com base na variabilidade observada. Dessa forma, os dados que antes eram apresentados com quatro variáveis, passam agora a ser explicado por apenas duas componentes, reduzindo assim a dimensionalidade dos dados.

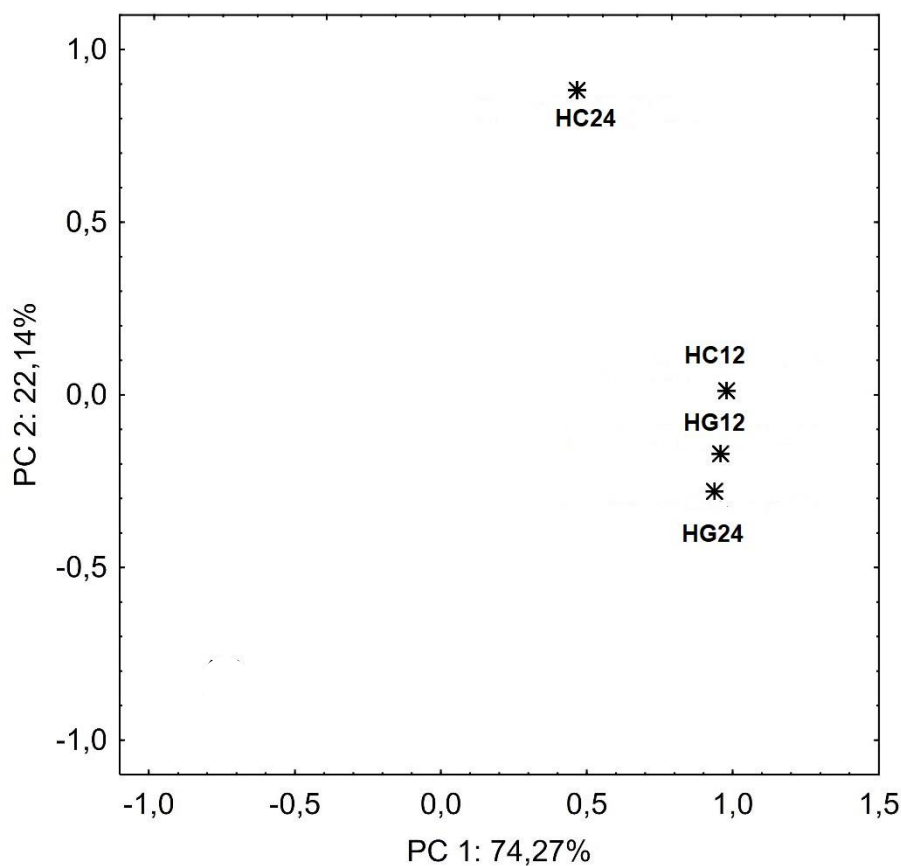
A PC1 descreve 74,27 % da variância total e é explicada pelas três variáveis: i) hidrocarvão preparado com semente de goiaba e síntese de 12 h; ii) hidrocarvão preparado com semente de goiaba e síntese de 24 h e iii) hidrocarvão preparado com caroço do cajá e síntese de 12 h. A PC2 descreve 22,14 % da variância total e é explicada pelo hidrocarvão usando caroço de cajá e síntese de 24 h, conforme demonstrado na Figura 24. PC3 não apresenta nenhuma relevância para os dados.

Figura 23. PC1. Distribuição das variáveis no gráfico de loadings.



Fonte: própria autora

Figura 24. PC2. Distribuição dos diferentes hidrochars no gráfico de escore.



Fonte: própria autora

Na avaliação dos percentuais de remoção dos corantes foi possível verificar que a utilização 0,5 g de massa dos hidrocarvões apresentaram os melhores resultados de remoção de ambos os corantes, com percentuais acima de 90%, por isso eles se agruparam na Figura 24. O material HC24 apresentou os melhores resultados para a remoção do corante azul de metileno, já as amostras HC12 e HG12 apresentaram os melhores resultados para a remoção do corante violeta cristal. A amostra HC24 ($m = 0,3$ g) também foi eficiente na remoção dos corantes ($> 80\%$), mas em algumas condições, ensaios 11(0,3), 12(0,3) e 13(0,3) na Figura 23, o % de remoção foi abaixo de 80 % para a remoção do corante violeta cristal. Por outro lado, esse material ($m = 0,3$ g) apresentou os melhores resultados para a adsorção do corante azul de metileno (ensaios 1 a 7(0,3) na Figura 23).

A Tabela 6 apresenta a importância de cada material na variância para as três primeiras PCs. Considerou-se como significativa a variável com valor de correlação acima de 0,7 (destacados em **negrito** na Tabela).

Tabela 6. Valores para as correlações em relação a cada variável distribuídos em cada componente principal (PC).

Variável	PC1	PC2	PC3
HG12	0,957492	-0,170390	0,230564
HG24	0,937324	-0,278619	-0,154432
HC12	0,978353	0,012303	-0,076175
HC24	0,467119	0,882574	-0,003178

Fonte: própria autora

4.5.2. Estudo Cinético

A partir dos resultados da PCA verificou-se que, os quatro hidrocarvões foram capazes de remover acima de 90% dos dois corantes estudados quando aplicados, nos processos de adsorção, com massa de 0,5 g. Diante disso, o estudo cinético foi conduzido utilizando massa do adsorvente igual a 0,5 g. Importante ressaltar que todo o estudo cinético foi conduzido no pH natural das soluções, pois buscou-se que os sistemas (adsorvente/adsorvato) ficassem em uma condição próxima à observada nos efluentes industriais. Os ensaios permaneceram em agitação em períodos variando de 5 a 180 minutos, em uma relação massa/volume da solução de 0,5 g/25 mL, em que a concentração do soluto foi mantida constante em 20 mg.L⁻¹. Nas Tabelas 7 e 8, bem como nas Figuras 25 e 26 são apresentados os resultados obtidos para a cinética de adsorção.

Tabela 7. Resultados do estudo cinético com os hidrocarvões sintetizados a partir da semente da goiaba e do caroço do cajá para o corante azul de metileno.

Tempo (min)	% Remoção				q (mg g ⁻¹)			
	HG12	HG24	HC12	HC24	HG12	HG24	HC12	HC24
5	92,9	93,0	94,1	94,1	0,9292	0,9302	0,9415	0,9411
10	93,1	93,1	94,1	94,2	0,9312	0,9312	0,9415	0,9418
15	93,1	94,1	94,3	94,2	0,9315	0,9411	0,9428	0,9421
20	93,4	94,1	94,6	94,4	0,9345	0,9415	0,9464	0,9444
30	93,7	94,3	94,7	94,5	0,9368	0,9428	0,9474	0,9451
45	94,2	94,2	94,8	94,7	0,9421	0,9425	0,9478	0,9474
60	94,1	94,1	95,0	95,0	0,9415	0,9415	0,9501	0,9504
90	94,4	94,1	95,1	95,0	0,9438	0,9411	0,9514	0,9501
120	94,7	94,6	95,6	95,1	0,9468	0,9458	0,9564	0,9512
180	94,7	94,6	95,8	95,3	0,9474	0,9461	0,9577	0,9526

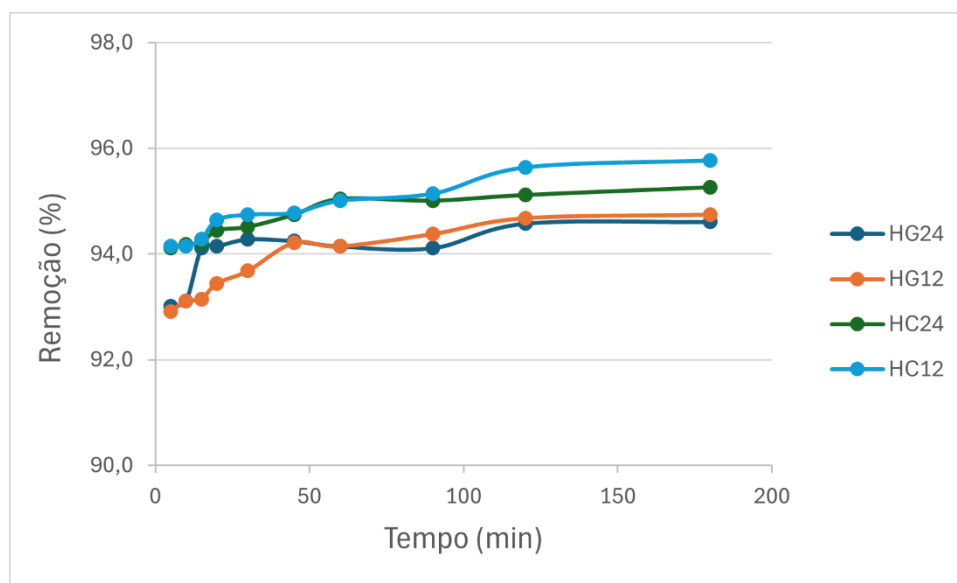
Fonte: própria autora

Tabela 8. Resultados do estudo cinético com os hidrocarvões sintetizados a partir da semente da goiaba e do caroço do cajá para o corante violeta cristal.

Tempo (min)	% Remoção				q (mg g ⁻¹)			
	HG12	HG24	HC12	HC24	HG12	HG24	HC12	HC24
5	92,5	91,6	92,2	92,9	0,9249	0,9157	0,9220	0,9292
10	93,5	92,5	94,2	93,8	0,9355	0,9254	0,9418	0,9380
15	93,2	92,7	94,9	93,4	0,9321	0,9266	0,9494	0,9338
20	95,7	92,8	95,8	94,1	0,9574	0,9283	0,9583	0,9405
30	95,3	93,6	96,1	94,6	0,9532	0,9359	0,9612	0,9456
45	97,6	94,4	97,9	94,5	0,9764	0,9439	0,9789	0,9448
60	98,0	94,6	97,9	94,1	0,9798	0,9456	0,9794	0,9410
90	98,4	94,3	97,9	94,7	0,9836	0,9427	0,9795	0,9469
120	98,4	94,2	98,1	94,9	0,9838	0,9422	0,9815	0,9490
180	98,4	94,1	98,2	94,9	0,9841	0,9414	0,9819	0,9494

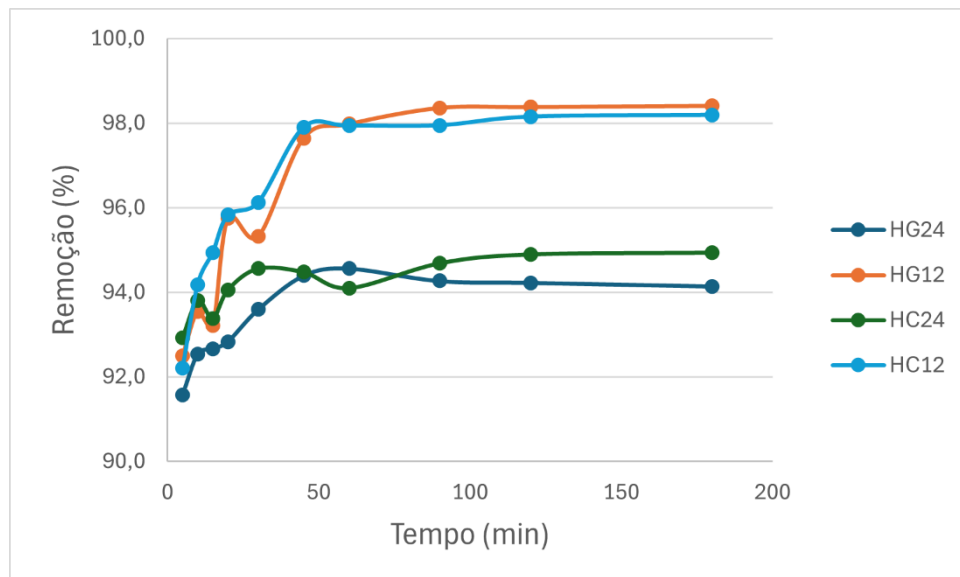
Fonte: própria autora

Figura 25. Remoção do corante azul de metileno em função do tempo utilizando os hidrocarvões como adsorventes.



Fonte: própria autora

Figura 26. Remoção do corante violeta cristal em função do tempo utilizando os hidrocarvões como adsorventes.



Fonte: própria autora

De uma maneira geral foi possível observar que, nos primeiros 5 minutos de contato entre o adsorvente e as soluções dos corantes, o percentual de adsorção foi acima de 90 %, indicando ampla disponibilidade de sítios ativos (posições onde ocorre as interações adsorvato/adsorvente) na superfície dos hidrocarvões

e que foram rapidamente ocupados pelas moléculas dos corantes. Notou-se em todos os sistemas estudados, a partir do tempo em torno de 45 minutos, variações discretas no percentual de remoção até o estabelecimento do equilíbrio em 90 minutos.

Considerando os resultados para remoção do azul de metileno (Tabela 7 e Figura 25) verificou-se que os adsorventes apresentaram comportamento similar com pequenas variações nas taxas de adsorção. Foi possível notar que os materiais produzidos utilizando caroço do cajá (HC12 e HC24) apresentaram as melhores taxas de adsorção do corante desde os primeiros 5 minutos do processo e mantiveram-se como os adsorventes mais eficientes até o tempo final avaliado (180 minutos).

No tocante aos resultados para adsorção do violeta cristal, apresentados na Tabela 8 e Figura 26, notou-se variações na capacidade de adsorção nos tempos iniciais até os sistemas entrarem em equilíbrio. Após o equilíbrio, foi possível observar que os hidrocarvões obtidos após 12 horas de tratamento hidrotérmico independente da biomassa utilizada na síntese (HG12 e HC12) foram os mais eficientes para o processo de adsorção do corante violeta cristal.

Os dados cinéticos foram tratados utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, a partir das suas respectivas equações linearizadas. Os parâmetros determinados pelos modelos estão descritos na Tabela 9. De acordo com os resultados da modelagem cinética notou-se que os dados experimentais foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem, conforme os valores de correlação R^2 que variaram entre 0,999 e 1 para a adsorção dos dois corantes avaliados, utilizando os adsorventes produzidos. Esses resultados sugerem que o mecanismo de quimissorção, além da adsorção física, seja o mais atuante no sistema, envolvendo forças de atração devido a troca ou o compartilhamento de elétrons entre as moléculas dos corantes e os grupos funcionais presentes nas superfícies dos hidrocarvões.

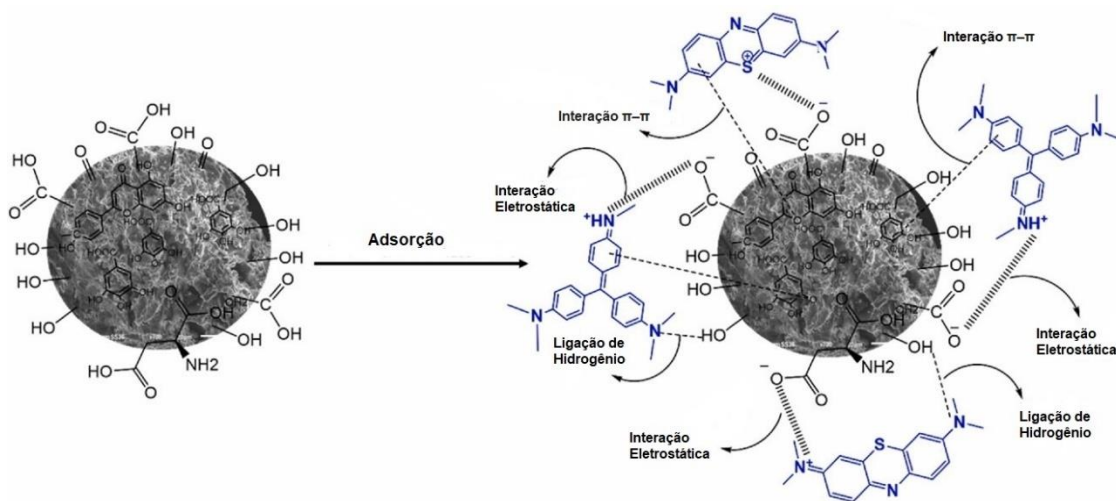
Tabela 9. Parâmetros cinéticos encontrados para o processo de adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e violeta cristal (VC) nos materiais HG12, HG24, HC12 e HC24 usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM								
Corantes	HG12		HG24		HC12		HC24	
	K_1 (min ⁻¹)	R^2	K_1 (min ⁻¹)	R^2	K_1 (min ⁻¹)	R^2	K_1 (min ⁻¹)	R^2
AM	0,0148	0,5913	0,0068	0,2144	0,0159	0,6306	0,0122	0,3191
VC	0,0104	0,4566	0,0065	0,0971	0,0116	0,2437	0,0158	0,6270
PSEUDO-SEGUNDA ORDEM								
Corantes	HG12		HG24		HC12		HC24	
	K_2 (g/mg min ⁻¹)	R^2	K_2 (g/mg min ⁻¹)	R^2	K_2 (g/mg min ⁻¹)	R^2	K_2 (g/mg min ⁻¹)	R^2
AM	1,0544	0,999	1,0568	0,999	1,0436	1	1,0493	1
VC	1,0118	0,999	1,0604	0,999	1,0154	1	1,0525	0,999
ELOVICH								
Corantes	HG12		HG24		HC12		HC24	
	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
AM	153,71	0,733	180,23	0,763	192,91	0,923	260,68	0,946
VC	167,56	0,961	102,65	0,821	52,96	0,907	157,21	0,831

Os hidrocarvões produzidos foram eficientes na adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal, conforme demonstrado pelos elevados valores

de remoção. Os bons desempenhos podem ser atribuídos à natureza química dos grupos funcionais presentes na superfície desses materiais, especialmente os grupos funcionais oxigenados. A adsorção pode ter sido governada por uma combinação de diferentes mecanismos de interação, tais como interação eletrostática do corante com os grupos funcionais desprotonados presentes nas superfícies dos hidrocarvões, interações π - π entre os elétrons π dos adsorventes e os elétrons π dos anéis aromáticos presentes nas estruturas dos corantes, além de ligações de hidrogênio entre o oxigênio do grupo carbonila da superfície dos hidrocarvões e o grupo azo do corante. A Figura 27 apresenta uma ilustração dos possíveis mecanismos envolvidos na adsorção dos corantes em matrizes carbonáceas. Além disso, o pH natural das soluções dos corantes foi 7,5 e 6,3, respectivamente, para o azul de metileno e violeta cristal. Considerando que o PCZ dos hidrocarvões variaram entre 3,1 e 5,0 e os corantes estudados são catiônicos, no pH natural das soluções dos adsorvatos os grupos funcionais encontravam-se desprotonados favorecendo o processo de adsorção dos corantes.

Figura 27. Ilustração dos possíveis mecanismos envolvidos nos processos de adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal utilizando os hidrocarvões como adsorventes.



Fonte: ALSUHYBANI et al. 2024

5. CONCLUSÕES

Foram produzidos hidrocarvões, utilizando caroços provenientes do processamento da goiaba e do cajá, através do método de carbonização hidrotérmica. Os materiais apresentaram características que conferiram bons desempenhos como adsorventes de azo corantes.

Os espectros FTIR exibiram modos vibracionais típicos de estruturas aromáticas e de grupos funcionais oxigenados. Os difratogramas de raios X demonstraram a presença de reflexões da celulose indicando que a estrutura microcristalina dessa fração lignocelulósica foi parcialmente preservada após a carbonização hidrotérmica. As imagens de MEV evidenciaram que todos os materiais possuem superfícies irregulares com partículas com tamanhos, textura e formas variadas.

Todos os hidrocarvões foram bons adsorventes, com eficiência de remoção que variou entre 90% e 98%, em um curto espaço de tempo. Os sistemas estudados foram modelados cineticamente através dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, sendo que os dados experimentais foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem. Esses resultados sugerem que o mecanismo de quimissorção, além da adsorção física, foi o mais atuante no sistema, envolvendo forças de atração devido a troca ou o compartilhamento de elétrons entre as moléculas dos corantes e os grupos funcionais presentes nas superfícies dos hidrocarvões.

Os resultados obtidos sinalizaram que os hidrocarvões produzidos podem vir a se constituir em alternativa econômica e eficiente para o tratamento de águas residuárias contendo azo corantes catiônicos. Além da eficiência para o tratamento de efluentes coloridos, a produção dos materiais desenvolvidos neste trabalho também poderá contribuir com a sustentabilidade ecológica a partir do desenvolvimento de um processo ambientalmente amigável, através do aproveitamento de resíduos agroindustriais, evitando o descarte no meio ambiente e promovendo agregação de valor a resíduos lignocelulósicos.

6. TRABALHOS FUTUROS

- (i) Realizar experimentos de longa duração para avaliar a estabilidade dos hidrocarvões produzidos.
- (ii) Estudar o processo de dessorção dos corantes para promover a regeneração dos hidrocarvões e aplicar em novos ciclos, com vistas a avaliar o potencial para o reuso.
- (iii) Realizar análise Termogravimétrica dos Hidrocarvões.
- (iv) Avaliar os materiais produzidos como adsorventes em sistemas reais.

7. REFERÊNCIAS

- ADESANMI, B.M; HUNG, Y-T PAULE, H.H; HUHNKE, C.R. Comparison of dye wastewater treatment methods: A review. **GSC Advanced Research and Reviews**, v. 10, nº 2, p. 126–137, 2022. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6331586>
- AFFATI, S. S. Classifications, Advantages, Disadvantages, Toxicity Effects of Natural and Synthetic Dyes: A review. **University of Thi-Qar Journal of Science**, v. 8, 2021. <https://doi.org/10.32792/utq/utjsci/v8/1/21>
- ALEGBE, E. O.; UTHMAN, T. O. A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. **Heliyon**, v. 10, 13 ed., 2024.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- AL-TOHAMY, R.; ALI, S. S.; LI, F.; OKASHA, K. M.; MAHMOUD, Y. A.-G.; ELSAMAHY, T.; JIAO, H.; FU, Y.; SUN, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.231, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
- ANDRADE, J. G . S; POORTO C. E.; MARTINS, W. M.; BATISTELA, V.R.; SCALIANTE, M. H. N. O. Produção de hidrocarbões de *Eucalyptus grandis* para biossorção de azul de metileno. **Gestão e Sustentabilidade**, v.11, n. esp, p. 256-271, 2022. <https://doi.org/10.19177/rgsa.v11e02022256-271>
- AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, 1 ed. 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- AZZAZ, D. A.; KHIARI, B.; JELLALI, S.; GHIMBEU, C. M.; JEGUIRIM, M. Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 127, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109882>

BOREL, L.D.M.S., LIRA, T.S., RIBEIRO, J.A., ATAÍDE, C.H., BARROZO, M.A.S. Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p.388–395, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.051>

BORNAL, D. R.; SILVESTRINI, M. M.; PIO, L. A. S.; COSTA, A. C.; PECHE, P. M.; RAMOS, M. C. P. Brazilian position in the international fresh fruit trade network. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 43, n. 5. 2021. <https://doi.org/10.1590/0100-29452021021>

CAVALI, M.; CASTILHOS JÚNIOR, A. B.; LIBARDI, N. Avanços científicos sobre a carbonização hidrotérmica de lodos de esgoto. Conferência: 32º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2023, Belo Horizonte. **Anais...** ResearchGate.

CAVALI, M.; LIBARDI JUNIOR, N.; DE SENA, J. D.; WOICIECHOWSKI, A. L.; SOCCOL, C. R.; BELLI FILHO, P.; BAYARD, R.; BENBELKACEM, H.; DE CASTILHOS JUNIOR, A. B. 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, Part 3, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159627>

CHERUYOT, G.K.; WANYONYI, W.C.; KIPLIMO, J.J.; MAINA, E.N. Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Scientific African**, v. 5, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00116>

CHUAN, Le; RUDI, N.N. MUHAMAD, M. S.; ALIPAL, J. et al. Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. **Helyon**, v. 6, 9 ed 2020. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05049>

CORREIA, L.B.; FIUZA, R. A.; ANDRADE, R. C.; ANDRADE, H. M. CO₂ capture on activated carbons derived from mango fruit (*Mangifera indica* L.) seed shells: a TG study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 579-586, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6542-7>

ELGARAHY, A.M.; ELWAKEEL, K.Z.; MOHAMMAD, S.H.; ELSHOUBAKY, G.A. A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from

wastewater as an efficient and green process. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100209>

FONSECA, N.; MACHADO, C.F.; SILVA JÚNIOR, J.F.; CARVALHO, R.S.; RITZINGER, R.; ALVES, R.M.; MAIA, M.C.C. Spondias spp: Umbu, cajá e espécies afins. **Procisur**, 2019.

GHAEDI, M. **Adsorption: Fundamental Processes and Applications**. V. 33. London: Elsevier, 2021, 714 p.

GOMES, F.R.; SILVEIRA, K. M.; RODRIGUES, C. D. M.; FERREIRA, B. A.; BARROS, A. L.; SALAZAR, A. H.; SILVA, D. F. P.; SILVEIRA NETO, A. N. Correlações entre características físicas e químicas de frutos de goiaba Cortibel (Psidium guajava L.) cultivados no Cerrado brasileiro. **Revista da Faculdade de Ciências Agrárias. Universidade Nacional de Cuyo**, v. 55, n. 1, 2023. <https://orcid.org/0000-0001-7282-0719>

GUTIÉRREZ, M. O.; VILLANUEVA, R. A. C.; MIRANDA, V. M.; CRISTÓBAL, O. H. MARTÍNEZ, R. C. Reduction and Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Acid-Modified Guava Seeds: Kinetic and Equilibrium Studies. **Polish Journal of Chemical Technology**, v.22, p.36-47, 2020. [Doi.org/10.2478/pjct-2020-0037](https://doi.org/10.2478/pjct-2020-0037).

HA, D. T.; TONG, H. D.; TRAN, K. H-Q; TRINH, T. T. The role of chemical functional groups in dewaterability of hydrochar: A molecular simulation study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 400, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124482>

HAMAD, H. N.; IDRUS, S. Recent Developments in the application of bio-waste-derived adsorbents for the removal of methylene blue from wastewater: A review. **Polymers**, vol 14, 4 ed., 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14040783>

HEMMATI, S. et al., Green fabrication of reduced graphene oxide decorated with Ag nanoparticles (rGO/Ag NPs) nanocomposite: A reusable catalyst for the degradation of environmental pollutants in aqueous medium. **Journal of Molecular Liquids**. v.319,114302, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114302>

JAIS, F. M.; IBRAHIM, S.; CHEE, C. Y.; ISMAIL, Z. High removal of crystal violet dye and tetracycline by hydrochloric acid assisted hydrothermal carbonization of

sugarcane bagasse prepared at high yield. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, vol 24, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100541>

JAN, S.; MISHRA, A. K.; BHAT, M. A.; BHAT, M. A.; JAN, A. T. Pollutants in aquatic system: a frontier perspective of emerging threat and strategies to solve the crisis for safe drinking water. **Review Article**, v. 30, p. 113242-113279, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30302-4>

JESUS, F.W.A; SOUZA, B.S.; BRITO, M. M.; LEITE, M. S. B. Removal of synthetic dye by heterogeneous Fenton process and by Adsorption using magnetic catalysts. **Studies in Engineering and Exact Sciences**, v.5, n.2, 2024. <https://doi.org/10.54021/seesv5n2-248>

JJAGWE, J; OLUPOT, P. W.; MENYA, E.; KALIBBALAC, H. M.; Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, v. 6, 4 ed. p. 292-322, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.03.003>

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol 6, 4 ed, p 4676-4697, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>

KHAN, I.; SAED, K.; ZEKKER, I.; ZHANG, B.; HENDI, A. H.; AHMAD, A.; AHMAD, S.; ZADA, N.; AHMAD, H.; SHAH, L. A.; SHAH, T.; KHAN, I. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 14, 2 ed, 2022. <https://doi.org/10.3390/w14020242>

KHAN, T. A.; SAUD, A. S.; JAMARI, S. S.; AB RAHIM, M. H.; PARK, J-W; KIM, H-J. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 130, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>

KIERZEK K., GRYGLEWICZ G., Activated Carbons and Their Evaluation in Electric Double Layer Capacitors. **Molecules**. v. 25, 18 ed., 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25184255>

KISHOR, R.; PURCHASE, D.; SARATALE, G. D.; SARATALE, R. G.; FERREIRA, L. F. R.; BILAL, M.; CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R. N.

Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 2 ed., 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105012>

KUSUMLATA; AMBADE, B.; KUMAR, A.; GAUTAM, S. Sustainable Solutions: Reviewing the Future of Textile Dye Contaminant Removal with Emerging Biological Treatments. **Limnological review**, v. 24, 2 ed., 2024. <https://doi.org/10.3390/limnolrev24020007>

LEAL, G. F.; SOUSA, H. M. S.; SILVA, R. R.; FREITAS, B. C. B.; MARTINS, G. A. S.. Fruit-derived products: A parallel between science, industry and gastronomy. **Food and Humanity**, v. 2, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.foohum.2023.100218>.

LEAL, L. D.; PIÑALES, R. P.; RODRIGUEZ, A. M. P.; HIDALGO, B. E. Q. A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases. **Molecules**, v. 26, 13 ed, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26133813>

LERMEN, A. M.; FRONZA, C. S.; DIEL, J. C.; SCHEIN, D.; CLERICI, N.J.; GUIMARÃES, R. E.; BOLIGON, S. D. A utilização de resíduos agroindustriais para adsorção do corante azul de metileno: uma breve revisão. **Brazilian AppliedScience Review**, v.5, n.1, p.273-288, 2021. <https://doi.org/10.34115/basrv5n1-017>

LI, X.; ZHANG, L.; YANG, Z.; WANG, P.; YAN, Y.; RAN, J. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 235, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116213>

LIU, G.; DAI, Z.; LIU, X.; DAHLGREN, R. A.; XU, J. Modification of agricultural wastes to improve sorption capacities for pollutant removal from water – a review. **Carbon Research**, v. 1, n. 24, 2022. <https://doi.org/10.1007/s44246-022-00025-1>

LONG, S.Y.; DU, Q. S.; WANG, S. Q.; TANG, P. D.; LI, D. P.; HUANG, R. B. Graphene two-dimensional crystal prepared from cellulose two-dimensional

crystal hydrolysed from sustainable biomass sugarcane bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 241, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118209>

MAGALHÃES, T. F. S.; BARBOSA, A.G.; GOLIN, R.; TEREZO, A.J.; VASCONCELOS, L.G.; MORAIS, E.B. Síntese de hidrocarvão a partir da casca do fruto de bocaiuva e sua aplicação na remoção de diuron de água contaminada. **Nativa**, v. 10, n.4, p 486-494, 2022. <https://doi.org/10.31413/nativa.v10i4.13783>

MEHMOOD, T., NADEEM, F., QAMAR, S. A., BILAL, M.; IQBAL, H.M.N. Bioconversion of Agro-Industrial Waste into Value-Added Compounds. **Sustainable Bioconversion of Waste to Value Added Products**, p. 349-368, 2021. https://doi.org/10.1007/978-3-030-61837-7_22

MOURA, A. A.; BARROS, M. A. S. D.; PEREIRA, M. M.; STRAIOTO, H.; MOREIRA, W.M.; MOURA, C. V. B. A.; MOURA, L. A. Carbonização hidrotérmica de resíduos agrícolas para desenvolvimento de bioadsorvente para remoção de poluentes em águas contaminadas. **Engenharia de produtos naturais: Planejamento, experimentação, obtenção de produtos e purificação**. 1 Ed. São Paulo: Científica Digital, 2021, p.260-269. <http://doi.org/10.37885/210705356>

MUSAH, M; AZEH, Y; MATHEW, J. T.; UMAR, M. T.; ABDULHAMID, Z; MUHAMMAD, A. I. Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review. *Caliphate Journal of Science and Technology*, 4(1), 2022. <https://dx.doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>

NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista eletrônica de materiais e processos**, vol 9, p 55-59. 2014.

NICOLAE, S. A.; A HEATHER AU, B PIERPAOLO MODUGNO, A HUI LUO, B ANTHONY E. SZEGO, C MO QIAO, B LIANG LI, D WANG YIN, E HERO J. HEERES, E NICOLE BERGED AND MARIA-MAGDALENA TITIRIC. Recent advances in hydrothermal carbonisation: from tailored carbon materials and biochemicals to applications and bioenergy. *Green Chemistry*, v. 22, p. 4747-4800, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0GC00998A>.

NOGUEIRA, G. D. R. et al. Food and Bioproducts Processing Analysis of a hybrid packed bed dryer assisted by infrared radiation for processing acerola (*Malpighia emarginata* D . C .) residue. **Food and Bioproducts Processing**, v. 114, p. 235–244, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.01.007>

OLADOYE, P. O.; AJIBOIE, T. O.; OMOTOLA, E. O.; OYEWOLA, O. J. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**, v. 16, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>

POURHAKKAK, P.; TAGHIZADEH, A.; TAGHIZADEH, M.; GHAEDI, M.; HAGHDOUS, S. Fundamentals of adsorption technology: Mehrorang Ghaedi. **Interface Science and Technology**. V. 33. Elsevier, 2021, p. 1-70. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1>.

RAMAMURTHY, K.; PRIYA, P. S.; MURUGAN, A.; AROCKIARAJ, J. Hues of risk: investigating genotoxicity and environmental impacts of azo textile dyes. **Review Article**, v. 31, p. 33190-33211, 2024. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33444-1>

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. **Environmental Pollution**, v. 280, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116995>

SAKA, T.; SAN-PEDRO, L.; ABUBAKAR, A. M.; SYLVAIN, T.; BUDIANTO, A.; HOUNDEDJIHOU, D. Evaluation of the Physical Properties of Various Biomass Materials for the Production of Activated Carbon. **Journal of Chemistry and Environment**, v. 2, n. 1, 2023. <https://doi.org/10.56946/jce.v1i02.132>

SALEH, T. A. Kinetic models and thermodynamics of adsorption processes: classification. **Interface Science and Technology**, cap. 3, v. 34, p. 65-97, 2022. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00003-8>

SANIYAA, A.; SATHYAA, K.; NAGARAJANB, K.; YOGESHA, M.; JAYALAKSHMIA, H.; PRAVEENAA, P.; BHARATHIA, S. Modelling of the removal of crystal violet dye from textile effluent using *Murraya koenigii* stem biochar. **Desalination and Water Treatment**, v. 203, p. 356-365. 2020. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26191>

SANTOS, C. R. G. P. **Adsorção de tetraciclina em carvão ativado obtido do caroço do açaí (Euterpe oleracea M.)**, 2023. 61 f. Dissertação (Mestre em Ciências Ambientais) – Universidade Federal do Amapá, 2023.

SANTOS, I. M. S.; LAURENTINO, L. G. S.; PESSOA, T.; SILVA, P. F. The study of fruit pulp commercialization: a case study of an association of producers in Paraíba. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, 2020. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i9.7919>

SANTOS, P.A; DE REZENDE, L.C.; OLIVEIRA, J. C. S.; DAVID, J.M.; DAVID, J.P. Estudo químico, atividades antioxidantes e citotóxicas de sementes oleaginosas de *Spondias tuberosa* (Anacardiaceae). **International Journal of Fruit Science**, v.19, n. 3, p. 246–257, 2019. <https://doi.org/10.1080/15538362.2018.1502721>

SARAVANAN, A.; KUMAR, P. S.; JEEVANANTHAM, S.; KARISHMA, S.; TAJASABREEN, B.; YAASHIKAA, R. P.; RESHMA, B. Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development. **Chemosphere**, v.280, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130595>

SHINDAL, T; RAKHOLYA, P.; VARJANY, S. et al. A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. **Bioengineered**, vol 12, 1 ed, 2020. <https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1863034>

SINGH, B. J.; CHAKRABORTY, A.; SEHGAL, R. A systematic review of industrial wastewater management: Evaluating challenges and enablers. **Journal of Environmental Management**, v. 348, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119230>

SKOCZKO, I.; SZATYŁOWICZ, E.; TABOR, A.; GUMIŃSKI, R. Manufacturing Options for Activated Carbons with Selected Synthetic Polymers as Binders. **Materials**, v.17, 8 ed., 2024. <https://doi.org/10.3390/ma17081753>

SOMASHEKARA, D.; MULKY, L. Sequestration of wastewater contaminants: a review of adsorption processes. **ChemBioEng Reviews**, v. 10, 4 ed., 2023. <https://doi.org/10.1002/cben.202200050>

SOUZA, L. A. F.; FERRAREZI JÚNIOR, E. Perspectivas para o Mercado da Goiaba: Cenário Atual E Principais Desafios. **Interface Tecnológica**, v. 19, n. 1, 2022. <https://doi.org/10.31510/infa.v19i1.1348>

STREIT, A. F. M.; PEREIRA, H. A.; PÉREZ, J. M.; CASTILLO, D. I. M.; ÁVILA, H. E. R. et al. New study of the adsorption mechanism of different dye molecules by high porous sludge activated carbon produced from a dairy-treatment effluent plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, ed. 5, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113745>

SUTAR, S.; PATIL, P.; JADHAV, J. Recent advances in biochar technology for textile dyes wastewater remediation: A review. **Environmental Research** , v. 209, p. 112841, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112841>

TAN, X-F.; LIU, S-B.; LIU, Y-G.; GU, Y-L.; ZENG, G-M.; HU, X-J.; WANG, X.; LIU, S-H.; JIANG, L.H. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: multiple applications in environmental protection and energy storage. **Bioresource technology**, v. 227, p. 359-372, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.083>

TEE, G. T.; GOK, X. Y.; YONG, W. F. Adsorption of pollutants in wastewater via biosorbents, nanoparticles and magnetic biosorbents: **A review. Environmental Research**, v. 212, part B, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113248>

TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTÍZ, Á.; ORTEGA-TORO, R. Removal Of Metals And Dyes In Water Using Low-Cost Agro-Industrial Waste Materials. **Applied Sciences**, v. 13, 14 ed., 2023. <https://doi.org/10.3390/app13148481>

TITIRICI, M.-M. et al. Sustainable carbon materials. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 1, p. 250–290, 2015. <http://doi.org/10.1039/C4CS00232F>

TKACHENKO, T. V.; KAMENSKYH, D. S.; SHELUDKO, Y. V.; YEVDOKYMENKO, V. O. Structural and morphological features of microcrystalline cellulose from soybean straw by organosolvent treatment. **Chemistry, Physics and Technology of Surface**. v. 13. n 4. p. 455-466, 2022. <https://doi.org/10.15407/hftp13.04.455>

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems:

A review. **Science of the Total Environment**, v. 717, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>

TOUHIDUL, I. M.; TAREKUL, I.; TARIKUL, I.; MARYLAND, R. Synthetic Dyes for Textile Colouration: Process, Factors and Environmental Impact. **Textile & Leather Review**, v. 5, p. 327-373, 2022. <https://doi.org/10.31881/TLR.2022.27>

UDDIN, F. Environmental hazard in textile dyeing wastewater from local textile industry. REVIEW PAPER, v. 28, p. 10715-10739. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04228-4>

VYAVAHARE, G.; JADHAV, P.; JADHAV, J.; PATIL, R.; AWARE, C.; PATIL, D.; GOPHANE, A.; YANG, Y-HUN; GURAV, R. Strategies for crystal violet dye sorption on biochar derived from mango leaves and evaluation of residual dye toxicity. **Journal of Cleaner Production. Journal of Cleaner Production**, v. 207, p. 296-305. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.193>

XIAO, W.; JIANG, X.; LIU, X.; ZHOU, W.; GARBA, Z. N.; LAWAN, I.; WANG, L.; YUAN, Z. Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124773>.

YOUNAS, F.; MUSTAFA, A.; FAROOQI, ZUR; WANG, X.; YOUNAS, S.; MOHY-UD-DIN, W.; ASHIR HAMEED, M.; MOHSIN ABRAR, M.; MAITLO, A.A.; NOREEN, S. Current and Emerging Adsorbent Technologies for Wastewater Treatment: Trends, Limitations, and Environmental Implications. **Water**, v.13, 2 ed., 2021. <https://doi.org/10.3390/w13020215>

ZAHOOR, I; MUSHTAQ, A. Water Pollution from Agricultural Activities: A Critical Global Review. **International Journal of Chemical and Biochemical Sciences**, v. 23, p. 164-176, 2023.

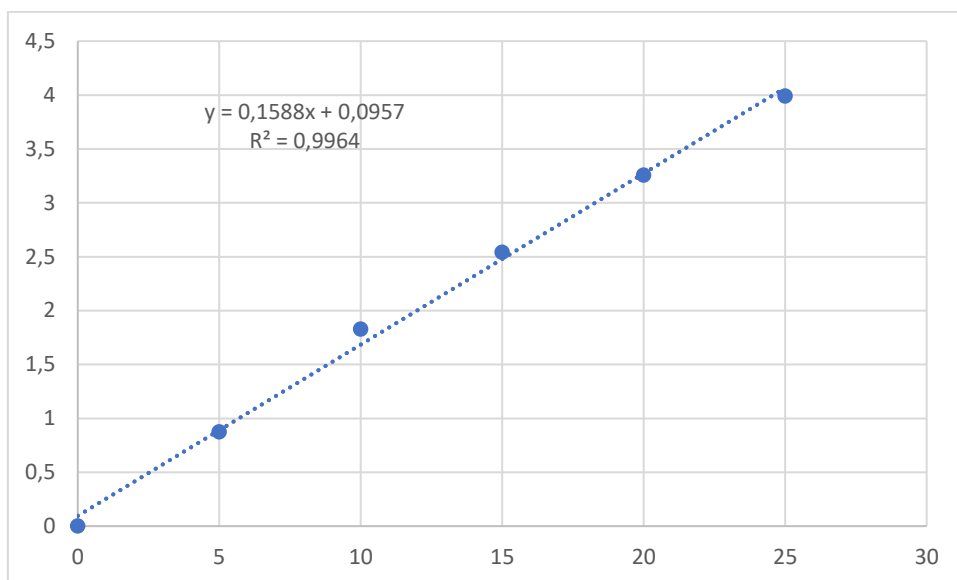
ZHANG, S.; ZHU, X.; ZHOU, S.; SHANG, H.; LUO, J.; TSANG, D. C. W. Hydrothermal Carbonization for Hydrochar Production and Its Application. **Biochar from Biomass and Waste**, cap 15, Pages 275-294, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811729-3.00015-7>

ZHANG, Y.; ZHU, C.; LIU, F.; YUAN, Y.; WU, H.; LI, A. Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents:

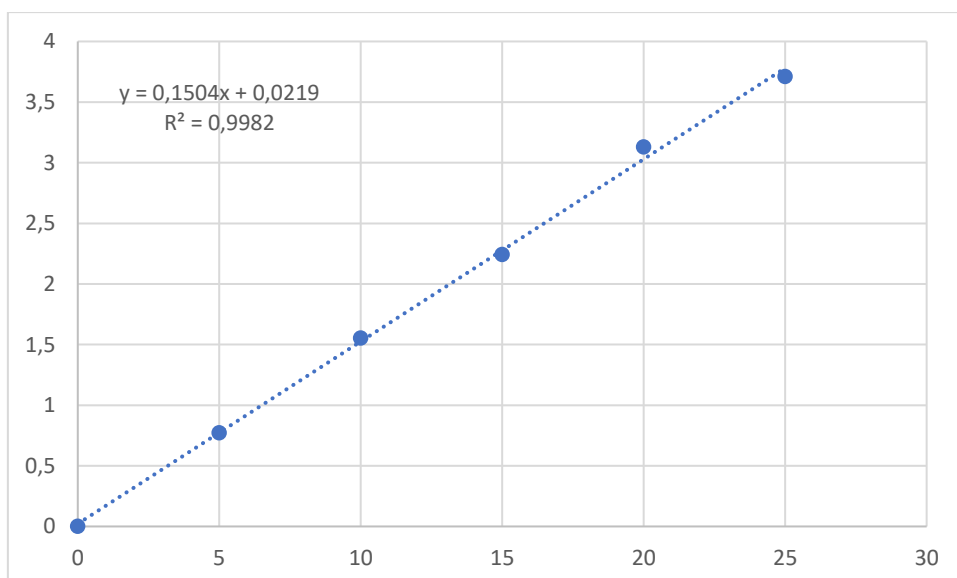
A review. **Science of The Total Environment**, v. 646, p. 265-279, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.279>

ANEXO 1

Curva de calibração do corante violeta cristal



Curva de calibração do corante azul de metileno



ANEXO 2

Estudo cinético com variação da massa (0,3g e 0,5g)

Corante	Tempo de contato	Codificação	% de remoção			
			HG12	HG24	HC12	HC24
Azul de metileno	5	1(0,3)	72,57	76,08	77,08	85,70
	10	2(0,3)	75,00	68,23	74,04	86,17
	15	3(0,3)	78,01	84,21	84,80	89,95
	20	4(0,3)	79,43	81,27	83,32	89,50
	30	5(0,3)	82,09	87,34	87,29	90,56
	45	6(0,3)	83,04	87,12	88,54	91,16
	60	7(0,3)	87,02	88,92	92,22	91,77
	90	8(0,3)	87,59	89,78	93,95	88,32
	120	9(0,3)	88,89	89,75	94,72	89,76
	180	10(0,3)	92,66	88,77	95,04	88,28
Violeta cristal	5	11(0,3)	93,68	94,89	88,87	64,47
	10	12(0,3)	91,31	93,95	93,49	72,09
	15	13(0,3)	91,97	94,1	87,23	69,70
	20	14(0,3)	94,16	93,55	90,69	82,22
	30	15(0,3)	92,46	94,83	94,37	88,33
	45	16(0,3)	91,4	96,63	95,10	90,80
	60	17(0,3)	95,71	97,05	97,81	95,59
	90	18(0,3)	98,44	97,14	97,60	96,44
	120	19(0,3)	97,96	96,01	97,83	96,56
	180	20(0,3)	98,63	96,65	97,88	96,35
Azul de metileno	5	1(0,5)	92,48	92,59	92,48	93,63
	10	2(0,5)	92,68	92,68	92,68	93,70
	15	3(0,5)	92,71	93,64	92,7	93,73
	20	4(0,5)	93,00	93,67	92,99	93,95
	30	5(0,5)	93,22	93,80	93,22	94,01
	45	6(0,5)	93,73	93,76	93,73	94,17
	60	7(0,5)	93,67	93,67	93,89	94,40
	90	8(0,5)	93,89	93,64	93,92	94,82
	120	9(0,5)	94,18	94,08	94,18	96,74
	180	10(0,5)	94,24	94,11	94,24	96,80
Violeta cristal	5	11(0,5)	93,94	93,27	93,72	94,26
	10	12(0,5)	94,71	93,98	95,17	94,90
	15	13(0,5)	94,46	94,07	95,72	94,59
	20	14(0,5)	96,31	94,19	96,37	95,08

	30	15(0,5)	96,00	94,75	96,58	95,45
	45	16(0,5)	97,69	95,33	97,87	95,39
	60	17(0,5)	97,94	95,45	97,91	95,11
	90	18(0,5)	98,27	95,24	98,21	95,7
	120	19(0,5)	98,31	95,21	98,06	95,73
	180	20(0,5)	98,21	95,14	98,09	95,54