



Síntese e Caracterização de Hidrocarvão Derivado de Resíduos de Açaí (*Euterpe precatoria* Mart.)

Synthesis and Characterization of Hydrochar Derived from Açaí Residues (*Euterpe precatoria* Mart.)

Railane Inácio Lira dos Santos

Doutoranda em Química (UFAM). Técnica de laboratório do Campus Porto Velho Calama. Coordenadora.

Maria Clara Eloá de Aguiar Azevedo

Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de Rondônia.

Eduarda Galvão Barboza Gonçalves

Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de Rondônia.

Vitória Moriá Cardoso dos Santos

Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de Rondônia.

Lívia Layne de Souza Castro da Silva

Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de Rondônia.

Beatriz Dantas Buganem

Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de Rondônia.

Ana Clara de Souza Mendes

Discente do curso de graduação em Engenharia Química do Campus Porto Velho-Calama. Bolsista de iniciação.

Naelly Nayllén Alves Araújo

Discente do curso de graduação em Engenharia Química do Campus Porto Velho-Calama. Bolsista de iniciação tecnológica.

Luís Fernando Lira Souto

Docente do Campus Porto Velho Calama. Co-orientador.

Resumo: O hidrocarvão é um material sólido que pode ser obtido a partir de resíduos de biomassa lignocelulósica. A técnica de conversão termoquímica para obtenção do hidrocarvão é a carbonização hidrotérmica, na qual a biomassa úmida é aquecida a temperaturas < 300 °C e pressão entre 2 e 15 MPa. Nesse sentido, a proposta deste trabalho envolve a utilização de caroços de açaí, resultantes do processo de extração da polpa do fruto, para a obtenção de hidrocarbonetos (HCs) através de diferentes metodologias e tratamentos químicos, bem como a avaliação das características do novo material produzido. Os HCs foram sintetizados em autoclave vertical e reator de aço inoxidável a 126 e 220 °C, respectivamente, com tempo de residência de 6 h. A modificação química dos materiais sintetizados foi feita com NaOH e H₃PO₄. Para caracterização dos HCs foram avaliados aspectos físicos, rendimentos, grupos superficiais e ponto de carga zero. Os resultados demonstram que os HCs apresentaram bons rendimentos. As superfícies dos HCs apresentam características ácidas, o que favorece seu uso em aplicações ambientais e tratamentos de resíduos industriais como potentes adsorventes para poluentes, tais como metais pesados, corantes, fármacos e pesticidas.

Palavras-chave: biomassa lignocelulósica; carbonização hidrotérmica; bioeconomia.

Abstract: Hydrochar is a solid material that can be obtained from lignocellulosic biomass residues. The thermochemical conversion technique used to obtain hydrochar is hydrothermal

carbonization, in which wet biomass is heated at temperatures below 300 °C and pressures between 2 and 15 MPa. In this context, the present study proposes the use of açai seeds, resulting from the pulp extraction process of the fruit, for the production of hydrocarbons (HCs) through different methodologies and chemical treatments, as well as the evaluation of the characteristics of the newly produced material. The HCs were synthesized in a vertical autoclave and a stainless-steel reactor at 126 and 220 °C, respectively, with a residence time of 6 h. The chemical modification of the synthesized materials was carried out using NaOH and H₃PO₄. For the characterization of the HCs, physical aspects, yields, surface groups, and the point of zero charge were evaluated. The results demonstrated that the HCs showed good yields. The surfaces of the HCs exhibited acidic characteristics, which favor their use in environmental applications and industrial waste treatment as powerful adsorbents for pollutants such as heavy metals, dyes, pharmaceuticals, and pesticides.

Keywords: lignocellulosic biomass; hydrothermal carbonization; bioeconomy.

INTRODUÇÃO

O hidrocarvão ou hydrochar (HC) é o material sólido obtido por meio da técnica de carbonização hidrotérmica (CHT) na qual a biomassa úmida é aquecida a temperaturas < 300°C e pressão entre 2 e 15 MPa (Babeker; Chen, 2021).

A CHT apresenta vantagens em relação ao método convencional de tratamento térmico da biomassa, a pirólise. Como por exemplo, a produção de uma maior quantidade de carvão aplicando menos energia. Isso se deve em parte ao fato de que a matéria-prima não precisa ser seca, bem como a temperaturas de operação mais baixas (Libra *et al.*, 2011).

Outra vantagem da CHT é que os produtos líquidos e gasosos obtidos no processo, tais como bio-óleo e gás de síntese, podem ser utilizados como combustíveis ou fontes de moléculas de plataforma (Wang *et al.*, 2020). Desse modo, a carbonização hidrotérmica é um processo termoquímico promissor para a valorização de resíduos lignocelulósicos e conversão térmica de biomassa (Fang *et al.*, 2018).

A biomassa lignocelulósica proveniente de resíduos agroindustriais é um recurso abundante e renovável. Entretanto, ainda é bastante subutilizada em todo o mundo (Bian *et al.*, 2019).

Na região Norte, a cadeia produtiva do açai possui alta representatividade econômica; no entanto, os resíduos gerados no processamento da fruta têm sido deliberadamente descartados no meio ambiente, causando riscos à saúde da população devido à contaminação ambiental ou à proliferação de agentes de doenças (Sato *et al.*, 2019). A queima direta ou o descarte inadequado destes resíduos pode agravar problemas ambientais. Portanto, o gerenciamento desses resíduos é uma grande preocupação ambiental, principalmente em cidades com alta produção, sendo assim essencial que sejam propostos métodos para a valorização desses resíduos

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi utilizar a semente de açai como matéria-prima para a obtenção de hidrocarvão puro e modificado, bem como avaliar suas características físico-químicas.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Hidrocarvão

Hidrocarvão ou hydrochar é o produto sólido criado durante a carbonização hidrotérmica (CHT) (Fang *et al.*, 2018). A síntese de hidrocarvão é realizada a partir de uma mistura bifásica de sólido e líquido, à temperatura relativamente baixa (<300 °C) em comparação com outros processos de conversão térmica (Güleç *et al.*, 2021).

A carbonização hidrotérmica para produção de hidrocarvão apresenta algumas vantagens, como menor consumo e emissão de gases (Tran *et al.*, 2022); possibilidade de uso de biomassa úmida e sem desidratação prévia; o que possibilita o uso de uma maior variedade de matéria-prima (Sharma; Sarmah; Dubey, 2020).

No processo hidrotérmico a biomassa sofre alterações termodinâmicas significativas dentro da região da fase subcrítica. A água adicionada e a umidade inicial da biomassa são consideradas meios de reação (Cavali *et al.*, 2023). A reação exotérmica causa a transformação intrínseca da umidade presente na matéria-prima em vapor de água, o que aumenta ainda mais a carbonização da matéria-prima. A rápida mudança na fase aquosa geralmente causa um aumento dramático na pressão interna do reator, variando entre 2 e 15 MPa (Babeker; Chen, 2021).

Quando a biomassa é aquecida durante CHT, sua estrutura física é alterada através de mecanismos de reação como hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação (Kambo; Dutta, 2015). A hidrólise é a reação predominante ao aplicar a CHT e tem uma energia de ativação menor do que a das outras reações de decomposição. Por isso, o produto sólido gerado durante o processo de carbonização hidrotérmica é chamado de hidrocarvão ou hydrochar (Zhang; Lin; Zhao, 2014).

Aplicações dos Hidrocarvões

Hidrocarvões têm sido usados em uma gama de processos, tais como: correção do solo (Elsayed *et al.*, 2022), captura de CO₂ (Zubbri *et al.*, 2021), nanopartículas para produção de compósitos, produção de energia (Zhan *et al.*, 2022), e adsorção de poluentes (Nassar *et al.*, 2023).

No campo ambiental, hidrocarvões também podem funcionar como transportadores de energia e realizar sequestro de carbono, além de serem empregados em outras áreas, por exemplo, catálise (Masoumi *et al.*, 2021). Em relação ao efluente do processo de CHT, este subproduto tem potencial para servir como matéria-prima em outros processos, como digestão anaeróbia e cultivo de microalgas (Cavali *et al.*, 2023).

Dentre as características dos hidrocarvões estão: a riqueza de grupos funcionais contendo oxigênio (hidroxila, fenólico, carbonila ou carboxílico) em sua superfície (Li *et al.*, 2021); grande área superficial específica; alto grau de aromatização; forte estabilidade à oxidação química (Liu; Ma; Chen, 2018) e

maiores rendimentos quando comparados ao biocarvão (Chen *et al.*, 2021). Essas propriedades os tornam potenciais adsorventes para remoção de metais pesados, compostos orgânicos, corantes e contaminantes emergentes de ambientes aquáticos (Cavali *et al.*, 2023; Nassar *et al.*, 2023). Ademais, podem ser considerados adsorventes eficazes, menos dispendiosos e ambientalmente sustentáveis.

A tabela 1 mostra que HCs derivados de resíduos de biomassa têm se tornado uma opção de adsorvente eficiente para a remoção de corantes dos ambientes aquáticos.

Tabela 1 - Hidrocarvão como adsorvente de corantes.

Biomassa	Poluente	Cap. Máx. remoção (mg g-1)	Referências
Palha de milho	Rodamina B	30,7	(ISLAM; CHAMBERS; REZA, 2022)
Cascas de uva	Azul de metileno	66,23	(SAHA <i>et al.</i> , 2020) (Saha <i>et al.</i> , 2020)
Cascas de laranja		28,57	(SAHA <i>et al.</i> , 2020) (Saha <i>et al.</i> , 2020)
Noz de areca (areca catechu)	Azul de metileno	324,4, 387,4 429,6	(TABASSUM <i>et al.</i> , 2020)
Bagaço de cana	Azul de metileno	5.1204	(LESTARI; YU-LIANSYAH; BUDIMAN, 2022)
Cascas de Salacca zalacca	Vermelho congo	133,333	(HASANAH <i>et al.</i> , 2022)
Madeira de pinho	Azul Brilhante Remazol R.	218,3	(ELSAYED <i>et al.</i> , 2022)
Madeira de pinho	Preto Reativo	182,7	(ELSAYED <i>et al.</i> , 2022)
Cascas de avelã	Violeta Cristal	32,7	(SALEH <i>et al.</i> , 2021)
Bamboo	Alaranjado de Metila	202,02	(LIU <i>et al.</i> , 2021)

Fonte: Autoria própria.

Resíduos de Biomassa Lignocelulósica

É cada vez mais urgente a necessidade de se alcançar o desenvolvimento sustentável baseado em uma bioeconomia circular. Nos últimos anos, os resíduos lignocelulósicos têm atraído muita atenção devido ao aumento das apreensões econômicas, sociais e ambientais, às mudanças climáticas globais e ao esgotamento das reservas de combustíveis fósseis (Ubando; Felix; Chen, 2020).

Em uma bioeconomia, os recursos renováveis fornecem os blocos básicos de construção de energia, produtos químicos e materiais, utilizando principalmente biomassa lignocelulósica como matéria-prima para produzir produtos finais de forma sustentável (Usmani *et al.*, 2021).

Os resíduos de biomassa, tais como: resíduos agrícolas e florestais (Zhu *et al.*, 2021), fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (Oliver-Tomas *et al.*, 2019), adubos e resíduos de microalgas (Yen *et al.*, 2013) são uma vasta fonte de matérias-primas com potencial para serem convertidas em produtos valiosos, seguindo o conceito de bioeconomia.

Nesse contexto, o uso dos resíduos contribuiria para reduzir o aquecimento global e mitigar os efeitos da mudança climática. Portanto, estabelecer processos que abordem a gestão de resíduos e, concomitantemente, forneçam energia, produtos químicos e materiais seria um caminho para o desenvolvimento sustentável (Zhang *et al.*, 2023).

A região amazônica possui uma grande variedade de biomassa, resultante da enorme diversidade de frutas e hortaliças, as quais têm sido extensivamente exploradas pelas agroindústrias para a produção de diversos produtos. Isso tem aumentado significativamente a geração de resíduos (Oliveira *et al.*, 2002, 2021).

Um exemplo de processo que gera grande volume de resíduo é a produção de polpa de açaí, a qual possui uma cadeia produtiva de grande importância na economia dos estados amazônicos. Entretanto, os resíduos gerados no processamento do açaí e de outras biomassas têm sido descartados deliberadamente no meio ambiente, representando um grave ônus ambiental (Sato *et al.*, 2019).

Açaí (*Euterpe Precatoria Mart.*)

No Brasil, duas espécies de palmeira da família *Arecaceae*, a *Euterpe oleracea* Mart. e a *Euterpe precatoria* Mart. Na região Norte, são conhecidas popularmente como açaí, nome de origem tupi que significa “fruto que chora” (Oliveira *et al.*, 2002). A espécie *E. oleracea* ocorre, principalmente, na porção oriental da região Norte, nos estados do Pará, Amapá e Tocantins e na região Nordeste no estado do Maranhão. Enquanto que, a espécie *E. precatoria* é predominante nos estados do Amazonas, Acre, Rondônia e Pará.

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

Estima-se que cada fruto de açaí tenha o peso de um grama e somente 10 a 17% correspondem à polpa com casca; sendo assim, seriam necessários aproximadamente 2,5 kg de fruto para produzir um litro de suco de açaí. O restante representa o caroço, contendo a semente (Townsend *et al.*, 2001). Avalia-se que o procedimento de despulpa resulte na produção anual de um milhão de toneladas de sementes, sendo esta biomassa o principal subproduto gerado (Neto *et al.*, 2023).

Os resíduos provenientes da produção de açaí (Figura 2) ainda são descartados em rios e áreas urbanas, gerando, assim, um desequilíbrio ambiental.

As sementes de açaí descartadas podem ser consideradas uma matéria-prima de grande potencial para a produção de material de valor agregado como o hidrocarvão (Melo *et al.*, 2021).

Figura 1 – Resíduos de sementes de açaí.

Fonte: Autoria própria.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coletas e Preparo das Amostras

As sementes de açaí foram coletadas em feiras livres. Após a coleta, as sementes foram lavadas com água destilada e colocadas para secar em estufa a 65 °C, durante 24 h. Depois de secas, as sementes foram trituradas em moinho de facas e peneiradas para ficarem com a granulometria entre 40 e 100 mesh para posterior síntese dos hidrocarbões.

Síntese dos Hidrocarbões

A síntese dos hidrocarbões foi realizada em autoclave vertical de aço inoxidável a 126 °C e em reatores de aço inoxidável a 220 °C, ambos com tempo de residência de 6 h.

Como ativadores, foram usados o H₃PO₄ 1 mol.L⁻¹, NaOH 1 mol.L⁻¹ e água na proporção de 1:10 (m/v). Após o período de 6 h, já em temperatura ambiente, os materiais foram separados da fase aquosa por filtração, lavados com água destilada até o pH próximo do neutro, secos em estufa por 12 h a 105 °C e pesados a fim de obter as massas resultantes. Os materiais obtidos a 126 °C foram identificados como AW, AA, AB; já os obtidos a 220 °C, como AWR, AAR e ABR, para as amostras tratadas com água, ácido e base, respectivamente.

O rendimento do hidrocarbão foi calculado a partir da equação 1:

$$R = \frac{mH}{mB} \times 100 \quad (1)$$

onde:

R é Rendimento do hidrocarbão;

mH é a massa do hidrocarbão depois de lavado e seco;

mB é a massa do resíduo.

Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Para determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), foi empregado o método de equilíbrio em sistema batelada em duplicatas (VAN RAIJ, 1973), onde foram colocados 50 mL de solução de KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em Erlenmeyers de 250 mL. Com auxílio de um pHmetro (Ávila Científica, modelo mPA-210), o pH das soluções foi ajustado para 2, 4, 6, 8, 10 e 12 com soluções de NaOH e HCl em diferentes concentrações. Posteriormente, foram adicionados 150 mg de hidrocarvão às soluções, que, em seguida, foram levadas à agitação constante a 120 rpm por 24 h em incubadora shaker (Lucadema, modelo 222). Após esse tempo, as amostras foram filtradas e o pH final das soluções foi medido novamente. A partir dos dados obtidos, foi construído o gráfico de pH inicial vs. pH final para a obtenção do pH_{PCZ} .

Determinação de Grupos Superficiais

A determinação dos grupos superficiais dos hidrocarvões foi realizada pela técnica titulométrica (Boehm, 1994). Foram pesados 250 mg dos hidrocarvões em Erlenmeyers de 250 mL contendo as soluções de NaHCO_3 (0.1 mol L^{-1}), Na_2CO_3 (0.05 mol L^{-1}), NaOH (0.02 e 0.01 mol L^{-1}) e HCl (0.02 mol L^{-1}), onde permaneceram em contato por 24 h. Em seguida, os hidrocarvões foram filtrados e o sobrenadante titulado com solução ácida ou básica. A quantificação dos grupos foi calculada através da Equação 2:

$$Q = \frac{(VB-VG)}{m} CT \quad (2)$$

onde:

Q é a quantificação dos grupos superficiais (mmol g^{-1});

VB é o volume do branco (mL);

VG é o volume gasto para titular (mL);

CT é a concentração do titulante (mol L^{-1});

m é a massa (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos hidrocarvões (HCs)

Aspectos físicos

Os hidrocarvões exibiram diferença significativa em relação à cor e textura (Figura 2). Os materiais sintetizados a $126 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram coloração mais clara em relação aos hidrocarvões feitos a $220 \text{ }^\circ\text{C}$, que apresentaram um escurecimento significativo.

Figura 2 – Hidrocarvões de açaí a 126 °C (esquerda) e 220 °C (direita).

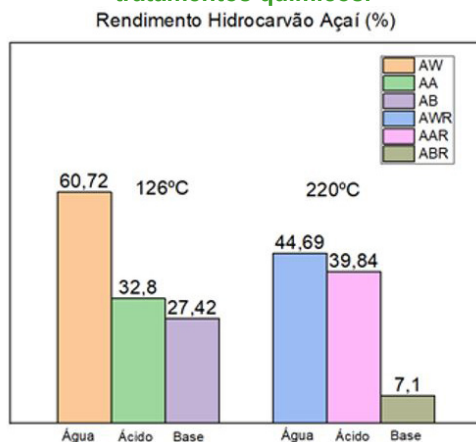
Fonte: Autoria própria.

Sob a condição de 126 °C, nenhuma mudança óbvia foi observada na aparência dos hidrocarvões. A coloração e o aspecto físico tiveram pouca diferença em relação à matéria-prima precursora. Por outro lado, os hidrocarvões sintetizados a 220 °C apresentaram mudanças visíveis na coloração, que ficou mais escura, e apresentaram-se como sólidos mais finos.

Segundo Yu *et al.*, (2022), a cor do hidrocarvão está altamente relacionada ao grau de carbonização, ou seja, uma cor mais escura significa maior grau de carbonização. Em estudos sobre a conversão hidrotérmica de folhas de choupo e palha de arroz sob diferentes temperaturas (100 a 200 °C), os materiais também apresentaram mudança gradativa de coloração à medida que a temperatura aumentava.

Rendimento do Hidrocarvões

O rendimento dos materiais é uma informação importante, pois representa as eficiências nos processos envolvidos. Os dados sobre o rendimento dos hidrocarvões produzidos estão dispostos na Figura 3.

Figura 3 - Rendimentos dos HCs aplicando diferentes condições e tratamentos químicos.

Fonte: Autoria própria.

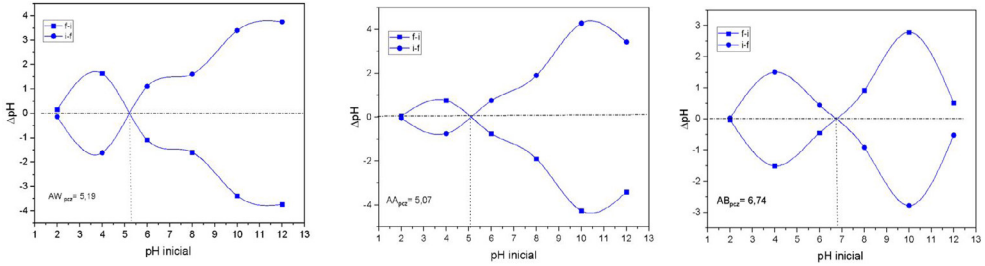
O rendimento dos hidrocarbões variou entre 7,10 e 60,72 % em relação ao peso seco inicial das matérias-primas. Os maiores rendimentos foram observados para os hidrocarbões preparados apenas com água (AW, AWR). Os menores rendimentos foram observados nos HCs tratados com NaOH a 220 °C (AB e ABR), que tiveram rendimentos bem abaixo dos demais.

O baixo rendimento pode se dar pelo fato de o tratamento químico com NaOH reduzir o percentual de hemiceluloses da biomassa precursora. Ademais, o aumento de temperatura causa a diminuição no rendimento dos HCs devido à degradação das hemiceluloses que ocorre a partir de 180°C, e da celulose e da lignina que acontece em temperaturas superiores a 200°C (Babeker; Chen, 2021).

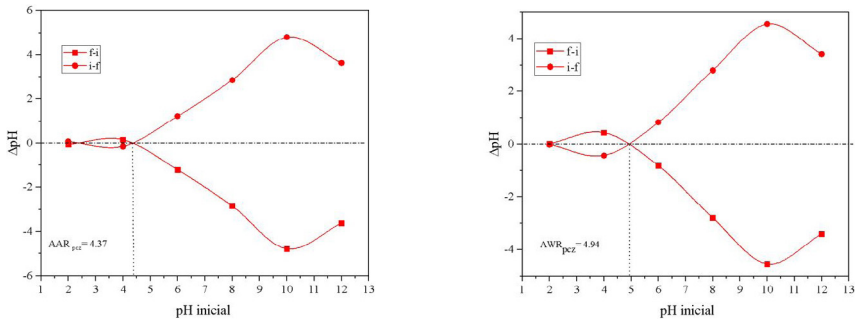
Wiedner *et al.* (2013) revelam que os rendimentos dos hidrocarbões de palha de trigo, madeira de choupo e resíduos de azeitona obtidos via CHT sob diferentes temperaturas (180 e 210 °C) reduziram em torno de 50% à temperatura maior.

Ponto de Carga zero (pH_{PCZ})

O pH no qual a carga superficial do adsorvente assume um valor zero é definido como ponto de carga zero (pH_{PCZ}) (Fiol; Villaescusa, 2009). O pHPCZ é um parâmetro importante para a compreensão da superfície de materiais adsorventes, pois permite levantar hipóteses sobre a ionização de grupos funcionais e sua interação com espécies químicas em solução. Assim, mensurou-se esse parâmetro para os HCs produzidos e o gráfico de pH inicial vs. pH final. A Figura 4 mostra o pH_{PCZ} para os hidrocarbões AW, AA e AB, na Figura 5 é possível observar o pHPCZ para os hidrocarbões AWR, AAR, respectivamente.

Figura 5 - pH_{PCZ} dos hidrocarbões de resíduos de açaí 126 °C.

Fonte: Autoria própria.

Figura 6 - pH_{PCZ} de hidrocarbões de açaí a 220 °C.

Fonte: Autoria própria.

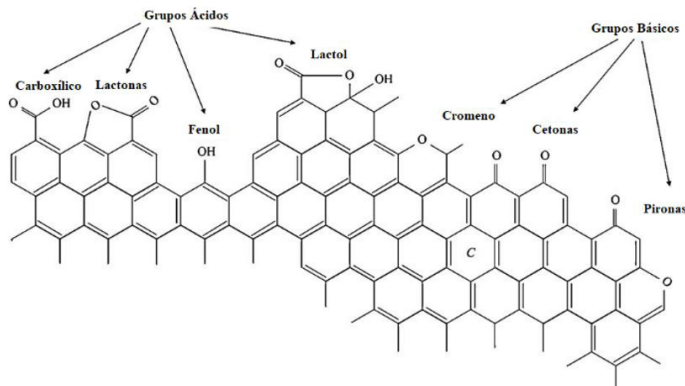
Como observado nas Figuras 4 e 5, os hidrocarbões apresentaram pH_{PCZ} entre 4,37 e 6,74. Esses resultados sugerem que na superfície dos hidrocarbões há predominância de grupos ácidos.

Os hidrocarbões, ao serem utilizados como adsorventes e entrarem em contato com soluções de adsorvatos em pH inferior ao pH_{PCZ} , terão seus grupos superficiais protonados e, assim, tendem a adsorver mais facilmente os ânions disponíveis, enquanto que, ao entrarem em contato com soluções de adsorvatos com pH superior ao pH_{PCZ} , os grupos superficiais são desprotonados e, assim, tendem a absorver preferencialmente cátions (Boehm, 1994).

Valores de pH_{PCZ} semelhantes (5,85; 4,14 e 6,41) foram encontrados por Lobo (2023), que avaliou a superfície de bioadsorventes de semente de açaí não tratadas e tratadas a temperatura ambiente com NaOH e H_3PO_4 , os resultados indicam que os grupos com caráter ácido predominam na superfície dos três adsorventes de resíduos de açaí avaliados pelo autor.

Determinação dos Grupos Superficiais

As análises quantitativas dos grupos funcionais dos hidrocarbões foram conduzidas pelo método de titulação de Boehm. A titulação de Boehm identifica os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais (Figura 7). Os resultados estão dispostos nas Tabelas 2 para os HCs obtidos a partir das sementes de açaí.

Figura 7- Grupos funcionais ácidos e básicos.

Fonte: Shafeeyan et al. (2010).

Tabela 2 - Grupos superficiais dos hidrocarbônios de resíduos de açaí.

Grupos Superficiais	AW (mmol/g)	AA (mmol/g)	AB (mmol/g)	AWR (mmol/g)	AAR (mmol/g)
Carboxílicos	4,219	3,296	2,647	0,045	0,223
Lactônicos	0,000	0,000	0,000	0,022	0,342
Fenólicos	0,000	0000	0,000	0,005	0,000
Ácidos Totais	4,219	3,296	2,647	0,072	0,565
Básicos	0,479	0,478	0,567	0,004	0,000

Fonte: Autor.

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que HCs de açaí apresentaram predominância de grupos ácidos, sendo que os grupos ácidos carboxílicos foram encontrados em maior quantidade em comparação com os grupos fenólicos e lactônicos. Esses resultados corroboram os dados obtidos na análise de pHpcz (Figuras 5 e 6), onde se previu que as superfícies desses materiais estariam ácidas.

Os grupos funcionais, ácidos ou básicos, presentes na superfície dos hidrocarbônios também podem contribuir para a fixação do adsorvato por quimissorção, através das ligações químicas formadas com esses compostos (BILAL et al., 2022). A presença de grupos funcionais oxigenados, como os carboxílicos, fenólicos e lactônicos, sugere que há mais sítios doadores de elétrons para interagir com espécies receptoras de elétrons, como, por exemplo, os metais pesados, o que pode resultar em uma maior capacidade de adsorção dessas espécies.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resíduos de biomassa de açaí se mostraram ótimos precursores para a obtenção de hidrocarbônio. O rendimento dos hidrocarbônios foi fortemente influenciado pela temperatura durante a carbonização hidrotérmica e pela modificação química,

obtendo-se, assim, maiores rendimentos nos hidrocarvões sintetizados com água e em temperaturas mais baixas.

As modificações nos hidrocarvões (adição de NaOH e H₃PO₄) e a alteração da temperatura do processo hidrotérmico causaram modificações químicas e estruturais na superfície dos hidrocarvões avaliados até aqui. Desse modo, pode-se considerar que os hidrocarbonetos sintetizados podem ser usados como adsorventes para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos.

REFERÊNCIAS

- BABEKER, T. M. A.; CHEN, Q. **Heavy Metal Removal from Wastewater by Adsorption with Hydrochar Derived from Biomass: Current Applications and Research Trends**. *Current Pollution Reports*, v. 7, n. 1, p. 54–71, 2021.
- BIAN, H.; GAO, Y.; LUO, J.; JIAO, L.; WU, W.; FANG, G.; DAI, H. **Lignocellulosic nanofibrils produced using wheat straw and their pulping solid residue: From agricultural waste to cellulose nanomaterials**. *Waste Management*, v. 91, p. 1–8, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.052>>.
- BILAL, M.; IHSANULLAH, I.; YOUNAS, M.; UL HASSAN SHAH, M. **Recent advances in applications of low-cost adsorbents for the removal of heavy metals from water: A critical review**. *Separation and Purification Technology*, v. 278, n. July 2021, p. 119510, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119510>>.
- BOEHM, H. P. **Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons**. *Carbon*, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.
- 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, n. October 2022, 2023.
- CHEN, N.; CAO, S.; ZHANG, L.; PENG, X.; WANG, X.; AI, Z.; ZHANG, L. **Structural dependent Cr(VI) adsorption and reduction of biochar: hydrochar versus pyrochar**. *Science of the Total Environment*, v. 783, p. 147084, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147084>>.
- ELSAIED, I.; MADDURI, S.; EL-GIAR, E. M.; BARBARY, E. Effective removal of anionic dyes from aqueous solutions by novel polyethylenimine-ozone oxidized hydrochar (PEI-OzHC) adsorbent. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 103757, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103757>>.
- FANG, J.; ZHAN, L.; OK, Y. S.; GAO, B. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 15–21, 2018. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.026>>.

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

GÜLEÇ, F.; RIESCO, L. M. G.; WILLIAMS, O.; KOSTAS, E. T.; SAMSON, A.; LESTER, E. **Hydrothermal conversion of different lignocellulosic biomass feedstocks – Effect of the process conditions on hydrochar structures**. *Fuel*, v. 302, n. May, p. 121166, 2021.

HASANAH, M.; WIJAYA, A.; ARSYAD, F. S.; MOHADI, R.; LESBANI, A. **Preparation of Hydrochar from Salacca zalacca Peels by Hydrothermal Carbonization : Study of Adsorption on Congo Red Dyes and Regeneration Ability**. *Science and Technology Indonesia*, v. 7, n. 3, p. 2580–4405, 2022.

ISLAM, T.; CHAMBERS, C.; REZA, M. T. Effects of process liquid recirculation on material properties of hydrochar and corresponding adsorption of cationic dye. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 161, n. December 2021, p. 105418, 2022.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359–378, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>>.

LESTARI, D. I.; YULIANSYAH, A. T.; BUDIMAN, A. **Adsorption studies of KOH-modified hydrochar derived from sugarcane bagasse for dye removal : Kinetic , isotherm , and thermodynamic study**. *Communications in Science and Technology*, v. 7, n. 1, p. 15–22, 2022.

LI, H. Z.; ZHANG, Y. N.; GUO, J. Z.; LV, J. Q.; HUAN, W. W.; LI, B. Preparation of hydrochar with high adsorption performance for methylene blue by co-hydrothermal carbonization of polyvinyl chloride and bamboo. **Bioresource Technology**, v. 337, n. June, p. 125442, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125442>>.

LIBRA, Tj. A.; RO, K. S.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N. D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M.-M.; FÜHNER, C.; BENS, O.; JÜRGEN, K.; KARL-HEIN, E. Hydrothermal carbonization of biomass residuals a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2(1), p. 71–106, 2011.

LIU, J.; QIAN, W.; GUO, J.; SHEN, Y.; LI, B. Selective removal of anionic and cationic dyes by magnetic Fe₃O₄-loaded amine-modified hydrochar. **Bioresource Technology**, v. 320, p. 124374, 2021.

LOBO, W. V. **Aplicação de resíduos da produção de polpa do açaí (Euterpe Oleracea Mart.) como bioadsorvente no tratamento de efluentes sintéticos**. 2023. Universidade Federal do Amazonas, 2023.

MASOUMI, S.; BORUGADDA, V. B.; NANDA, S.; DALAI, A. K. Hydrochar: A review on its production technologies and applications. **Catalysts**, v. 11, n. 8, 2021.

MELO, P. S.; SELANI, M. M.; GONÇALVES, R. H.; PAULINO, J. de O.; MASSARIOLI, A. P.; ALENCAR, S. M. de. **Industrial Crops & Products Açai seeds : An unexplored agro-industrial residue as a potential source of lipids , fibers , and antioxidant phenolic compounds**. *Industrial Crops & Products*, v. 161, n. December 2020, p. 113204, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113204>>.

NASSAR, A. E.; EL-ASWAR, E. I.; RIZK, S. A.; GABER, S. E. S.; JAHIN, H. S. Microwave-assisted hydrothermal preparation of magnetic hydrochar for the removal of organophosphorus insecticides from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 306, p. 122569, 2023.

NETO, D. F. M.; NASCIMENTO, J. R. S.; MARTINS, G. R.; SILVA, A. S.; DOMONT, G. B.; CAMPOS, F. A. P.; NOGUEIRA, F. C. S. Proteomic changes associated with the development of açai (*Euterpe oleracea* Mart .) seeds. **Proteomics and Systems Biology**, v. 23, n. July 2022, p. 1–8, 2023.

OLIVEIRA, M. do S. P. de; CARVALHO, J. E. U. de; NASCIMENTO, W. M. O. do; MÜLLER, C. H. **Cultivo do Açaizeiro para Produção de Frutos**. Embrapa, v. CT 26, 2002.

OLIVER-TOMAS, B.; HITZL, M.; OWSIANIAK, M.; RENZ, M. Evaluation of hydrothermal carbonization in urban mining for the recovery of phosphorus from the organic fraction of municipal solid waste. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 147, n. April, p. 111–118, 2019.

SAHA, N.; VOLPE, M.; FIORI, L.; VOLPE, R.; MESSINEO, A.; REZA, M. T. Cationic Dye Adsorption on Hydrochars of Winery and Citrus Juice Industries Residues : **Performance** ., *Energies*, v. 13, p. 4686, 2020.

SALEH, M.; ISIK, Z.; YABALAK, E.; YALVAC, M.; DIZGE, N. Green production of hydrochar nut group from waste materials in subcritical water medium and investigation of their adsorption performance for crystal violet. **Water Environment Research**, v. 93, n. 12, p. 3075–3089, 2021.

SATO, M. K.; DE LIMA, H. V.; COSTA, A. N.; RODRIGUES, S.; PEDROSO, A. J. S.; DE FREITAS MAIA, C. M. B. Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. **Waste Management**, v. 96, p. 158–167, 2019.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 2, p. 143–151, 2010.

SHARMA, H. B.; SARMAH, A. K.; DUBEY, B. Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, n. February, p. 109761, 2020.

TABASSUM, M.; BARDHAN, M.; NOVERA, T. M.; ISLAM, A. NaOH-Activated Betel Nut Husk Hydrochar for Efficient Adsorption of Methylene Blue Dye. **Water Air Soil Pollut** (2020), p. 231–398, 2020.

TOWNSEND, C. R.; COSTA, N. de L. da; PEREIRA, R. G. de A.; SENGER, C. C. D. **Características Químico-Bromatológica do Caroco de Açaí**. Comunicado Técnico N° 193 - Embrapa, v. 193, p. 1–5, 2001.

TRAN, T. H.; LE, A. H.; PHAM, T. H.; DUONG, L. D.; NGUYEN, X. C.; NADDA, A. K.; CHANG, S. W.; CHUNG, W. J.; NGUYEN, D. D.; NGUYEN, D. T. A sustainable, low-cost carbonaceous hydrochar adsorbent for methylene blue adsorption derived from corncobs. **Environmental Research**, v. 212, n. PB, p. 113178, 2022.

UBANDO, A. T.; FELIX, C. B.; CHEN, W. H. Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. **Bioresource Technology**, v. 299, n. December 2019, 2020.

USMANI, Z.; SHARMA, M.; AWASTHI, A. K.; LUKK, T.; TUOHY, M. G.; GONG, L.; NGUYEN-TRI, P.; GODDARD, A. D.; BILL, R. M.; NAYAK, S. C.; GUPTA, V. K. Lignocellulosic biorefineries: The current state of challenges and strategies for efficient commercialization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 148, n. May, p. 111258, 2021.

VAN RAIJ, B. **Determinação do ponto de carga zero em solos**. *Bragantia*, v. 32, n. unico, p. 337–347, 1973.

WANG, R.; JIN, Q.; YE, X.; LEI, H.; JIA, J.; ZHAO, Z. Effect of process wastewater recycling on the chemical evolution and formation mechanism of hydrochar from herbaceous biomass during hydrothermal carbonization. **Journal of Cleaner Production**, v. 277, p. 123281, 2020.

WIEDNER, K.; NAISSE, C.; RUMPEL, C.; POZZI, A.; WIECZOREK, P.; GLASER, B. **Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization - What makes the difference, temperature or feedstock?** *Organic Geochemistry*, v. 54, p. 91–100, 2013.

YEN, H. W.; HU, I. C.; CHEN, C. Y.; HO, S. H.; LEE, D. J.; CHANG, J. S. **Microalgae-based biorefinery - From biofuels to natural products**. *Bioresource Technology*, v. 135, p. 166–174, 2013.

YU, S.; YANG, X.; ZHAO, P.; LI, Q.; ZHOU, H.; ZHANG, Y. From biomass to hydrochar: Evolution on elemental composition, morphology, and chemical structure. **Journal of the Energy Institute**, v. 101, n. December 2021, p. 194–200, 2022.

ZHAN, H.; ZHANG, S.; SONG, Y.; CHANG, G.; WANG, X.; ZENG, Z. Hydrothermal co-carbonization of industrial biowastes with lignite toward modified hydrochar production: Synergistic effects and structural characteristics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107540, 2022.

ZHANG, J.; FU, S.; LAN, X.; YANG, X. Agricultural Residue-based Bioplastics: Potential Options for High-value Agricultural Residue Utilization. **Bio Resources**, v. 18(3), p. 4383–4385, 2023.

ZHANG, J.; LIN, Q.; ZHAO, X. The hydrochar characters of municipal sewage sludge under different hydrothermal temperatures and durations. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 13, n. 3, p. 471–482, 2014.

ZHU, R.; YU, Q.; LI, M.; ZHAO, H.; JIN, S.; HUANG, Y.; FAN, J.; CHEN, J. Analysis of factors influencing pore structure development of agricultural and forestry waste-derived activated carbon for adsorption application in gas and liquid phases: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105905, 2021.

ZUBBRI, N. A.; MOHAMED, A. R.; LAHIJANI, P.; MOHAMMADI, M. Low temperature CO₂ capture on biomass-derived KOH-activated hydrochar established through hydrothermal carbonization with water soaking pre-treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105074, 2021.