

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Avaliação da síntese de biocarvão a partir da casca e bagaço de laranja via processo hidrotermal para remoção de íons Fe^{2+} e Mn^{2+} em sistemas aquosos

Karina Sampaio da Silva
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

KARINA SAMPAIO DA SILVA

Avaliação da síntese de biocarvão a partir da casca e bagaço de laranja via processo hidrotermal para remoção de íons Fe^{2+} e Mn^{2+} em sistemas aquosos

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Renata P. Lopes Moreira

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

S586a
2025

Silva, Karina Sampaio da, 1997-

Avaliação da síntese de biocarvão a partir da casca e bagaço de laranja via processo hidrotermal para remoção de íons Fe²⁺ e Mn²⁺ em sistemas aquosos / Karina Sampaio da Silva. – Viçosa, MG, 2025.

1 dissertação eletrônica (75 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2025.

Referências bibliográficas: f. 63-75.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.336>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Biocombustíveis. 2. Carvão - Testes. 3. Água - Purificação. 4. Água - Teor de elementos traços. 5. Ferro. 6. Manganês. 7. Análise espectral. 8. Microscopia eletrônica. I. Moreira, Renata Pereira Lopes, 1979-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 22. ed. 662.88

KARINA SAMPAIO DA SILVA

Avaliação da síntese de biocarvão a partir da casca e bagaço de laranja via processo hidrotermal para remoção de íons Fe²⁺ e Mn²⁺ em sistemas aquosos

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 26 de fevereiro de 2025.

Assentimento:

Karina Sampaio da Silva
Autora

Renata Pereira Lopes Moreira
Orientadora

Essa dissertação foi assinada digitalmente pela autora em 26/05/2025 às 12:41:01 e pela orientadora em 24/06/2025 às 19:40:30. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **CJVT.PCJE.HZBN** e clique no botão 'Validar documento'.

À minha mãe Luciane,
meus irmãos Marcelo (in memoriam) e Luiza,
e as minhas sobrinhas Catarina e Antonela.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por me conceder força e sabedoria para a realização deste trabalho, não me deixando desistir diante das dificuldades e desafios ao longo desta jornada. Sou grata por ter colocado pessoas tão especiais em minha vida durante esse percurso, tornando a caminhada mais leve e significativa.

À minha família, especialmente à minha mãe Luciane, pelo amor incondicional e cuidado, sempre me apoiando e aconselhando em todas as decisões tomadas. Ao meu irmão Marcelo (in memoriam) que onde quer que esteja, sei que olha por mim com orgulho. À minha irmã Luiza, por sempre acreditar em mim e me incentivar, além de me proporcionar a alegria imensurável de ser tia de Catarina e Antonela, minhas preciosidades, que iluminam nossas vidas e são nossa maior fonte de alegria. A minha prima-irmã Maria Clara, que sempre me acolhia após um dia longo e cansativo de laboratório, compartilhando comigo não apenas um lar, mas também os desafios e conquistas desta jornada.

Ao meu noivo, Vander Júnior pelo amor, paciência e apoio em todos os momentos. Por estar ao meu lado, compartilhando sonhos, desafios e conquistas, sempre me incentivando a seguir em frente e a dar o meu melhor. Sua presença foi essencial para que eu enfrentasse essa jornada com mais confiança e tranquilidade.

Aos colegas do LANAQUA pelo acolhimento e ensinamentos compartilhados, que contribuíram significativamente para meu crescimento acadêmico e profissional. Em especial, as amigas que o mestrado me proporcionou, Marcela e Mariele, pela amizade, pelo companheirismo, e por estarem sempre presentes, tornando os desafios mais leves e os momentos felizes ainda mais especiais. Sou muito grata pela amizade de vocês!

À minha orientadora, professora Renata, pela paciência, incentivo e ensinamentos ao longo desta caminhada. Seu compromisso e amor por ensinar tornaram este processo de aprendizado mais enriquecedor.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pela oportunidade e ao programa de pós-graduação em Engenharia Química, incluindo professores, funcionários e a infraestrutura que contribuíram para conclusão deste trabalho. Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

RESUMO

SILVA, Karina Sampaio da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2025. **Avaliação da síntese de biocarvão a partir da casca e bagaço de laranja via processo hidrotermal para remoção de íons Fe^{2+} e Mn^{2+} em sistemas aquosos.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira.

A poluição dos recursos hídricos é uma preocupação mundial, especialmente devido à presença de metais como manganês e ferro, que comprometem a qualidade da água ao provocar sabor, odor e coloração indesejáveis. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar diferentes parâmetros de síntese de biocarvão a partir da casca e bagaço de laranja, utilizando planejamento fatorial com ponto central. Para a síntese do biocarvão, foi empregada a carbonização hidrotérmica, considerando três variáveis: (1) temperatura (100°C e 200°C), (2) tempo de residência (8 e 14 horas) e (3) agente de ativação (H_3PO_4 ou NaOH). O ponto central do experimento foi conduzido sem agente de ativação, utilizando apenas água, a 150°C por 11 horas. Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas: análise elementar CHNS, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), análise de área superficial BET, potencial zeta, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e estabilidade térmica (TGA). Os resultados mostraram que a razão H/C variou entre 0,70 e 1,87, enquanto a razão O/C ficou entre 0,22 e 1,65. A acidez de Brønsted esteve entre 2,52 e 5,94 mmol g⁻¹, e o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) variou de 4,00 a 6,76. A análise FTIR indicou a presença de grupos funcionais como carboxilas, hidroxilas, cetonas e amidas. A DRX revelou um caráter amorfo, com pico alargado entre 10° e 30°. A área BET variou de 0,0619 a 0,5990 m² g⁻¹, enquanto o potencial zeta ficou entre 2,9 e -25,5 mV. A morfologia observada por MEV indicou placas empilhadas, e a estabilidade térmica foi ligeiramente superior à da biomassa original. O BC06 apresentou melhor desempenho na remoção de ambos de Fe e Mn, atingindo eficiências de remoção de 89,9 % para ferro e 95,2% para manganês, que pela análise estatística indicou que 100°C, 14h e NaOH como agente de ativação favorecia a maior remoção. O tempo de equilíbrio foi de 400 min e os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram melhor ajustados aos resultados experimentais para Fe e Mn, respectivamente. O modelos de isoterma Freundlich e Langmuir ajustaram melhor para Fe e Mn, com q_{max} de 21,44 e 33,67 mg g⁻¹. Ensaios contendo a presença de interferentes foram avaliados na remoção dos metais, sendo observado que o desempenho de adsorção foi praticamente o mesmo. Ensaios de regeneração foram

conduzidos, mostrando que para ambos os íons, houve uma perda na capacidade de adsorção no segundo ciclo, mantendo-se no terceiro. Pode-se concluir que a adsorção empregando biocarvão de bagaço e casca de laranja, produzido a partir de processo hidrotermal, é promissora e ambientalmente correta para remoção de Fe e Mn em sistemas aquosos.

Palavras-chave: Adsorção; biomassa; resíduo agrícola; resíduo alimentar; isotermas.

ABSTRACT

SILVA, Karina Sampaio da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2025. **Evaluation of biochar synthesis from orange peel and bagasse via the hydrothermal process for the removal of Fe²⁺ and Mn²⁺ ions in aqueous systems.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira.

The pollution of water resources is a global concern, especially due to the presence of metals such as manganese and iron, which compromise water quality by causing undesirable taste, odor, and coloration. In this context, this study aimed to evaluate different synthesis parameters of biochar produced from orange peel and pulp, using a factorial design with a central point. For the synthesis of biochar, hydrothermal carbonization was employed, considering three variables: (1) temperature (100°C and 200°C), (2) residence time (8 and 14 hours), and (3) activating agent (H₃PO₄ or NaOH). The central point of the experiment was conducted without any activating agent, using only water, at 150°C for 11 hours. The materials were characterized using various techniques: CHNS elemental analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area analysis, zeta potential, scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that the H/C ratio ranged from 0.70 to 1.87, while the O/C ratio ranged from 0.22 to 1.65. Brønsted acidity ranged from 2.52 to 5.94 mmol g⁻¹, and the point of zero charge (pH_{zpc}) varied from 4.00 to 6.76. FTIR analysis indicated the presence of functional groups such as carboxyl, hydroxyl, ketone, and amide groups. XRD analysis revealed an amorphous structure, with a broad peak between 10° and 30°. BET surface area ranged from 0.0619 to 0.5990 m² g⁻¹, while zeta potential values ranged from 2.9 to -25.5 mV. SEM analysis revealed stacked plate-like morphologies, and thermal stability was slightly higher than that of the original biomass. The BC06 sample showed the best performance in the removal of both Fe and Mn, achieving removal efficiencies of 89.9% for iron and 95.2% for manganese. Statistical analysis indicated that the combination of 100°C, 14 hours, and NaOH as the activating agent favored higher removal efficiencies. The equilibrium time was 400 minutes, and the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models best fit the experimental data for Fe and Mn, respectively. The Freundlich and Langmuir isotherm models provided the best fit for Fe and Mn, with maximum adsorption capacities (q_{max}) of 21.44 and 33.67 mg g⁻¹, respectively. Experiments conducted in the presence of interfering ions were also evaluated for metal removal, and it was observed that the adsorption performance remained practically

unchanged. Regeneration tests were conducted, showing that for both ions, there was a decrease in adsorption capacity in the second cycle, which then remained stable in the third. It can be concluded that adsorption using biochar derived from orange peel and pulp, produced through a hydrothermal process, is a promising and environmentally friendly approach for the removal of Fe and Mn from aqueous systems.

Keywords: Adsorption; Biomass; Agricultural waste; Food waste; Isotherms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo de adsorção envolvendo adsorvente e adsorvato.	18
Figura 2. Esquema dos processos de adsorção física (a) e de adsorção química (b).....	19
Figura 3. Possíveis formas de isotermas de adsorção.....	20
Figura 4. Estrutura da biomassa lignocelulósica.	21
Figura 5. Uma estrutura de biochar com diferentes grupos funcionais.	24
Figura 6. Diagrama de fases (P,T) da água e processos hidrotérmicos.	26
Figura 7. Reatores utilizados para processo hidrotermal.....	30
Figura 8. Biomassa e biocarvões obtidos utilizando processo hidrotermal em diferentes condições de tratamento.	39
Figura 9. Eficiência dos biocarvões na remoção de Fe^{2+} e Mn^{2+}	40
Figura 10. Diagrama de Pareto, (a) manganês, (b) ferro, para planejamento fatorial 2^3 tendo como variáveis independentes (1) temperatura (T), (2) tempo (t) e (3) Agente de ativação (AA).....	41
Figura 11. Biocarvões ativados termicamente (1h, 300 °C).....	41
Figura 12. Diagrama de Van Krevelen para biomassa e os biocarvões.	44
Figura 13. pH_{PCZ} e concentração de ácidos de Brønsted para os diferentes biocarvões.	46
Figura 14. Espectro na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos biocarvões (a) ativados com H_3PO_4 , (b) $NaOH$, (c) sem agente de ativação (água) e (d) ativados termicamente.	47
Figura 15. Análise termogravimétrica (TG) para BC05, BC06, BC08 e biomassa.	48
Figura 16. TG/DTG (a) BC05 (b) BC06 (c) BC08 e (d) biomassa.	49
Figura 17. Difratoograma de Raios-X do biocarvão (BC06) e biomassa e ambos ativado termicamente (BCA06 e BMA).....	50
Figura 18. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os biocarvões (a) BM, (b) BMA, (c) BC06 e (d) BCA06.	51
Figura 19. Potencial Zeta para biomassa, biocarvão e ambos ativados termicamente.	52
Figura 20. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da (a) BM, (b) BMA (c) BC06 e (d) BCA6.	53
Figura 21. Espectros de EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia) para as amostras BM, BMA, BC06 e BCA06. Legenda: BM (Biomassa); BMA (Biomassa ativada, 300°C, 1h); BC06 (100 °C; 14 h; $NaOH$) e BCA06 (BC06 ativado termicamente, 300 °C, 1 h).	54
Figura 22. Efeito do pH na remoção de Fe^{2+} e Mn^{2+} pelo biocarvão (BC06).....	56
Figura 23. Cinética de adsorção do A) Ferro e B) Manganês pelo biocarvão 06.....	57
Figura 24. Isoterma de adsorção para (a) Fe^{2+} e (b) Mn^{2+} pelo biocarvão (BC06).....	59
Figura 25. A) Eficiência de remoção de ferro (Fe) e manganês (Mn) utilizando diferentes soluções extratoras e B) Reúso do BC06 em diferentes ciclos de adsorção.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Processos termoquímicos utilizados na carbonização de biomassa para produção de biocarvões.....	25
Tabela 2. Remoção de metais utilizando biocarvão obtido por diferentes biomassas e processos de carbonização.....	28
Tabela 3. Variáveis do planejamento experimental para síntese de biocarvões de casca e bagaço de laranja usando a carbonização hidrotérmica.....	30
Tabela 4. Planejamento experimental para síntese de biocarvões de casca e bagaço de laranja usando a carbonização hidrotérmica.....	31
Tabela 5. Análise estatística para o planejamento fatorial 2^3 para avaliar quais as variáveis de síntese dos biocarvões que influenciaram na remoção de manganês e ferro.....	40
Tabela 6. Caracterização físico-química dos biocarvões obtidos a partir da biomassa de bagaço e casca de laranja, por planejamento fatorial 2^3 , por processo de carbonização hidrotérmica e ativação térmica.....	43
Tabela 7. Características texturais de biomassa e biocarvões obtidos de casca de laranja antes e após ativação térmica.....	52
Tabela 8. Análise imediata para biomassa, biocarvão 06 e ambos ativados termicamente.	55
Tabela 9. Parâmetros cinéticos da adsorção do Fe e Mn pelo biocarvão BC06.....	58
Tabela 10. Parâmetros da isoterma de adsorção do Fe e Mn pelo biocarvão BC06.	59
Tabela 11. Avaliação de possíveis interferentes na eficiência de remoção de Fe^{2+} e Mn^{2+} pelo biocarvão	60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
	2.1 Objetivo geral	16
	2.2 Objetivos específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
	3.1 Ferro e manganês	17
	3.2 Adsorção.....	18
	3.3 Resíduos agroindustriais.....	21
	3.3.1 Biomassa residual proveniente de laranja	22
	3.4 Biocarvão	23
	3.4.1 Carbonização hidrotérmica (HTC)	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	29
	4.1 Padrões e reagentes	29
	4.2 Obtenção e preparo da biomassa	29
	4.3 Carbonização via hidrotérmica.....	29
	4.4 Planejamento experimental.....	30
	4.5 Ativação térmica dos biocarvões B05, B06 e B09	31
	4.6 Caracterização dos biocarvões produzidos	31
	4.6.1 Sítios ácidos de Brønsted	32
	4.6.2 Análise elementar CHNS	32
	4.6.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	32
	4.6.4 Difratomia de Raios-X (DRX)	33
	4.6.5 Área Superficial Específica.....	33
	4.6.6 Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	33
	4.6.7 Potencial Zeta	33
	4.6.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
	4.6.9 Análise termogravimétrica (TGA).....	34
	4.6.10 Análise imediata	34
	4.7 Aplicação dos biocarvões	35
	4.7.1 Ensaios de adsorção de manganês e ferro por biocarvões	35
	4.8 Estudo do efeito do pH.....	36
	4.9 Cinética de adsorção	36
	4.10 Isoterma de adsorção	37
	4.11 Avaliação de possíveis interferentes na eficiência de remoção de Fe ²⁺ e Mn ²⁺ pelo BC06	38
	4.12 Regeneração e reúso do BC06	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39

5.1	Caracterização físico-química dos biocarvões	39
5.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	46
5.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	47
5.4	Difratometria de Raios X (DRX)	49
5.5	Área superficial específica	50
5.6	Potencial Zeta	52
5.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
5.8	Análise imediata	54
5.9	Aplicação do BC06 na remoção de Fe e Mn em sistema aquoso.....	55
5.9.1	Estudo do efeito do pH.....	55
5.9.2	Cinética de adsorção de Fe e Mn pelo BC06.....	57
5.9.3	Isoterma de adsorção de Fe e Mn pelo BC06.....	58
5.9.4	Avaliação de possíveis interferentes na eficiência de remoção de Fe ²⁺ e Mn ²⁺ pelo BC06	60
5.9.5	Regeneração do BC06 e reuso em outros ciclos de adsorção.....	60
6	CONCLUSÃO	61
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1 INTRODUÇÃO

O crescimento das atividades industriais tem causado impactos significativos no ambiente, especialmente nos recursos hídricos, representando uma preocupação global. À medida que a expansão das atividades antrópicas ocorre, aumenta-se a geração de efluentes ricos em metais tóxicos, anteriormente denominados metais pesados, e outros poluentes orgânicos. Estes são constantemente descartados de forma inadequada em diferentes corpos receptores, afetando toda a cadeia alimentar, isto é, desde o ecossistema aquático, os quais são muito suscetíveis à exposição, até os seres humanos (Briffa et al., 2020; Masindi et al., 2021; Saidon et al., 2024). Entre os contaminantes inorgânicos, destacam-se o ferro e manganês.

O manganês pode assumir diferentes estados de oxidação +2, +3, +4, +6 e +7. Em água, ao entrarem em contato com um ambiente oxidante, espécies solúveis de manganês precipitam-se na forma de Mn^{4+} (Ghosh, 2020). Esses precipitados conferem coloração marrom escuro à água, alterando características como sabor, odor, cor e turbidez. A Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece uma concentração máxima de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para esse mineral em água de abastecimento, visando garantir a qualidade organoléptica e saúde pública. Muitos estudos indicam que, a exposição a altas concentrações de manganês em água potável pode causar problemas no sistema neurológico (Bjørklund et al., 2017).

O ferro metálico é um metal brilhante, dúctil, maleável e de coloração cinza-prateada, pertencente ao grupo VIII da tabela periódica. Os estados de valência do ferro incluem 0, +2, +3, +4 e +6. Porém, as duas formas principais são o íon ferroso (Fe^{2+}), mais solúvel, e o íon férrico (Fe^{3+}), que precipita na forma de $Fe(OH)_3$. Em geral, a presença de íons ferro em águas naturais é resultado da dissolução de rochas e minerais, drenagem ácida de minas, lixiviados de aterros sanitários ou efluentes industriais (Marsidi et al., 2018). Quando encontrado em concentrações elevadas, representam um impacto negativo ao meio ambiente e aos seres humanos. Assim, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece uma concentração máxima de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ para esse mineral em água de abastecimento (Dalai et al., 2015).

Diversos processos de tratamento têm sido propostos para a remoção de ferro e manganês em sistemas aquosos, com destaque para as tecnologias de adsorção (Alvarez-Bastida et al., 2018a). O processo de adsorção é considerado econômico e ambientalmente acessível. É um processo que ocorre quando uma substância (adsorvato), presente em um

líquido ou gás, se adere à superfície de um sólido (adsorvente), por meio de interações intermoleculares, eletrostáticas, dipolares, ou por uma combinação desses fatores. A adsorção surge como alternativa para remover compostos químicos orgânicos e inorgânicos, que não foram removidos pelos tratamentos de água convencionais (Rudi et al., 2020).

A adsorção recebe grande atenção devido às rápidas taxas de remoção de metais, baixo custo, rentabilidade, facilidade operacional e alta eficiência (Barquilha & Braga, 2021a). Dentre os materiais que podem ser utilizados como adsorventes de manganês, destacam-se os biocarvões. Estes possuem baixo custo de produção, alta eficiência, sendo sustentáveis, uma vez que podem ser produzidos a partir de vários tipos de biomassas residuais (Idrees et al., 2018; M. Liu et al., 2022; Rosales et al., 2017).

Diante desse cenário, busca-se aprimorar a engenharia de produção de biocarvões, com propriedades moduladas, a partir de resíduos provenientes da agroindústria, um dos principais setores econômicos no Brasil. Isso se torna crucial considerando o aumento constante na produção agrícola no Brasil, tornando a reutilização de subprodutos uma prática indispensável (Dai et al., 2018a; Hokkanen et al., 2016). Atualmente, vários tipos de biomassas, assim como materiais derivados destes, são utilizados na adsorção de metais tóxicos, como laranja, banana, limão e fibra de coco verde.

A indústria alimentícia, especialmente de suco de laranja, gera um considerável acúmulo de resíduos orgânicos, sendo que aproximadamente 50% do peso do fruto corresponde ao bagaço e à casca. A destinação final destes resíduos consiste em um impasse ambiental, pois são uma fonte rica em compostos fenólicos, podendo impactar negativamente o ecossistema do corpo receptor (Christofi et al., 2022a; Satari & Karimi, 2018). A casca e bagaço de laranja recebe atenção especial devido à ampla produção e consumo global. Em especial, o Brasil se destaca como um dos maiores produtores e exportadores de suco de laranja do mundo, atingindo uma produção de 16 milhões de toneladas anualmente (Christofi et al., 2022b). Assim, torna-se atrativo promover a valorização de resíduos agroindustriais para produção de materiais com valor agregado, visando-se promover o desenvolvimento de uma economia circular (Q. Hu et al., 2021).

É importante ressaltar que a valorização de resíduos para produção de novos materiais está alinhada aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), contribuindo para a economia circular. Nesse contexto, o material deixa de ser visto como resíduo e passa, agora,

ser parte de um novo processo, beneficiando tanto a indústria quanto a natureza e os seres vivos (Samuel Olugbenga et al., 2024a). Desta maneira, o objetivo deste trabalho consistiu na otimização da síntese de biocarvão derivado de casca e bagaço de laranja para aplicação na remoção do ferro e manganês em água potável.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a síntese de biocarvão derivado de bagaço e casca de laranja via carbonização hidrotérmica para aplicação na remoção de ferro e manganês em sistema aquoso por adsorção.

2.2 Objetivos específicos

- Otimizar a síntese de biocarvão derivado de bagaço e casca de laranja usando planejamento fatorial com ponto central. Forão avaliadas três variáveis, (1) temperatura, (2) tempo de residência e (3) agente de ativação.
- Caracterizar as propriedades físico-químicas, texturais, morfológicas e estruturais dos biocarvões obtidos empregando-se diferentes técnicas de caracterização como: análise elementar CHNS, Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise imediata, sítios ácidos de Brønsted, difração de raio X, área superficial específica (BET), ponto carga zero (pH_{PCZ}), potencial zeta, MEV, TGA;
- Aplicar os biocarvões na adsorção do ferro e manganês em sistema aquoso para seleção do material com melhor desempenho;
- Avaliar a influência do pH e a cinética de remoção de ferro e manganês, utilizando modelagem matemática para obter as isotermas de adsorção, determinar a capacidade máxima de adsorção e analisar a viabilidade de reúso do material.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ferro e manganês

A água é uma substância essencial para a existência da vida na terra. O consumo global de água tem aumentado de forma significativa, intensificando a preocupação em relação à quantidade e qualidade desse recurso. A poluição dos corpos d'água proveniente de fontes industriais, domésticas e comerciais, resultante do descarte inadequado de resíduos, tornou-se um problema notável, incluindo a liberação de metais (Rudi et al., 2020).

O meio mais usual de contaminação por metais ocorre por meio de descarga de efluentes não tratados em rios ou lagos. Assim, torna-se necessário estabelecer leis de controle de poluição das águas. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) tem competência para estabelecer padrões de controle da poluição ambiental, por meio de

resoluções. Tais resoluções devem ser seguidas para diversos usos da água, simultaneamente à portaria GM/MS N°888, de 4 de Maio de 2021, do Ministério da Saúde. Tais portarias possuem diretrizes específicas para a qualidade da água destinada ao consumo humano visando garantir a saúde da população (BRASIL,2021). De acordo com a GM/MS N°888, de 4 de Maio de 2021 do Ministério da Saúde, o valor máximo permitido (VMP) para o ferro e manganês é de 0,3 e 0,1 mg L⁻¹, a fim de garantir a potabilidade da água, de modo a evitar danos e riscos à saúde.

O manganês é um metal de transição com densidade de 7,43g/cm³, alta reatividade química e propenso à rápida oxidação. Possui número atômico 25 e massa atômica de aproximadamente 54,94 u. Trata-se de um elemento naturalmente presente no meio ambiente, solúvel em água e, geralmente, na forma de íon bivalente (Mn²⁺). Sua detecção ocorre em águas superficiais e subterrâneas, apresentando diversas concentrações. O ferro também é um metal de transição, com número atômico 26 e massa atômica de aproximadamente 55,85 u. É o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo mais presente na forma de Fe²⁺, mas é rapidamente oxidada na superfície a Fe³⁺ (Oliveira et al., 2013).

Devido às suas propriedades organolépticas, o ferro e manganês são considerados poluentes, alterando características como sabor, odor, cor e turbidez da água. Além disso, a presença destes compostos em sistemas de distribuição de água potável contribui para a formação de camadas de óxidos/hidróxidos destes metais em tubulações corroídas. Tais óxidos impactam o fluxo e a qualidade da água, resultando em um aumento nos custos de distribuição (Alvarez-Bastida et al., 2018b).

Portanto, é muito importante desenvolver alternativas eficazes de remoção de ferro e manganês em água potável. Entre as alternativas de tratamento, os processos de adsorção são bastante atraentes.

3.2 Adsorção

A adsorção é reconhecida por ser uma das estratégias mais eficientes e amplamente adotadas para o tratamento de águas contaminadas por metais. A sua popularidade se deve à simplicidade de operação, baixo consumo de energia e ausência de poluição secundária, alinhando-se assim aos princípios da economia circular e do desenvolvimento sustentável. A adsorção é um processo físico-químico que envolve a interação entre o adsorvato (substância

que se quer remover) e o adsorvente. O adsorvato, que pode estar dissolvido em meio líquido ou gasoso, é retido na superfície de um sólido, o adsorvente, como mostrado na Figura 1.

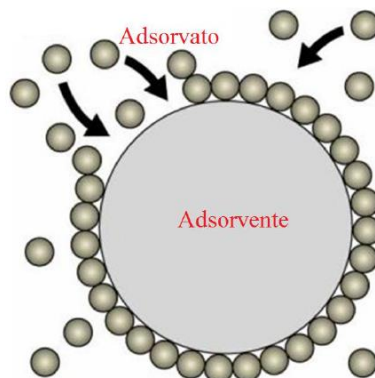


Figura 1. Processo de adsorção envolvendo adsorvente e adsorvato.

Fonte: adaptado (Rudi et al., 2020)

O processo de adsorção pode ocorrer de forma física ou química, sendo denominados por processos de fisissorção ou quimissorção, respectivamente (NKELE; MPENYANA-MONYATSI; MASINDI, 2022). A fisissorção é um processo reversível, que se baseia em uma ligação fraca, atribuída às forças de Van der Waals, principalmente. A quimissorção é um processo irreversível, que ocorre por meio da ligação química entre o adsorvente e o adsorvato, ou seja, pelo compartilhamento ou troca de elétrons (Rudi et al., 2020). Na Figura 2 é mostrado um esquema da diferenciação entre adsorção física e química.

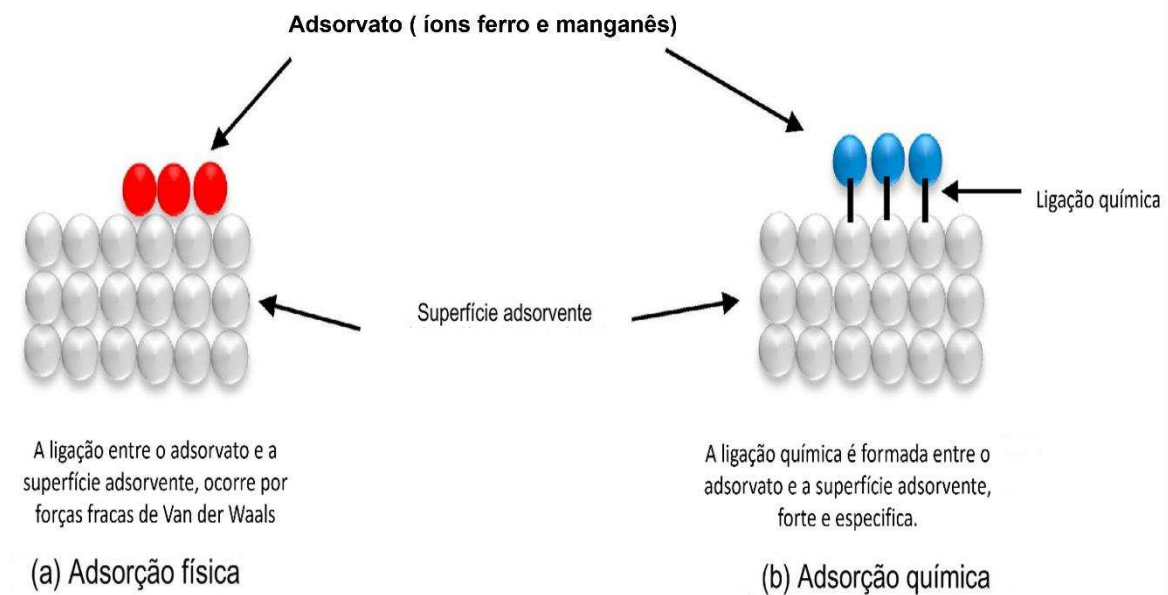


Figura 2. Esquema dos processos de adsorção física (a) e de adsorção química (b).

Fonte: adaptado (Rudi et al., 2020)

Vários modelos de isotermas de adsorção foram desenvolvidos para se compreender a relação de equilíbrio termodinâmico entre o adsorvato e o adsorvente à temperatura constante. Modelos isotérmicos são comumente usados para avaliar os mecanismos de adsorção, capacidades de adsorção e propriedades adsorventes (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). Uma isoterma de adsorção é obtida quando o adsorvente e o adsorvato permanecem em contato por tempo suficiente para atingir o equilíbrio em temperatura constante. No equilíbrio, a concentração da interface e o adsorvato estão em equilíbrio dinâmico (Q. Hu et al., 2023a).

Vários parâmetros como pH da solução, temperatura, força iônica, concentração inicial de adsorvato, íons coexistentes e propriedades adsorventes influenciam o processo de adsorção (X. Chen et al., 2022). Esses fatores também desempenham um papel crucial na modelagem de adsorção. O ajuste do modelo isotérmico é de suma importância para obter informações que permitem avaliar o desempenho do adsorvente (Foo & Hameed, 2010). Essas informações incluem detalhes sobre o mecanismo de adsorção, a capacidade de adsorção e as propriedades inerentes ao processo de adsorção (Dada et al., 2021; Mozaffari Majd et al., 2022).

A isoterma de adsorção é obtida a partir da relação entre a quantidade de adsorvato removida por grama de adsorvente (q_e), denominado capacidade de adsorção, e a concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (C_e), denominada concentração de equilíbrio (Q. Hu et

al., 2023b; J. Wang & Guo, 2020). As isotermas são construídas plotando q_e versus C_e , a partir de dados experimentais, como mostrado na Figura 3.

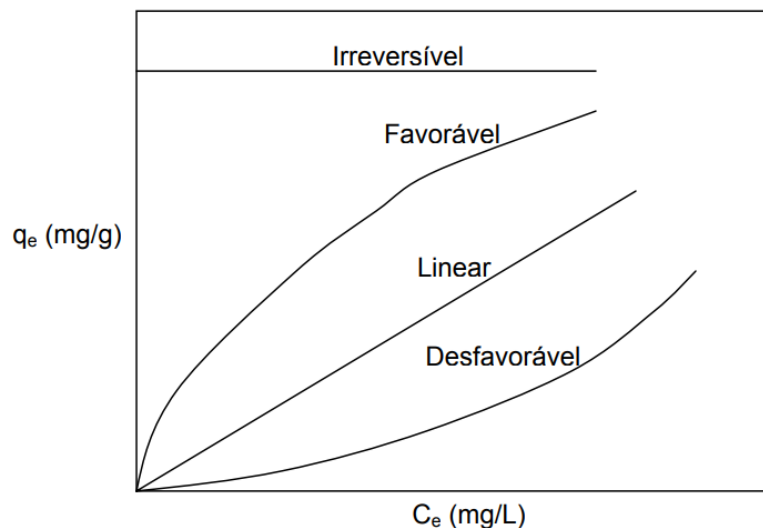


Figura 3. Possíveis formas de isotermas de adsorção.
Fonte: adaptado de Nascimento (2014)

Pode-se observar que, quando q_e é alto e C_e é baixo, os processos são vantajosos, pois o adsorvato apresenta alta afinidade com o adsorvente e, assim, não fica disponível na fase líquida. Quando C_e é alto e q_e é baixo, tem-se um processo mais desfavorável, pois o adsorvato tem maior afinidade com o solvente, não sendo adsorvido pelo adsorvente (Inglezakis et al., 2018).

De acordo com o método de classificação proposto por Giles et al. (1974), e discutida por (Calvet, 1989; Hinz, 2001), as isotermas de adsorção podem ser classificadas com base em sua inclinação e curvatura inicial. Existem quatro tipos de classificação (1) linear, (2) favorável, (3) irreversível e (4) desfavorável. A isoterma linear estabelece que q_e é diretamente proporcional à concentração de equilíbrio (C_e). A isoterma favorável indica que q_e é elevada quando C_e é baixa. A isoterma irreversível indica que q_e independe da C_e . A isoterma desfavorável estabelece que q_e é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

Dentre os adsorventes amplamente empregados comercialmente, destacam-se o carvão ativado, as zeólitas, a sílica gel e a alumina ativada (Abdelwahab & Thabet, 2023; Kuroki et al., 2019; Mahmoud et al., 2010; Mureseanu et al., 2008). Porém, pesquisas tem avaliado o

potencial do biocarvão como adsorvente devido ao seu baixo custo e por atingir uma eficiência maior ou similar aos demais.

3.3 Resíduos agroindustriais

Os resíduos agroindustriais são materiais de origem natural derivados de biomassa, como resíduos agrícolas e algas, que são descartadas por diversas atividades. Tais materiais se destacam por sua ampla disponibilidade, fácil obtenção e baixo custo (Gupta et al., 2015). Anualmente, são gerados aproximadamente 150 bilhões de toneladas métricas de resíduos agrícolas e alimentares (Chong et al., 2023). Tais resíduos são constituídos por compostos orgânicos, principalmente, por celulose (40-50%), hemicelulose (20-30%) e lignina (20-25%), como mostrado na Figura 4. Também possuem a presença de compostos inorgânicos, lipídeos, proteínas, carboidratos e aminoácidos. Além disso, possuem em sua superfície diversos grupos funcionais, tais como ácidos carboxílicos, álcoois, fenóis e amidas, que podem atuar como sítios de adsorção (Dai et al., 2018b).

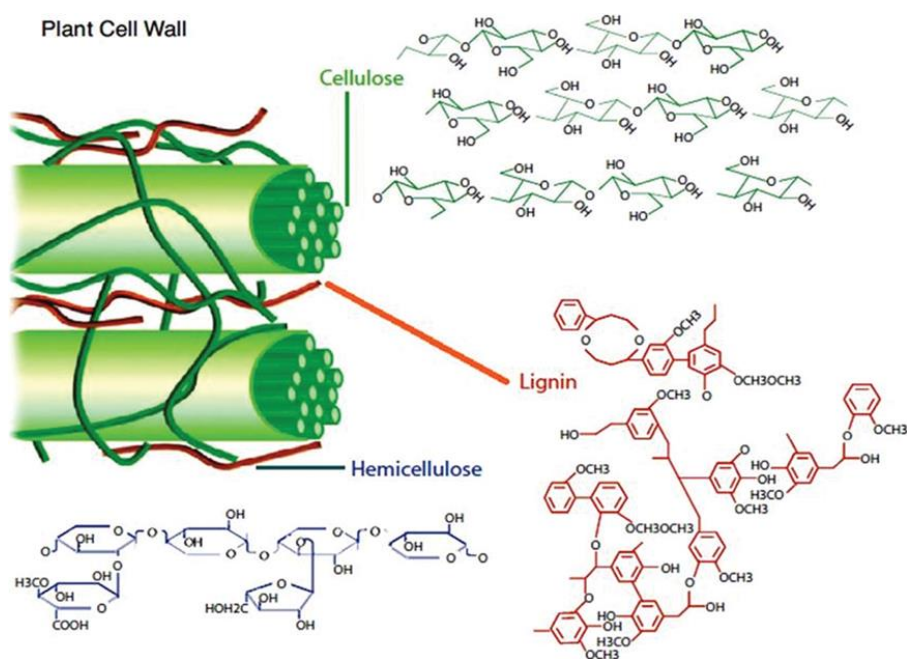


Figura 4. Estrutura da biomassa lignocelulósica.
Fonte: (Ingle et al., 2019)

Os principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina), que representam cerca de metade da matéria vegetal, são formados através da fotossíntese. Esses três componentes estão interligados, como mostrado na Figura 4 (KAUR, 2024).

Normalmente, a biomassa vegetal contém 40 a 50% de celulose, que é o polímero mais abundante na Terra. A celulose é formada a partir de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Devido a essas interações, as cadeias tentam se alinhar paralelamente, formando uma estrutura supramolecular cristalina fibrosa. Tal estrutura confere rigidez à celulose, sendo também insolúvel em água e resistente à maioria dos solventes orgânicos (Anwar et al., 2014).

A hemicelulose é o segundo polímero mais abundante, representando 20-30% da composição química da biomassa lignocelulósica em base seca. É um polímero amorfo heterogêneo, com ramificações laterais ligadas à superfície de cada microfibrila de celulose. A composição e estrutura da hemicelulose varia, dependendo da fonte de biomassa, e contém, principalmente, cadeias de hexose (glicose, galactose, manose) e cadeias de pentose (arabinose e xilose). A hemicelulose é mais suscetível à degradação do que a celulose, quando submetida a tratamento térmico (TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2014).

A lignina é o terceiro componente mais abundante na natureza, representando aproximadamente 25-30% da biomassa. A lignina é um polímero que contém compostos aromáticos, possuindo uma estrutura tridimensional. Possui unidades principais de fenilpropano, que estão ligadas entre si, formando uma matriz muito complexa composta por vários grupos funcionais, como hidroxila, metoxi e carbonila (Y. Zhou et al., 2015).

Devido à sua disponibilidade abundante, baixo custo, natureza renovável os resíduos agrícolas são considerados bioabsorventes naturais, eficazes e econômicos para a remoção de diversos contaminantes dos corpos d'água.

3.3.1 Biomassa residual proveniente de laranja

Os resíduos cítricos são uma das fontes mais importantes de biomassa lignocelulósica, entre estes, destaca-se a laranja. Esta é uma fruta consumida mundialmente e colhida na maioria dos países, representando 56% da produção total mundial de citros. Os principais países produtores são Estados Unidos, Brasil, China, México e Índia. Somente o Brasil é responsável por 80% do comércio internacional e 53% da produção de suco de laranja (Christofi et al., 2022b). Sua produção leva à geração de uma grande quantidade de resíduos, a casca e bagaço de laranja (50-55%), sementes e águas residuais da fruta processada (20 a 40%) (Suri et al., 2022)

As características físico-químicas dos resíduos de casca e bagaço de laranja incluem alta acidez, com pH de 3,5 a 5,8, alto teor de água e açúcares e alto teor de matéria orgânica (95% dos sólidos totais), o que tornam seu manejo problemático (Zema et al., 2018). Grande parte desses resíduos são descartados em aterros sanitários ou são incinerados, após secagem. Tais processos de gestão de resíduos não são ecológicos e podem ter impactos negativos no solo e em águas superficiais.

Uma alternativa atraente no manejo de resíduos de cítricos consiste no seu uso como ração animal, pura ou desidratada, ou como silagem. Porém, muitos são os desafios para sua disposição final, visto que em épocas de maior produção, a geração de resíduos é superior a demanda de alimentação animal e para o uso como silagem. Ademais, o custo é um fator limitante (Fazzino et al., 2021).

Diferentes tipos de resíduos cítricos têm sido utilizados como bio sorventes para remoção de contaminações de fontes de água contaminadas, o que é uma solução de baixo custo e ecologicamente correta. Dessa forma, uma opção de valorização desses resíduos consiste na sua utilização como matéria prima para a produção de biocarvão (Panwar et al., 2021).

3.4 Biocarvão

O biocarvão, do inglês *biochar*, é um material carbonáceo, rico em carbono, resultante da decomposição térmica da matéria orgânica, em condições de pouco ou nenhum oxigênio disponível. Apresenta um núcleo semelhante ao grafeno e grupos funcionais em sua superfície, como ácidos carboxílicos, grupos fenólicos, carbonílicos e quinonas, entre outros, como mostrado na Figura 5.

Os biocarvões apresentam uma grande área superficial específica e estrutura porosa hierárquica, isso é, com micro, meso e macroporos (Pereira Lopes & Astruc, 2021). Além disso, em geral, apresentam rápida taxa de adsorção e alta capacidade de adsorção, revelando-se como um potente adsorvente de metais em sistemas aquosos (Samuel Olugbenga et al., 2024b). O uso de biocarvão como adsorvente de metais é uma opção promissora, devido às suas vantagens como uso eficiente dos recursos disponíveis, custo-benefício e reutilização, visando a economia circular.

Como matéria prima para a produção de biocarvão são utilizados vários tipos de biomassa, incluindo biomassa lenhosa (Zhao et al., 2019), microalgas (Poo et al., 2018), casca de arroz, sabugo de milho (Amen et al., 2020), subprodutos de frutas (Hussin et al., 2022), como casca e bagaço de laranja (Yoon et al., 2020), casca de melancia (H. Li et al., 2019) e casca de banana (Abdullah et al., 2023).

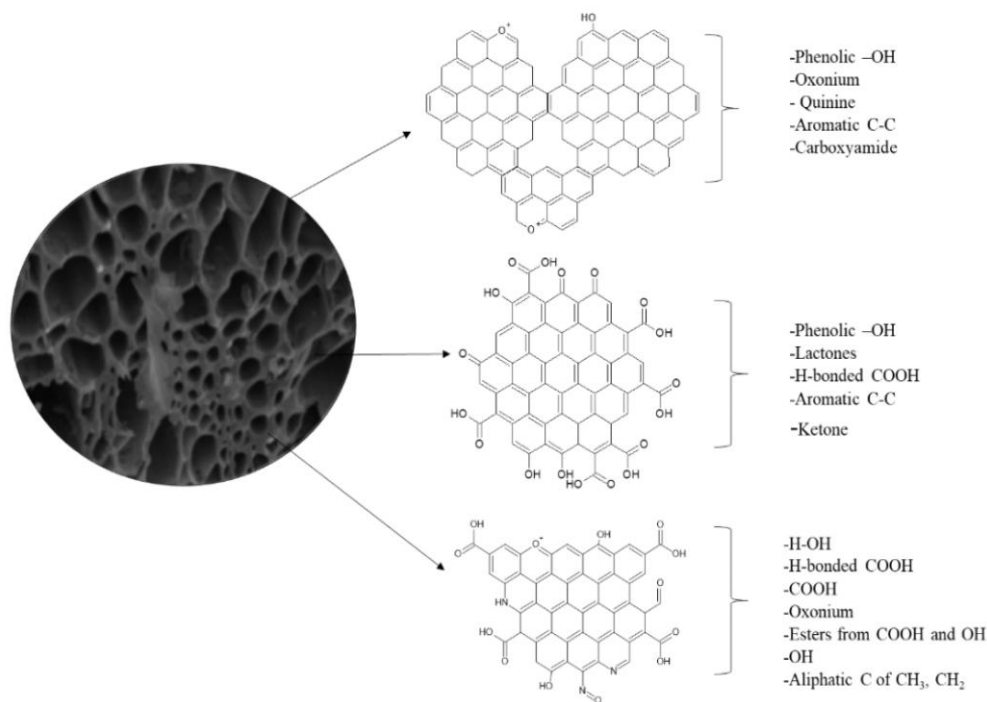


Figura 5. Uma estrutura de biochar com diferentes grupos funcionais.

Fonte:(Nkoh et al., 2021)

Os principais processos termoquímicos aplicados são pirólise (lenta e rápida), gaseificação, torrefação e carbonização hidrotérmica (HTC), que são diferenciados com base nas condições operacionais, como faixa de temperatura de aquecimento, taxa de aquecimento e tempo de residência, que influenciam as propriedades estruturais e físico-químicas do biocarvão (Selvarajoo & Oochit, 2020; Yaashikaa et al., 2020). A comparação desses processos é apresentada na Tabela 1.

O processo termoquímico resulta em três frações, fração sólida (biocarvão), fração líquida (bio-óleo) e fração gasosa (gás não-condensável), no qual o rendimento dessas frações está associado ao tipo de processo e parâmetros operacionais (K N et al., 2022).

Tabela 1. Processos termoquímicos utilizados na carbonização de biomassa para produção de biocarvões.

Parâmetro	Pirólise lenta	Pirólise rápida	Gaseificação	Torrefação	Carbonização hidrotérmica
Temperatura (°C)	100 – 1000	300 – 1000	700– 1500	200 –300	175 – 300
Tempo de residência	Longo	Curto	Moderado	Longo	Muito longo
Rendimento (%)	15-40	10-25	~10	61-77	30-72

Fonte. Adaptada (Leng et al., 2021)

O biocarvão é o produto sólido, rico em carbono e composto também por oxigênio, hidrogênio, enxofre e nitrogênio (Amalina et al., 2022). O bio-óleo é um líquido orgânico de cor escura, que pode ser utilizado como combustível renovável. Este é uma mistura de centenas de compostos orgânicos principais e secundários, podendo ser usado como fonte de alguns produtos químicos puros, como fenol, ácidos orgânicos, álcool, aldeído e outros (AZETA et al., 2021). Ainda, apresenta em sua composição cerca de 15-35% m/m de água, derivado da umidade original da matéria-prima e, também, do produto da desidratação gerado durante a pirólise (Balat, 2011). O gás não-condensável é composto, geralmente, por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂) e metano (CH₄). Os gases são formados devido a reações secundárias, que ocorrem entre as fases sólida e vapor (Hossain & Davies, 2013; K N et al., 2022).

As propriedades dos biocarvões também são influenciadas por vários fatores, como matéria-prima precursora, meio de reação e parâmetros de processamento. Técnicas de ativação, física ou química, são aplicadas a fim de aumentar a reatividade. A ativação física envolve submeter o material a altas temperaturas na ausência de oxigênio, para facilitar a remoção de compostos voláteis, resultante em um material altamente poroso. Esse método inclui ativação por vapor, dióxido de carbono ou gases inertes (Cha et al., 2016). A ativação química é o tratamento do material com ácidos, bases ou sais, sendo os mais usuais KOH, ZnCl₂, K₂CO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ e outros, após adicionar o ativador é aplicado o tratamento térmico. Esses agentes ativadores reagem com o biocarvão, levando a formação de grupos funcionais e a abertura de poros adicionais (Sajjadi et al., 2019). Ambos os processos de ativação, físico ou químico, estão relacionados a melhorias como aumento da área superficial, volume de poros e reatividade do biocarvão.

3.4.1 Carbonização hidrotérmica (HTC)

O processo de carbonização hidrotérmica (HTC) é um processo de conversão térmica, realizado em meio reacional aquoso, com temperaturas que podem variar de 180 a 250 °C em condição subcrítica da água (Figura 4) e pressão autógena. O produto sólido obtido é denominado hidrocarvão (Lee et al., 2018). Em condição subcrítica, a água age como um solvente devido às mudanças em suas propriedades, facilitando a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina (T. Wang et al., 2018a).

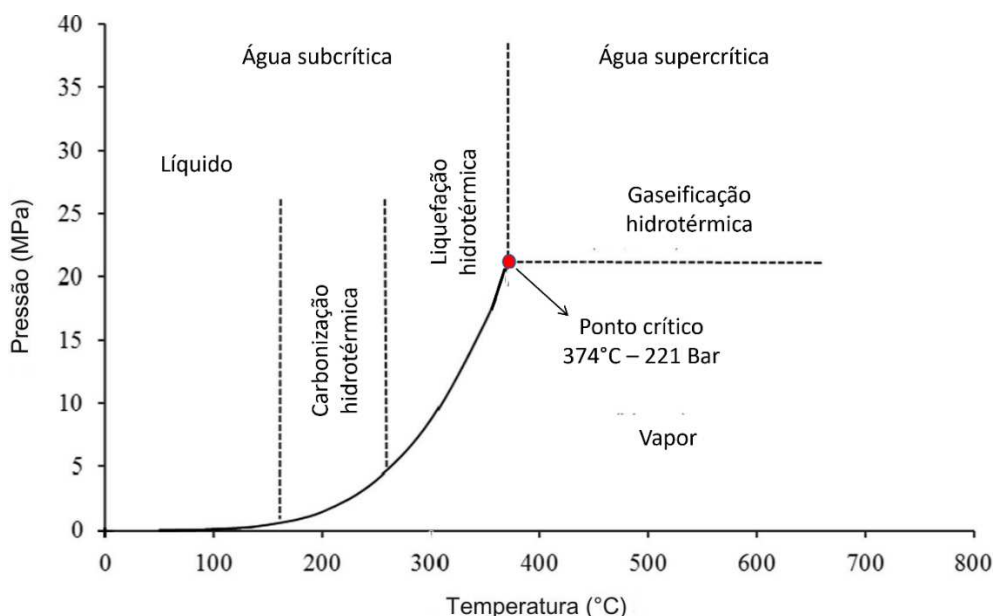


Figura 6. Diagrama de fases (P,T) da água e processos hidrotérmicos.

Fonte: Adaptado de (Kambo & Dutta, 2015)

Durante a carbonização hidrotérmica, ocorrem diversas reações, mas nem todos os mecanismos são totalmente compreendidos. No entanto, dada a baixa energia de ativação da reação de hidrólise, pode-se afirmar que ela desempenha um papel dominante na HTC. Durante a hidrólise, as ligações éster e éter presentes na hemicelulose se rompem a temperaturas superiores a 180 °C, enquanto as ligações da celulose se quebram a temperaturas acima de 200 °C. A lignina, por sua vez, começa a se degradar em temperaturas superiores a 220 °C, resultando na formação de diversos fragmentos (Brunner, 2009).

As etapas de desidratação e descarboxilação são responsáveis pela redução das relações H/C e O/C no hidrocarboneto. Além disso, a descarboxilação também resulta na produção de CO₂ e CO no processo (Libra et al., 2011).

O rendimento do hidrocarvão depende das condições específicas de temperatura, pressão e tempo de residência, enquanto a fase líquida (bio-óleo e água) e a fase gasosa são consideradas subprodutos do processo. No processo hidrotermal, a fase gasosa consiste principalmente de CO₂ (70-90%) com pequenas quantidades de CO, CH₄ e H₂ (Heidari et al., 2019). Alguns parâmetros são muito importantes na carbonização hidrotérmica, como (1) temperatura, (2) tempo de residência, (3) concentração do substrato e (4) catalisador.

Em relação à temperatura, esta é um fator crítico porque determina as propriedades da água, que impulsionam as reações iônicas na região subcrítica. Acima do ponto crítico, o mecanismo de reação muda de uma reação iônica para uma reação de radical livre na região supercrítica da água. No entanto, em reações HTC dominadas por íons, o aumento da temperatura altera a viscosidade da água, permitindo que ela penetre mais facilmente no meio poroso e decomponha a biomassa. A temperatura tem influência decisiva na reação de hidrólise da biomassa, promovendo outros processos como a desidratação, a descarboxilação e a condensação (Funke & Ziegler, 2010; T. Wang et al., 2018b).

O tempo de residência, na reação hidrotérmica, desempenha um papel importante para a formação de produtos ricos em carbono. Esse período regula o grau de decomposição da matéria-prima a uma temperatura específica, influenciando a hidrólise e polimerização dos monômeros. O aumento do tempo de residência resulta na polimerização dos produtos degradados na fase líquida, potencializando a formação de microesferas, além de uma estrutura poliaromática do hidrocarvão (de Oliveira Fontoura et al., 2022; Funke & Ziegler, 2010). Esse fator não apenas influencia os meios de dispersão ou agregação das microesferas, mas também impacta diretamente o diâmetro dessas microesferas (Sevilla & Fuertes, 2009).

Quanto à concentração do substrato, menores concentrações minimizam as reações cruzadas entre as espécies envolvidas, resultando em produtos mais definidos (Khan et al., 2019a). Em contrapartida, em concentrações mais elevadas, forma-se pouca quantidade de produtos líquidos, sendo que a polimerização se torna um processo predominante (Funke & Ziegler, 2010). Uma proporção maior de reagente em relação à água leva à polimerização em tempos de residência comparativamente mais curtos.

No processo, podem ser utilizados diferentes agentes de ativação, como hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), carbonato de potássio (K₂CO₃), ácido fosfórico

(H₃PO₄), ácido sulfúrico (H₂SO₄), propanol (C₃H₈O), entre outros (Nizamuddin et al., 2017). Tais substâncias são utilizadas para promover a decomposição da biomassa em condições subcríticas da água, com objetivo de aumentar a taxa de reação ou modular as propriedades dos produtos. Em geral, o uso desses agentes permite uma maior produção de grupos funcionais oxigenados (Lachos-Perez et al., 2022; Wu et al., 2023).

Pode-se concluir, portanto, que as propriedades do hidrocarvão dependem fortemente da natureza dos precursores e das condições hidrotérmicas (T. Wang et al., 2018b). A grande disponibilidade de diferentes matérias-primas, suas composições e as condições de produção são os principais fatores na produção eficiente de biocarvões. Na Tabela 2 são mostradas algumas biomassas agrícolas que foram utilizadas na produção de biocarvões e aplicados na remoção de metais tóxicos em sistemas aquosos.

Tabela 2. Remoção de metais utilizando biocarvão obtido por diferentes biomassas e processos de carbonização.

Biomassa	Processo de Carbonização	Poluente	Capacidade de adsorção (mg g⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	Referência
Casca e bagaço de laranja	Pirólise	As (V) Ni (II)	7,50	60,1 81,2	(Yoon et al., 2020)
Casca de laranja	HTC	Mn (II) Cu (II) Fe (II)	15 05 10	90 90 55	(Surovka & Pertile, 2017)
Casca de banana	Pirólise	Cr (IV)	114,64	80,0	(A. Li et al., 2020)
Casca de mandioca			75,56	89,19	
Palha de milho			40,12	81,07	
Casca de banana desidratada	HTC	Pb ²⁺	359	72,05	(ZHOU et al., 2017)
Casca de banana fresca			193	73,35	
Casca de melão	Pirólise	Cu ²⁺ Zn ²⁺	79,36 72,99	42,0 39,5	(Khan et al., 2017)
Casca de amendoim	Pirólise	Cr (VI)	22,93	79,35	(Murad et al., 2022)
Resíduos de milho, folhas de abacaxi, bagaço de cana-de-açúcar	Pirólise	Cu ²⁺	35,5 60,7 36,8	68,5 86,3 54,1	(Iamsaard et al., 2023)
Casca de broto de bambu	Torrefação	Cu (II) Cr (IV)	4,87 57,63	99,00 80,00	(H. Hu et al., 2022)
Resíduo de tamareira	Pirólise	Mn ²⁺ NO ₃	3,57 4,18	73,20 94,94	(FSEHA; SIZIRICI; YILDIZ, 2022)
Palha de arroz	Pirólise	As ⁵⁺ Mn ²⁺	18,26 12,18	99,53 96,23	(Sakhiya et al., 2023a)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi conduzida no Laboratório de Nanomateriais e Química Ambiental (LANAQUA) do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV) e laboratórios parceiros.

4.1 Padrões e reagentes

Para a produção dos biocarvões foram utilizados o hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2, NaOH, 99%, NEON) e o ácido (orto) fosfórico (CAS 7664-38-2, H₃PO₄, 85% P.A., ALPHATEC). Para ajuste de pH, foram padronizadas soluções de ácido clorídrico (0,1 mol/L) (CAS 7647-01-0, HCl, 37% P.A., VETEC) e hidróxido de sódio (0,1 mol/L) (CAS 1310-73-2, NaOH, 99%, VETEC).

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água tipo II, obtida pelo sistema Milli-Q (Millipore Corporation) e armazenadas à temperatura ambiente ao abrigo da luz.

4.2 Obtenção e preparo da biomassa

A matéria prima utilizada foi a casca e bagaço da laranja, *Citrus sinensis* L. Osbeck, sendo obtido de lanchonetes e restaurantes de Viçosa, no qual a destinação diária dos resíduos é o lixo. O material coletado foi lavado em água corrente, espremido para retirar o suco de laranja residual e cortado em pedaços de aproximadamente 3 a 5 cm com auxílio de uma faca. O material foi acondicionado em bandejas de alumínio e levados à estufa por 24 horas à temperatura de 105 °C. Após o processo de secagem, o material obtido foi triturado em um liquidificador e posteriormente peneirado em uma peneira de 32 mesh.

4.3 Carbonização via hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica foi realizada em uma autoclave de aço inoxidável revestida internamente com teflon, com uma capacidade de 100 mL (Figura 7). Uma massa de 6,25 g de biomassa foi adicionada à autoclave, sob o qual foram adicionados 50 mL do agente ativação. A autoclave foi fechada e inserida em estufa em determinada temperatura durante um determinado tempo. A temperatura, tempo de residência e agente de ativação foram otimizados de acordo com o planejamento descrito no item 4.4. Concluído o tempo, o reator foi resfriado até atingir a temperatura ambiente.



Figura 7. Reatores utilizados para processo hidrotermal.

O produto obtido foi lavado por diversas vezes com água destilada, até que o pH do sobrenadante alcançasse a neutralidade (pH ~7). Após cada lavagem, o sistema foi centrifugado durante 20 minutos a 4000 rpm. Em seguida, o material foi submetido a um processo de secagem em estufa a 105 °C por 24 horas. O material resultante foi armazenado em um dessecador à temperatura ambiente.

Após a etapa de carbonização, o rendimento do biocarvão produzido foi avaliado por meio de determinação gravimétrica, de acordo com a Equação 01.

$$R (\%) = \frac{\text{Massa do biocarvão}}{\text{Massa da biomassa}} * 100 \quad (\text{Eq. 01})$$

4.4 Planejamento experimental

A otimização da síntese de biocarvão foi realizada por meio do planejamento fatorial com ponto central. Três variáveis foram avaliadas: (1) temperatura, (2) tempo de residência e (3) agente de ativação. Os níveis avaliados para cada variável são descritos na Tabela 3. A eficiência de remoção de manganês e ferro em água foi utilizada como resposta. Foi utilizado o software Statistica® para tratamento dos dados.

Tabela 3. Variáveis do planejamento experimental para síntese de biocarvões de casca e bagaço de laranja usando a carbonização hidrotérmica.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Temperatura (°C) - T	100,0	150,0	200,0
Tempo de residência (h) - t	8,0	11,0	14,0
Agente de ativação - AA	NaOH (0,1 mol/L)	H ₂ O	H ₃ PO ₄ (0,1 mol/L)

Fonte: autor

No total foram realizados 10 ensaios, cuja matriz de planejamento é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4. Planejamento experimental para síntese de biocarvões de casca e bagaço de laranja usando a carbonização hidrotérmica.

Ensaio/ (Código do biocarvão)	Temperatura (°C)	Tempo de residência (h)	Agente de ativação (Concentração)
1 (BC1)	200	14	H ₃ PO ₄ (0,1 mol/L)
2 (BC2)	200	14	NaOH (0,1 mol/L)
3 (BC3)	200	8	H ₃ PO ₄ (0,1 mol/L)
4 (BC4)	200	8	NaOH (0,1 mol/L)
5 (BC5)	100	14	H ₃ PO ₄ (0,1 mol/L)
6 (BC6)	100	14	NaOH (0,1 mol/L)
7 (BC7)	100	8	H ₃ PO ₄ (0,1 mol/L)
8 (BC8)	100	8	NaOH (0,1 mol/L)
9 (BC9)	150	11	H ₂ O
10 (BC10)	150	11	H ₂ O

Fonte: autor

4.5 Ativação térmica dos biocarvões B05, B06 e B09

A biomassa processada de acordo com o item 4.3 e os biocarvões B05 (H₃PO₄/100°C/8h), B06 (NaOH/100°C/14h), B09 (H₂O/150°C/11h), Tabela 4, foram submetidas a tratamento térmico de acordo com FERNANDEZ et al., (2015). A seleção desses biocarvões será discutida no item Resultados e Discussão. Para isso, uma massa de 1,0 g de cada amostra foi adicionada a um cadinho de porcelana tampado, que foi inserido em uma mufla a 300 °C por 1 hora. Após esse período, os biocarvões e a biomassa ativados foram resfriados à temperatura e armazenado em um dessecador.

4.6 Caracterização dos biocarvões produzidos

Com o intuito de analisar as propriedades dos materiais obtidos, diversas técnicas de caracterização foram empregadas, como descrito a seguir.

4.6.1 Sítios ácidos de Brønsted

Os sítios ácidos de Brønsted foram identificados utilizando titulação ácido-base. Para isso, 10,00 mL de solução de NaOH (0,100 mol L⁻¹) e 100 mg de cada biocarvão foram adicionados em erlenmeyers separados. O sistema foi mantido sob agitação constante a 200 rpm por 3 horas. Após esse período, a mistura foi centrifugada a 4000 rpm por 10 minutos para separar o biocarvão. Foram retiradas três alíquotas de 5,0 mL e transferidas para diferentes erlenmeyers, onde foram adicionadas 3 gotas de fenolftaleína 1% (m/v). As amostras foram então tituladas com solução de HCl (0,100 mol L⁻¹). Uma amostra controle de NaOH, sem biocarvão, foi titulada para comparação. O ensaio foi realizado em duplicata. A quantidade de grupos ácidos (mmol g⁻¹) foi calculada conforme a Equação 02:

$$C(H^+) = \frac{(V_C - V_T) * C_T}{m_B} \quad (Eq. 02)$$

Onde V_C e V_T são, respectivamente, os volumes (L) de titulante utilizados para neutralizar a solução controle e a amostra; C_T é a concentração (mol L⁻¹) do titulante e m_B é a massa de biocarvão utilizada (g).

4.6.2 Análise elementar CHNS

A análise elementar CHNS foi realizada em um analisador elementar LECO, modelo TruSpec Micro. A sulfanilamida foi utilizada como padrão. O tubo de combustão foi mantido a 1150 °C e o tubo de redução a 850 °C. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFV.

4.6.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para investigar os grupos funcionais presentes na biomassa e nos materiais resultantes, assim como as alterações decorrentes das condições de tratamento hidrotermal aplicadas, foi utilizado a Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A análise foi conduzida utilizando o equipamento Varian 660-IR com acessório de reflectância total atenuada PIKE GladiATR, com cristal de diamante. A transmitância foi avaliada no intervalo de número de onda de 200 a 4000 cm⁻¹.

4.6.4 Difractometria de Raios-X (DRX)

Com o objetivo de determinar a estrutura cristalina da biomassa e do biocarvão, foi empregado um sistema de difração da Bruker, especificamente o modelo D8-Discover, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,1541$ nm) e uma variação angular 2θ no intervalo de 10 a 50°. As análises foram conduzidas no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

4.6.5 Área Superficial Específica

A área superficial específica da biomassa (BM) e biomassa ativada termicamente (BMA), assim como os biocarvões BC06 e BCA6, foram determinadas por meio da técnica de fisiossorção de nitrogênio. Antes das medidas, as amostras foram secas a vácuo a 120 °C por 4 horas para eliminar a água residual e os gases presentes. A superfície específica da amostra foi determinada a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e a distribuição do tamanho de poros, pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). As análises foram realizadas no LANAQUA, utilizando-se um equipamento modelo Nova 600 Series (Anton Paar).

4.6.6 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) consiste em adicionar 20,00 mL de uma solução de NaCl (0,100 mol L⁻¹) em frasco Erlenmeyer de 125 mL, contendo 0,200 g do material. O pH inicial foi ajustado em cada recipiente em diferentes valores (2, 4, 6, 8 e 10) (de Oliveira Fontoura et al., 2022). O pH das soluções foram ajustados com soluções de HCl (0,100 mol L⁻¹) ou NaOH (0,100 mol L⁻¹). O sistema foi mantido sob agitação por 24 horas a 100 rpm à temperatura ambiente. Após o processo, o sistema foi centrifugado para separar o biocarvão, e o pH do sobrenadante foi determinado, usando um pHmetro (Lab 1000, model mPA 210). As análises foram realizadas no LANAQUA.

4.6.7 Potencial Zeta

A carga superficial dos biocarvões foi determinada por meio de medições do potencial zeta, conduzidas em diferentes valores de pH. Foram preparadas soluções de HCl (0,1 mol L⁻¹), contendo 10 mg de biocarvão, cujo pH foi ajustado para diferentes valores (2, 4, 6, 8, 10 e 12), o sistema foi mantido sob agitação por 24 horas a 200 rpm e posteriormente colocado no ultrassom por 1 hora. O potencial zeta foi medido em duplicata para cada pH, e a

média foi calculada. As análises foram realizadas no LANAQUA, onde foi utilizado um analisador Litesizer 500 (Anton Paar).

4.6.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os biocarvões foram submetidos à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM-6010LA, com uma tensão de aceleração de 20 kV, após serem metalizados com ouro. Essa análise foi conduzida no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

4.6.9 Análise termogravimétrica (TGA)

Os biocarvões foram primeiramente submetidos à secagem em estufa por 24 horas a uma temperatura de 105 °C. Foi utilizado um equipamento modelo DTG-60H (SHIMADZU), sendo as amostras submetidas a aquecimento de 35 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min⁻¹. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

4.6.10 Análise imediata

Fez-se a análise imediata da biomassa (BM), da biomassa ativada termicamente (BMA), do BC06 e BCA6. Foram determinados os teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo. Essas análises foram realizadas de acordo com as normas da ASTM D1762-84 (American Society for Testing and Materials) (ASTM D1762-84, 2013). Os cadinhos de cerâmica foram aquecidos na mufla a 150 °C por 30 minutos e resfriados no dessecador por 1 hora. Em seguida, foram pesados em balança analítica e adicionados 1g de amostra.

Para determinar a umidade, os cadinhos com as amostras foram aquecidos na mufla a 105 °C por 1 hora e 30 minutos, resfriados no dessecador por 1 hora e novamente pesados. Para o material volátil, a mufla foi aquecida a 950 °C. Os cadinhos foram inseridos na parte externa da mufla com a porta aberta por 2 minutos e depois mantidos com a porta fechada por mais 7 minutos. Após isso, foram resfriados no dessecador por 1 hora e pesados. Para o teor de cinzas, os cadinhos foram aquecidos na mufla a 750 °C por 6 horas, resfriados no dessecador por 1 hora e pesados.

O teor de umidade, material volátil e cinzas foram determinados de acordo com as Equações 3,4 e 5, respectivamente.

$$\text{Umidade \%} = \frac{m_{\text{amostra inicial}} - m_{\text{amostra seca}}}{m_{\text{amostra inicial}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 03})$$

$$\text{Material volátil \%} = \frac{m_{\text{amostra seca}} - m_{\text{amostra resíduo}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 04})$$

$$\text{Cinzas \%} = \frac{m_{\text{resíduo após combustão}}}{m_{\text{inicial da amostra seca}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 05})$$

Em que m é a massa.

A partir dos dados obtidos nas Eq. 3-5, foi possível obter o valor de carbono fixo, determinado de acordo com a Eq. 6.

$$\text{Carbono fixo \%} = 100 - (\text{Umidade \%} + \text{Material volátil \%} + \text{Cinzas \%}) \quad (\text{Eq. 06})$$

4.7 Aplicação dos biocarvões

Os biocarvões foram aplicados na remoção de manganês e ferro em sistemas aquosos. Desta forma, inicialmente os parâmetros analíticos para determinação de manganês e ferro foram avaliados.

4.7.1 Ensaios de adsorção de manganês e ferro por biocarvões

Inicialmente, foi realizada uma avaliação da capacidade adsorvente dos biocarvões (BC1 a BC10), ativados (BCA5, BCA6, BCA9), biomassa e biomassa ativada (BMA). Os ensaios de adsorção foram executados empregando-se um volume de 25,00 mL de solução de ferro ou manganês (10 mg L^{-1}), que foram adicionados em frascos Erlenmeyer de 125 mL. Em cada sistema, 50 mg de cada biocarvão foi adicionado, separadamente, à solução e o sistema foi mantido sob agitação constante a 180 rpm à temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) e sem ajuste de pH. Após um período de 24 horas, uma alíquota foi retirada de cada sistema e filtrada através de uma membrana de acetato de celulose com porosidade de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$.

Para quantificar a eficiência do processo de adsorção de ferro e manganês, as concentrações residuais desses metais nas soluções foram analisadas por meio da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MP-OES) modelo

4100 MP-AES (Agilent Technologies, Austrália) no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa. As linhas espectrais utilizadas para determinação dos metais foram: 259,940 e 371,993 nm para ferro e 260,568 e 403,449 nm para manganês.

4.8 Estudo do efeito do pH

Avaliou-se a influência do pH inicial da solução na capacidade adsortiva, variando-se o pH nas faixas 2,0; 3,0; 4,0; e 5,0, cujos ajustes foram realizados com soluções de NaOH e/ou HCl (0,1 mol L⁻¹). Os ensaios foram conduzidos em duplicata em frasco Erlenmeyer de 125 mL, utilizando-se 20,00 mL de uma solução de ferro ou manganês, ambos na concentração de 10 mg L⁻¹, contendo 50 mg de biocarvão. O sistema foi mantido sob agitação constante de 180 rpm à temperatura ambiente (~25 °C) por 24 h.

4.9 Cinética de adsorção

Os ensaios de cinética foram conduzidos em duplicata em frascos Erlenmeyer utilizando um volume de 20,00 mL da solução de manganês e ferro, com concentração de 100 mg L⁻¹. Foram avaliados os tempos de 0,5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 360, 480, 1020 e 1440 minutos, realizados em batelada. Em cada sistema, foram adicionados separadamente 50 mg do biocarvão (BC06) mantendo-se uma agitação a 200 rpm e temperatura constante a 25 °C. No tempo determinado, uma alíquota de cada sistema foi retirada e filtrada através de uma membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm.

Os modelos cinéticos descritos pelas Eqs. 7-9 foram ajustados aos dados experimentais para descrever o comportamento cinético do processo de adsorção. Foram empregados os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) (Eq. 7) e pseudo-segunda ordem (PSO) (Eq. 8) e modelo Elovich (Eq. 9).

$$qt = qe(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq. 7})$$

$$qt = \frac{k_2 qe^2 t}{1 + k_2 qe t} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$qt = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (\text{Eq. 9})$$

Em que qt = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um determinado tempo ($\mu\text{g mg}^{-1}$), qe = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ($\mu\text{g mg}^{-1}$); k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (h^{-1}), k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{mg } \mu\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$), o coeficiente a ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) corresponde à taxa inicial de adsorção e o coeficiente b (mg g^{-1}) é a constante de dessorção e t = tempo (h).

Utilizou-se o critério de informação de Akaike (AIC) para avaliar a qualidade dos ajustes (Akaike, 1998; Rajahmundry et al., 2021). Assim, o modelo que apresentou o menor valor de AIC foi selecionado como o mais adequado para descrever os dados experimentais (Akpa & Unuabonah, 2011; Burnham & Anderson, 2004). Os valores de AIC foram obtidos por meio da Eq. 10, que inclui a correção para um conjunto reduzido de observações (Cai et al., 2015; Wagenmakers & Farrell, 2004).

$$\text{AIC} = N \ln(\text{SQR} - N) + 2K + \frac{2K(K + 1)}{N - K - 1} \quad (\text{Eq. 10})$$

Em que N é o número de observações experimentais, SQR é a soma do quadrado dos resíduos e K é o número de parâmetros do modelo.

4.10 Isoterma de adsorção

Foram realizados ensaios para obtenção de isotermas de adsorção do manganês e ferro pelo biocarvão (BC06). Para isso, foram empregados 50 mg do biocarvão, que foi adicionado à 20,00 mL de solução do metal nas concentrações desejadas (50, 75, 100, 125, 150, 175 e 200 mg L^{-1}) à temperatura constante de 25 °C. O sistema foi agitado a 200 rpm por 7 horas para assegurar a obtenção do equilíbrio. Ao término do procedimento, a solução foi filtrada através de uma membrana de acetato de celulose (com porosidade de 0,45 μm). O monitoramento da remoção foi realizado por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MP-OES), como descrito no item 4.7.1.

Os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais conforme as Equações Eqs. 11-12, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 11})$$

$$q_e = K_F C e^{1/n} \quad (\text{Eq. 12})$$

Em que q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e K_L (L mg^{-1}) constante de adsorção de Langmuir, K_F (mg g^{-1}) é a constante de adsorção de Freundlich, e n é a constante relacionada a intensidade de adsorção.

4.11 Avaliação de possíveis interferentes na eficiência de remoção de Fe^{2+} e Mn^{2+} pelo BC06

O ensaio foi conduzido como descrito no item 4.7.1, para o BC06 (100°C ; 14h; NaOH) porém, as soluções de Fe^{2+} e Mn^{2+} foram preparadas utilizando-se água da torneira, submetidos à agitação por 7 horas. Tal procedimento foi realizado porque essa matriz apresenta vários íons dissolvidos, como cloreto, sódio, sulfato, entre outros (Ingin et al., 2024).

A amostra de água, usada no ensaio, foi coletada da torneira do laboratório LANAQUA (número 325) do Departamento de Química da UFV, no dia 11/12/24 às 09 horas. Algumas análises foram realizadas para avaliar a qualidade da água, como condutância e potencial redox. Para a condutância foi utilizado o equipamento AZ®, modelo 86503 (Taichung, Taiwan) e para o potencial redox, foi utilizado um eletrodo de platina ORP (Redox) da marca Sensoglass, modelo SRR03 (São Paulo, Brasil), conectado ao potenciômetro.

4.12 Regeneração e reúso do BC06

Para regeneração do BC06 foi realizada uma etapa de dessorção dos íons do biocarvão BC06 (100°C ; 14h; NaOH) utilizado em um primeiro ciclo. Após o uso, o material foi centrifugado a 4000 rpm por 10 min. Na sequência, 10 mL de solução de ácido clorídrico ($0,100 \text{ mol L}^{-1}$) ou ácido cítrico ($0,100 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionado ao material que foi submetido à etapa de agitação por 1min. Esse procedimento foi realizado 3 vezes.

O sobrenadante das soluções extratoras foi analisado por MIP-EOS afim de selecionar o mais eficiente na dessorção. O material recuperado foi, então, usado em um novo ciclo de remoção, como descrito no item 4.7.1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química dos biocarvões

Na Figura 8 são mostradas as imagens da biomassa processada e dos biocarvões obtidos a partir do processo hidrotermal. Pode-se observar que a aparência amarelada da biomassa foi modificada quando se aplicou o processo de carbonização HTC, obtendo-se biocarvões enegrecidos, que são fortes indícios do sucesso da carbonização. Pode-se observar que as temperaturas ≥ 150 °C promoveram a obtenção de biocarvões mais escuros e com aspecto fino. Por outro lado, os biocarvões obtidos a temperaturas de 100 °C apresentaram uma textura folhosa, muito rígida e difícil de moer.

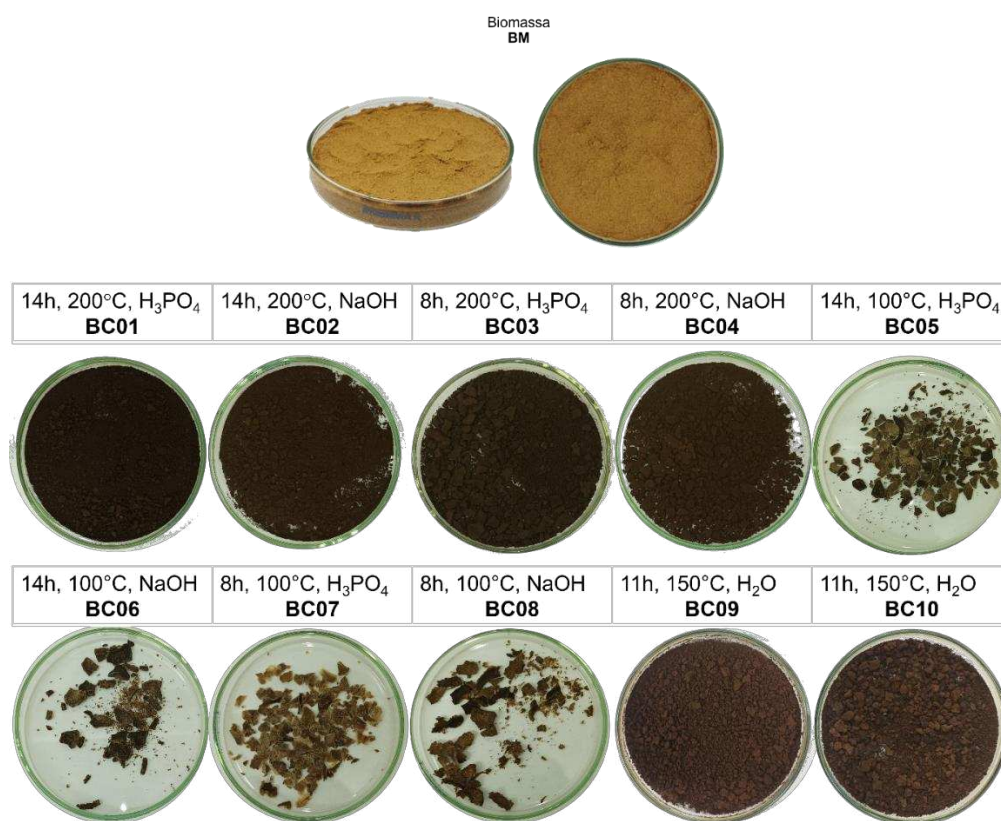


Figura 8. Biomassa e biocarvões obtidos utilizando processo hidrotermal em diferentes condições de tratamento.

Os diferentes biocarvões foram aplicados na remoção de Fe^{2+} e Mn^{2+} , cujos resultados são mostrados na Figura 9. Pode-se observar que o BC06 foi o que apresentou melhor desempenho de remoção para ambos os metais. Fez-se a análise estatística dos resultados de remoção de ferro e manganês do planejamento fatorial 2^3 para avaliar quais as variáveis que influenciam a remoção dos metais pelos biocarvões produzidos, Tabela 5 e Figuras 10.

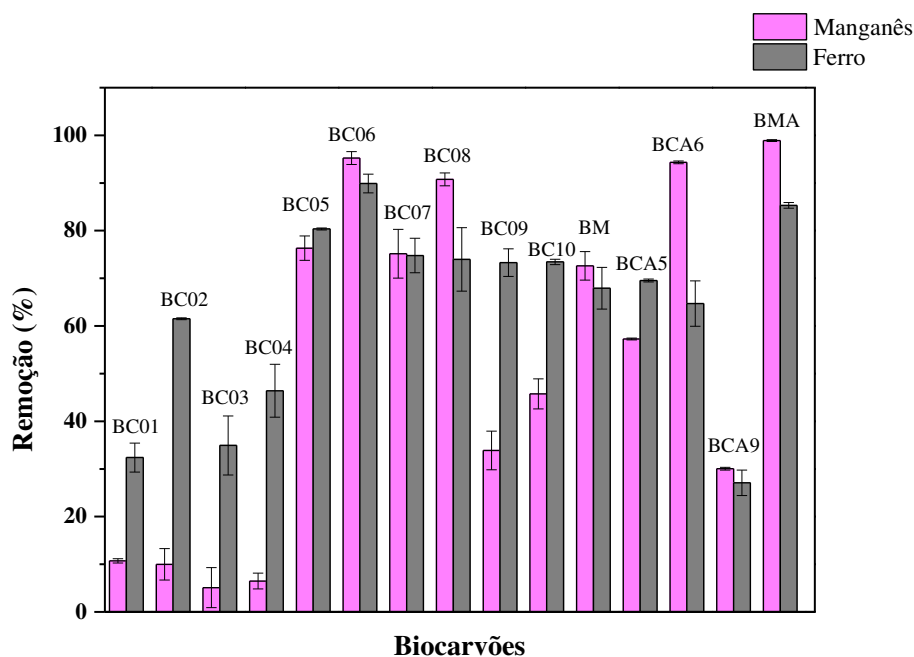


Figura 9. Eficiência dos biocarvões na remoção de Fe²⁺ e Mn²⁺.

Condições: [Fe²⁺] ou [Mn²⁺] = 10 mg L⁻¹; volume de solução = 20 mL, massa de biocarvão = 50 mg, tempo = 24 h, Temperatura = ~25°C. Legenda: BC01 (200 °C; 14 h; H₃PO₄); BC02 (200 °C; 14 h; NaOH); BC03 (200 °C; 8 h; H₃PO₄); BC04 (200 °C; 8 h; NaOH); BC05 (100 °C; 14 h; H₃PO₄); BC06 (100°C; 14h; NaOH); BC07 (100°C; 8h; H₃PO₄); BC08 (100°C; 8h; NaOH); BC09-BC10 (150°C; 11 h, sem agente de ativação); BCA5 (BC05 ativado termicamente, 300 °C, 1 h); BCA6 (BC06 ativado termicamente, 300 °C, 1 h); BCA9 (BC09 ativado termicamente, 300 °C, 1 h) e BMA (biomassa ativado termicamente, 300 °C, 1 h)

Tabela 5. Análise estatística para o planejamento fatorial 2³ para avaliar quais as varáveis de síntese dos biocarvões que influenciaram na remoção de manganês e ferro.

		Efeito	Erro	t(9)	p	Coefficiente	Erro
Mn	T	-35,9430	2,062537	-17,4266	0,000000	61,7771	1,031268
	t	8,5201	2,062537	4,1309	0,002556	-17,9715	1,031268
	AA	-12,3277	2,062537	-5,9770	0,000208	4,2600	1,031268
	T×t	-2,2360	2,062537	-1,0841	0,306511	-6,1639	1,031268
	T×AA	-7,9702	2,062537	-3,8643	0,003822	-1,1180	1,031268
	t×AA	-7,0035	2,062537	-3,3956	0,007929	-3,9851	1,031268
Fe	T	-35,9430	3,372806	-10,6567	0,000000	-17,9715	1,686403
	t	8,5201	3,372806	2,5261	0,025311	4,2600	1,686403
	AA	-12,3277	3,372806	-3,6550	0,002909	-6,1639	1,686403
	T×t	-2,2360	3,372806	-0,6629	0,518950	-1,1180	1,686403
	T×AA	-7,9702	3,372806	-2,3631	0,034378	-3,9851	1,686403
	t×AA	-7,0035	3,372806	-2,0765	0,058245	-3,5018	1,686403

T = temperatura, t = tempo, AA = agente de ativação

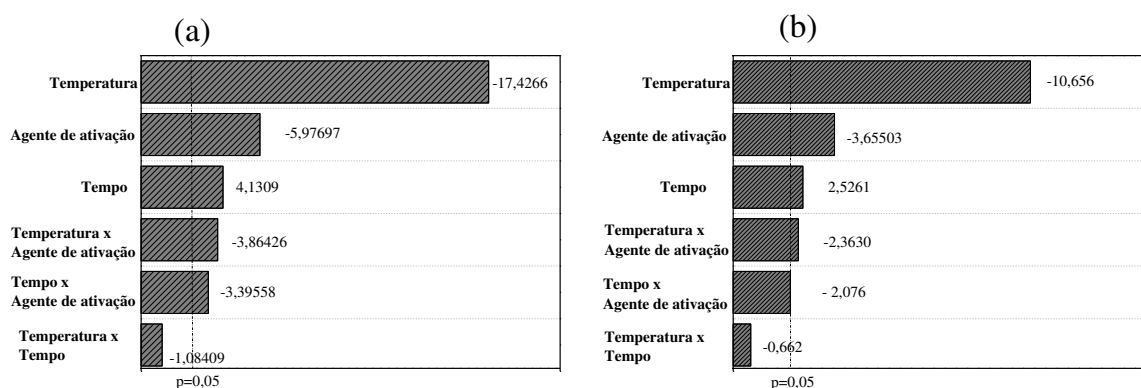


Figura 10. Diagrama de Pareto, (a) manganês, (b) ferro, para planejamento fatorial 2^3 tendo como variáveis independentes (1) temperatura (T), (2) tempo (t) e (3) Agente de ativação (AA). O ponto no qual os efeitos estimados são estatisticamente significativos ($p = 0,05$) está indicado pela linha vertical tracejada.

Como mostrado na Figura 10, a temperatura teve um efeito significativo e negativo, ao nível de confiança de 95%, para adsorção de ambos os metais. Tais resultados sugerem que temperaturas mais baixas de síntese dos biocarvões favorecem a adsorção. Por outro lado, o tempo apresentou um efeito significativo e positivo, indicando que períodos de síntese mais longos favorecem a remoção dos metais. O agente de ativação teve um efeito significativo e negativo, indicando que a ativação com hidróxido de sódio favorece a adsorção. As interações entre as variáveis temperatura \times agente de ativação e tempo \times agente de ativação apresentaram efeito significativo e negativo. As demais variáveis não demonstraram significância estatística.

Como os biocarvões BC05 (100 °C; 14 h; H_3PO_4), BC06 (100°C; 14 h; NaOH) e BC09-BC10 (150°C; 11 h, sem agente de ativação) apresentaram o melhor desempenho para ambos os cátions, fez-se uma ativação térmica desses materiais, tendo-se como inspiração o trabalho de Fernandez et al. (2015). Segundo esses autores, a ativação térmica seguida da carbonização hidrotermal apresentou melhor comportamento de adsorção e com maior desenvolvimento de porosidade. As imagens dos biocarvões ativados termicamente são mostrados na Figura 11.

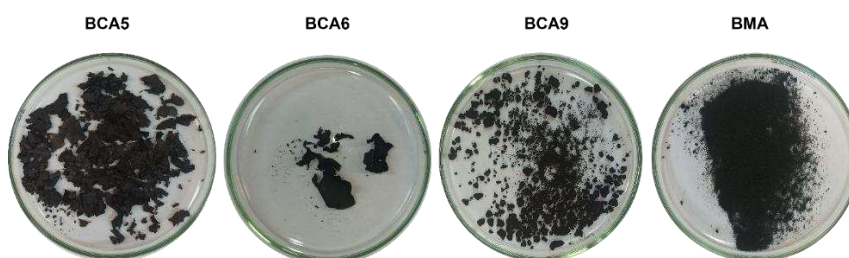


Figura 11. Biocarvões ativados termicamente (1h, 300 °C).
 Legenda: BCA5 (Precursor BC05: 100 °C; 4 h; H_3PO_4); BCA6 (BC06: 100°C; 14h; NaOH); BCA9 (BC09: 150°C; 11 h, sem agente de ativação) e BMA (biomassa).

Pode-se observar uma coloração mais escura dos biocarvões quando comparada aos seus precursores. Isso se deve ao fato que a ativação térmica (300 °C) favorece a carbonização (dos Santos Silva et al., 2024a).

Na Tabela 6 são apresentados os resultados relativos ao rendimento mássico das sínteses dos biocarvões, realizadas para os diferentes tratamentos, bem como a composição elementar dos materiais, o pH_{PCZ} e a concentração de ácidos de Brønsted, $c(H^+)$, presentes na superfície do material.

Para o processo HTC, os resultados de rendimento foram próximos a 40%, exceto para as temperaturas de 100 °C, e quando se empregou ácido fosfórico que apresentaram uma redução no rendimento (~20%). A adição de ácidos ao processo de carbonização hidrotermal (HTC) fornece íons H^+ , que catalisam a hidrólise de materiais lignocelulósicos (Jais et al., 2021). No entanto, o excesso de H^+ pode intensificar a desidratação, provocando uma degradação completa dos componentes da biomassa, formando compostos solúveis de baixa massa molar. Esse processo acaba resultando em uma redução no rendimento do biocarvão (Cavali et al., 2023). Resultado similar também foi encontrado por N. Zhou, Chen, Xi, et al. (2017). Tais autores utilizaram cascas de banana para produção de biocarvões, utilizando o ácido fosfórico nas faixas de concentração de 0 a 50%. Os autores observaram uma diminuição no rendimento com o aumento da concentração de ácido fosfórico.

Diferentes condições do processo HTC como temperatura, tempo de residência e tipo de biomassa podem afetar consideravelmente as propriedades e o rendimento do biocarvão. Resíduos de casca de melancia foram carbonizados pelo processo HTC sob 190 e 260°C por períodos de 1, 6 e 12 h e apresentaram rendimento de 46 a 95% (X. Chen et al., 2017). Talos de girassol submetidos à 175 °C por 1 h resultaram em um rendimento de 69,4% (Toptas Tag et al., 2018). Palha de arroz submetida a processo HTC a 100°C por 1 h alcançou rendimento de 81,5% (KAVINDI & LEI, 2019). Casca de coco submetido a HTC a 140°C por 4 h apresentou rendimento superior a 75% (NAKASON et al., 2018).

1

2 Tabela 6. Caracterização físico-química dos biocarvões obtidos a partir da biomassa de bagaço e casca de laranja, por planejamento fatorial 2³, por processo de carbonização
3 hidrotérmica e ativação térmica.

MATERIAL	RENDIMENTO (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O ^a (%)	H/C	O/C	pH _{pcz}	c(H ⁺) (mmol g ⁻¹)
BIOMASSA	---	41,26	6,49	1,00	2,36	48,87	1,875	0,889	4,39	4,23±0,12
BC01	39	68,17	4,75	1,28	2,55	23,22	0,831	0,255	4,00	4,77±0,38
BC02	35	64,80	5,72	1,59	3,31	24,55	1,053	0,284	4,50	4,95±0,63
BC03	40	69,80	4,80	1,29	2,76	21,33	0,819	0,229	4,59	4,50±0,25
BC04	32	68,26	6,54	1,75	2,66	20,77	1,142	0,228	4,35	3,96±0,25
BC05	19	57,75	4,56	1,36	2,99	33,32	0,941	0,433	4,58	3,51±0,63
BC06	39	42,65	6,04	1,26	1,95	48,06	1,690	0,845	5,20	3,69±0,12
BC07	17	44,87	5,79	1,15	0,66	37,22	1,539	0,622	4,23	2,52±0,50
BC08	42	29,36	4,19	0,71	1,15	64,56	1,700	1,650	5,61	3,96±0,50
BC09-10	42,5±7,77	59,27±0,92	5,36±0,49	1,41±0,05	2,27±0,22	31,66±0,71	1,30±0,43	0,401±0,01	4,96±0,94	5,04±0,38
BCA5	14	54,73	4,92	1,81	1,66	36,86	1,072	0,505	5,40	2,97±0,12
BCA6	19	62,48	5,15	1,95	1,43	28,97	0,983	0,348	6,76	4,23±0,12
BCA9	31	56,74	3,34	1,49	1,36	37,04	0,703	0,490	4,00	5,94±0,25
BMA	38	61,01	3,60	2,33	2,68	30,36	0,703	0,373	6,17	4,23±0,38

4 Legenda: BC01 (200 °C; 14 h; H₃PO₄); BC02 (200 °C; 14 h; NaOH); BC03 (200 °C; 8 h; H₃PO₄); BC04 (200 °C; 8 h; NaOH); BC05 (100 °C; 14 h; H₃PO₄); BC06 (100 °C; 14 h;
5 NaOH); BC07 (100 °C; 8 h; H₃PO₄); BC08 (100 °C; 8 h; NaOH); BC09-BC10 (150 °C; 11 h, sem agente de ativação); BCA5 (BC05 ativado termicamente, 300 °C, 1 h); BCA6
6 (BC06 ativado termicamente, 300 °C, 1 h); BCA9 (BC09 ativado termicamente, 300 °C, 1 h) e BMA (biomassa ativado termicamente, 300 °C, 1 h). ^aCalculado pela diferença:
7 % O = 100 % - (% C + % N + % H + % S) - % Cinza.

Os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio podem ser visualizados na Tabela 6, cuja razão H/C e O/C são melhor visualizados no diagrama de Van Krevelen (Figura 12). Tal diagrama fornece uma visão clara das transformações químicas que ocorrem durante o processo de carbonização da biomassa. Essas transformações incluem a desmetilação, que resulta na produção de metano (CH₄) e a desidratação, onde há produção de água (H₂O). Esses processos são responsáveis pela diminuição da razão H/C. Por outro lado, a descarboxilação, produz a liberação de compostos carbonílicos, incluindo ácidos carboxílicos, diminuindo, portanto, a razão O/C (Parshetti et al., 2013).

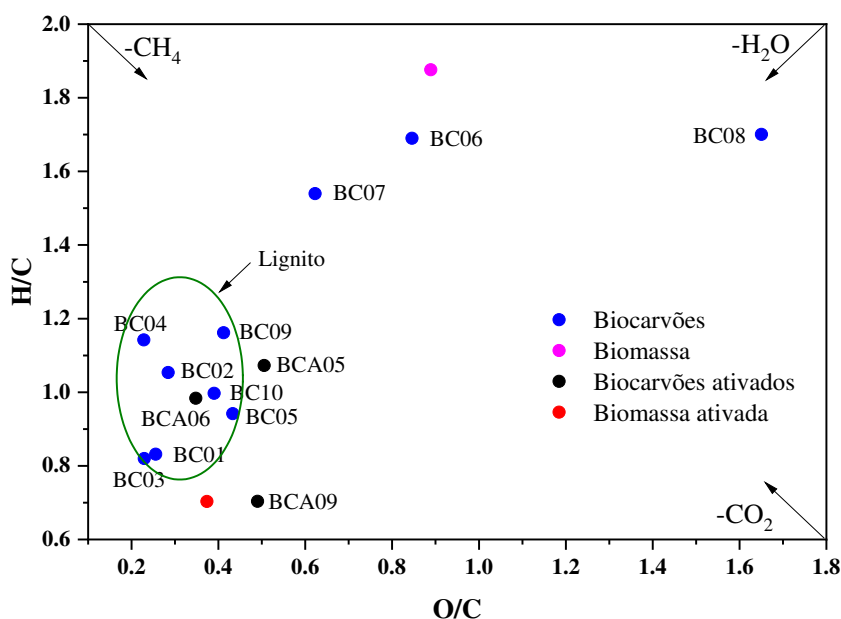


Figura 12. Diagrama de Van Krevelen para biomassa e os biocarvões.

Legenda: BC01 (200 °C; 14 h; H₃PO₄); BC02 (200 °C; 14 h; NaOH); BC03 (200 °C; 8 h; H₃PO₄); BC04 (200 °C; 8 h; NaOH); BC05 (100 °C; 14 h; H₃PO₄); BC06 (100 °C; 14h; NaOH); BC07 (100 °C; 8h; H₃PO₄); BC08 (100 °C; 8h; NaOH); BC09-BC10 (150 °C; 11 h, sem agente de ativação); BCA5 (BC05 ativado termicamente, 300 °C, 1 h); BCA6 (BC06 ativado termicamente, 300 °C, 1 h); BCA9 (BC09 ativado termicamente, 300 °C, 1 h) e BMA (biomassa ativado termicamente, 300 °C, 1 h). ^aCalculado pela diferença: % O = 100 % - (% C + % N + % H + % S) - % Cinza.

Pode-se observar que a biomassa está posicionada em uma região caracterizada por valores mais elevados de H/C e O/C, o que reflete a natureza lignocelulósica do material de origem (Khan et al., 2019b). Todos os biocarvões apresentaram uma redução da razão H/C, indicando redução de hidrogênio, característica de processos de desmetilação. Resultados semelhantes foram obtidos por (Erdogan et al., 2015). Os autores realizaram a síntese de hidrocarvões a partir do bagaço de laranja, utilizando o processo de carbonização hidrotérmica. As reações ocorreram em uma faixa de temperatura entre 175 e 260 °C, com tempos de reação de 30, 60, 90 e 120 minutos, sendo observado uma diminuição da razão H/C.

Com exceção de BC6 e BC8, os biocarvões tiveram uma redução significativa na razão O/C, indicando a perda de oxigênio durante o processo de carbonização, que resulta em um menor número de grupos funcionais. Esse deslocamento para a esquerda e para baixo no gráfico é típico de materiais que passaram por processos térmicos (Jafri et al., 2018). Pode-se observar que BC6 e BC8, produzidos a 100 °C, preservaram os grupos oxigenados.

Com exceção do BCA5, os biocarvões ativados termicamente também apresentam uma redução de O/C e H/C. Em comparação com os seus precursores, BC5, BC6 e BC9, observa-se uma maior carbonização, o que era esperado devido à temperatura mais elevada utilizada. Pode-se observar também que os biocarvões BC01, BC02, BC03, BC04, BC05, BC09, BC10 e BCA6 se encontram na região do lignito, um tipo de carvão mineral. Portanto, o diagrama de Van Krevelen destaca de forma clara a progressiva carbonização e ativação dos materiais.

As concentrações de nitrogênio (N) variaram entre as amostras, com maiores valores para as ativadas termicamente, como BMA (2,33%), BCA05 (1,81%), BCA06 (1,95%) e BCA09 (1,49%), sugerindo que a ativação térmica a 300 °C não promoveu a remoção completa desse elemento. Para o enxofre (S), pode-se observar que o aumento da temperatura diminuiu a concentração desse elemento, o que pode ser explicada pela sua volatilização durante o processo de ativação (Al-Wabel et al., 2013).

Em relação aos valores de pH_{PCZ} (Tabela 6 e Figura 13), percebe-se que os biocarvões apresentaram valores entre 4,29 e 5,60, exceto BC1 (4,00), BCA6 (6,76), BCA9 (4,00) e BMA (6,17). A ativação térmica tende a aumentar o teor de cinzas, por isso o aumento do pH_{PCZ} para BCA6 e BMA. A temperatura e teor de cinzas são fatores que afetam a alcalinidade da superfície do biocarvão (Seow et al., 2022). A diminuição do pH_{PCZ} para os biocarvões BC1 (4,00) e BC7 (4,23) pode estar associada ao uso de H_3PO_4 , que pode ser decorrente de uma maior abundância de grupos funcionais oxigenados em sua superfície (Fernandez et al., 2015). Por outro lado, a síntese do BCA9 (4,00) não envolveu o uso de agente de ativação.

Pode-se observar que os biocarvões apresentaram uma concentração de ácidos de Brønsted que variou de 2,52 mmol/g⁻¹ (BC07) a 5,94 mmol/g⁻¹ (BCA09), não havendo uma tendência caracterizada pelas condições de síntese. Alguns fatores podem influenciar a concentração de ácidos de Brønsted em biocarvões como a matéria-prima utilizada e as condições de síntese (temperatura, tempo, agente de ativação). DOS SANTOS SILVA et al., (2024) relatam que processos hidrotérmicos tendem fornecer materiais com características mais

ácidos do que aqueles produzidos por pirólise. (de Oliveira Fontoura et al., 2022) observaram que temperaturas mais altas, geralmente, reduzem os grupos funcionais oxigenados.

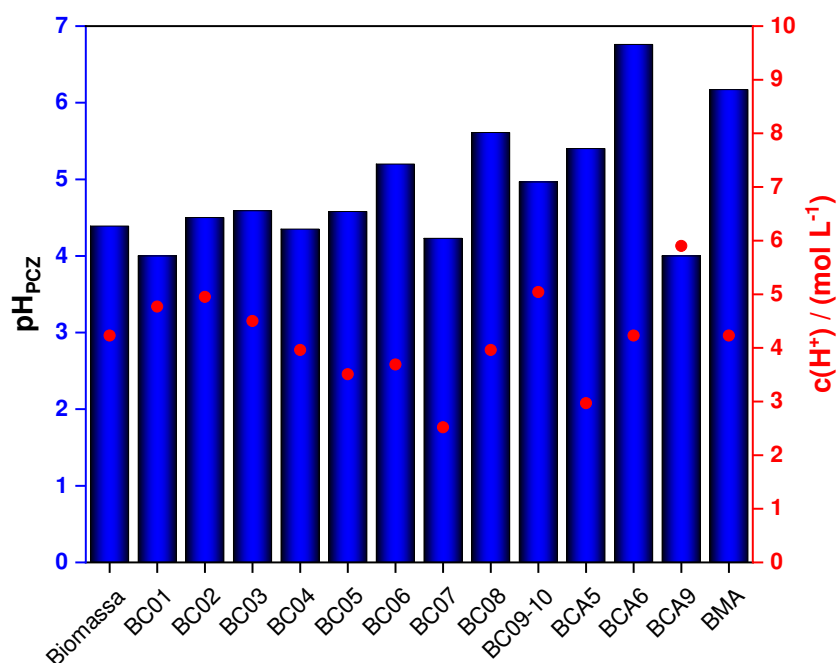


Figura 13. pH_{PCZ} e concentração de ácidos de Brønsted para os diferentes biocarvões.

Legenda: BC01 (200 °C; 14 h; H₃PO₄); BC02 (200 °C; 14 h; NaOH); BC03 (200 °C; 8 h; H₃PO₄); BC04 (200 °C; 8 h; NaOH); BC05 (100 °C; 14 h; H₃PO₄); BC06 (100 °C; 14 h; NaOH); BC07 (100 °C; 8 h; H₃PO₄); BC08 (100 °C; 8 h; NaOH); BC09-BC10 (150 °C; 11 h, sem agente de ativação); BCA5 (BC05 ativado termicamente, 300 °C, 1 h); BCA6 (BC06 ativado termicamente, 300 °C, 1 h); BCA9 (BC09 ativado termicamente, 300 °C, 1 h) e BMA (biomassa ativado termicamente, 300 °C, 1 h).

5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos diferentes biocarvões são mostrados na Figura 14. Foram observadas bandas características de biocarvões. A banda em 3341 cm⁻¹ pode estar associada ao estiramento da ligação dos grupos hidroxila (νOH), em função da presença de água, ácidos carboxílicos e álcoois nos materiais (Köseoğlu & Akmil-Başar, 2015). As bandas em 2920 e 2850 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento vibracional das ligações C-H, presentes em compostos alifáticos (FUAT; CUMALI, 2021; YAO; MA, 2018). Observa-se uma banda em 1636 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao estiramento da ligação de carbonila (νC=O), característicos de cetonas, aldeídos, lactonas e grupos carboxílicos (Abdelhadi et al., 2017). Em 1028 cm⁻¹ ocorre o estiramento da ligação γC-O (Licono–Aguilar et al., 2024). Pode-se observar que essa banda (1028 cm⁻¹) é consideravelmente diminuída quando a biomassa é submetida ao tratamento térmico a 200 °C, independentemente do agente de ativação. Esse resultado está relacionado à diminuição da razão O/C, como observado na Tabela 6, devido às reações de

desidratação e descarboxilação. Pequenos deslocamentos de bandas, associados aos diferentes processos sugerem modificação química entre os biocarvões. Em relação aos biocarvões tratados termicamente, além da diminuição da 1028 cm^{-1} , observa-se uma diminuição da banda em 3341 cm^{-1} , que pode ser atribuída aos processos de desidratação e descarboxilação. Observa-se que para os biocarvões ativados com H_3PO_4 , surge uma pequena banda entre 885 cm^{-1} , que podem ser atribuída à presença de fósforo nas amostras (Liou, 2010).

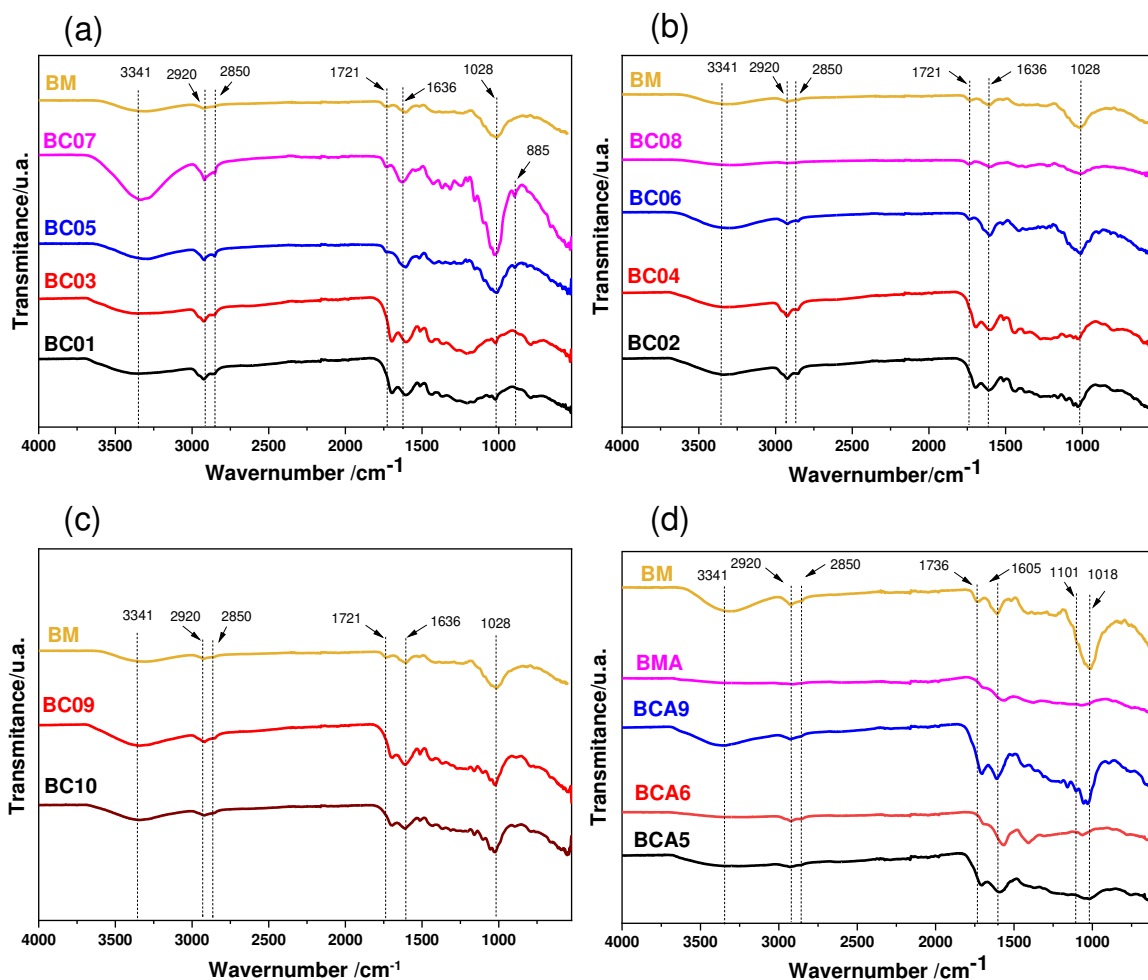


Figura 14. Espectro na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos biocarvões (a) ativados com H_3PO_4 , (b) NaOH , (c) sem agente de ativação (água) e (d) ativados termicamente.

Legenda: BC01 (200 °C; 14 h; H_3PO_4); BC02 (200 °C; 14 h; NaOH); BC03 (200 °C; 8 h; H_3PO_4); BC04 (200 °C; 8 h; NaOH); BC05 (100 °C; 14 h; H_3PO_4); BC06 (100 °C; 14 h; NaOH); BC07 (100 °C; 8 h; H_3PO_4); BC08 (100 °C; 8 h; NaOH); BC09-BC10 (150 °C; 11 h, sem agente de ativação); BCA5 (BC05 ativado termicamente, 300 °C, 1 h); BCA6 (BC06 ativado termicamente, 300 °C, 1 h); BCA9 (BC09 ativado termicamente, 300 °C, 1 h) e BMA (biomassa ativado termicamente, 300 °C, 1 h).

5.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Como os biocarvões BC05 (100 °C; 14 h; H_3PO_4); BC06 (100 °C; 14 h; NaOH) e BC08 (100 °C; 8 h; NaOH) apresentaram o melhor desempenho para remoção de ferro e manganês,

fez a análise termogravimétrica (TGA) dessas amostras, assim como da biomassa de casca e bagaço de laranja. Os resultados são mostrados na mostrada na Figura 15. Pode-se observar que os biocarvões apresentaram uma estabilidade térmica ligeiramente superior à biomassa, que provavelmente está associado ao processo de carbonização.

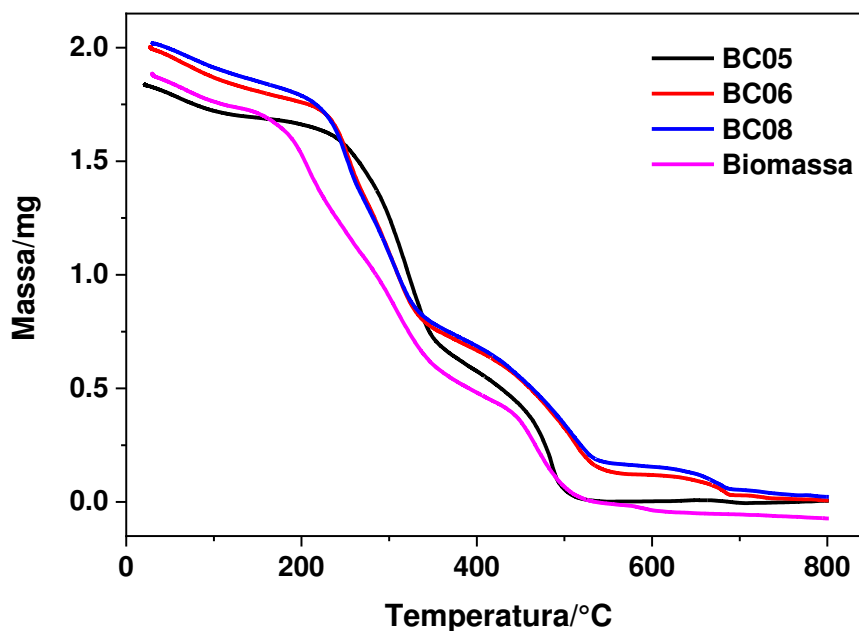


Figura 15. Análise termogravimétrica (TG) para BC05, BC06, BC08 e biomassa.
Legenda: Condições: BC05 (100°C/ 14h/H₃PO₄); BC06 (100°C/ 14h/NaOH); BC08 (100°C/ 8h/ NaOH)

A análise térmica diferencial é mostrada na Figura 16. Observa-se que a biomassa possui maior perda de massa em temperaturas mais baixas, devido à presença de componentes voláteis e materiais orgânicos. Esta característica é típica da estrutura da biomassa, que contém uma quantidade de hemicelulose e celulose, que se decompõem em temperaturas relativamente baixas (entre 200 e 300 °C), e lignina que se decompõe na faixa de temperatura de 200 a 500 °C (Panizio et al., 2024). Tal perda de massa ocorre devido à desidratação e a liberação de CO₂ e CH₄.

O BC05 (ativado com H₃PO₄ por 14 horas) apresentou maior estabilidade térmica em comparação com os demais materiais, com menor perda de massa nas faixas de temperatura onde ocorre a degradação da hemicelulose e celulose. Isso pode indicar que o ácido fosfórico conferiu maior resistência térmica, possivelmente devido à formação de ligações cruzadas ou à modificação das cadeias poliméricas, resultando em estruturas mais estáveis (Teng et al., 1998; Xu et al., 2014).

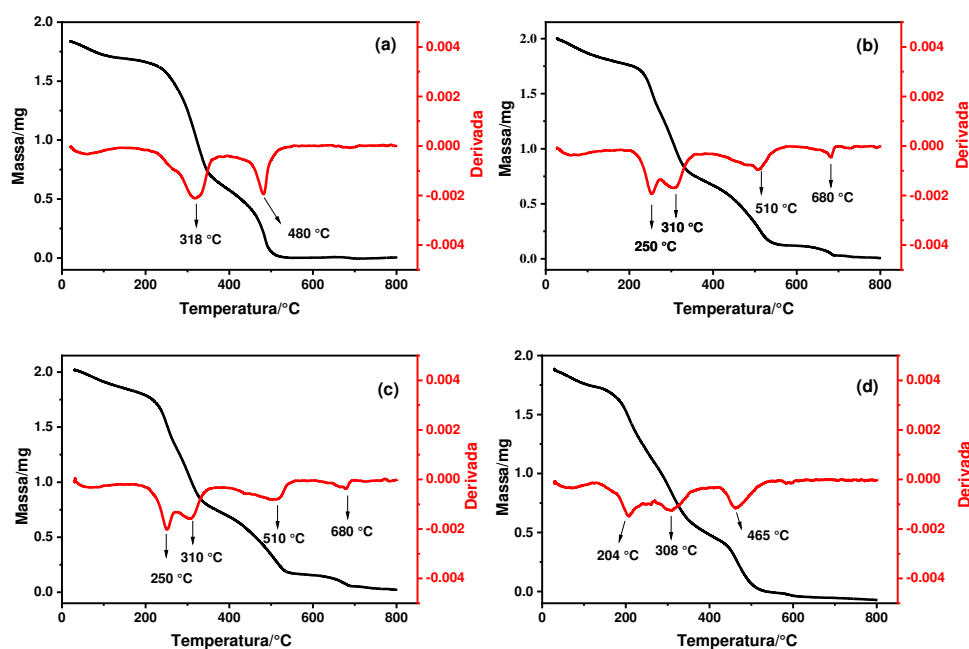


Figura 16. TG/DTG (a) BC05 (b) BC06 (c) BC08 e (d) biomassa.

Legenda: Condições: BC05 (100°C/ 14h/H₃PO₄); BC06 (100°C/ 14h/NaOH); BC08 (100°C/ 8h/ NaOH)

O BC06 (ativado com NaOH por 14 horas) apresentou uma degradação em temperatura mais alta comparada à biomassa, mas com um perfil intermediário entre BC05 e BC08. Esse comportamento sugere que o tratamento com NaOH também contribui para a remoção de componentes voláteis e a melhoria da estabilidade térmica, mas não com a mesma eficácia do H₃PO₄. O BC08, também tratada com NaOH, mas submetida a tratamento térmico por um tempo reduzido (8 horas), apresentou um perfil muito semelhante ao BC06.

Esses resultados de TGA sugerem que o uso de diferentes reagentes altera a composição e a estabilidade térmica das amostras, sendo o H₃PO₄ mais eficiente na promoção de estruturas termoestáveis em comparação ao NaOH.

5.4 Difratomia de Raios X (DRX)

Tendo em vista os resultados de TGA, no qual o BC6 apresentou maior estabilidade térmica comparado aos demais materiais, fez-se a análise de Difratomia de Raios X para esse material, assim como para BCA6, a biomassa e a biomassa ativada termicamente, como mostrado na Figura 17. Pode-se observar que todos os materiais apresentaram picos largos na faixa compreendida em 2θ entre 10 e 30°, característicos de biocarvões, que são materiais amorfos. Entretanto, observa-se que o BC6 apresenta um perfil mais semelhante ao da biomassa (BM), por ser uma carbonização mais branda. Esses resultados se alinham aos obtidos pela

análise elementar e FTIR. Dos Santos Silva et al. (2024b) relataram resultados semelhantes aos obtidos no presente trabalho, sintetizando biocarvão a partir de resíduos de bagaço de malte por HTC a 150 °C. De acordo com os autores, a biomassa apresentou inicialmente um pico largo, cuja intensidade foi reduzida após o tratamento hidrotérmico. Essa alteração indica uma diminuição na cristalinidade, atribuída à despolimerização e à quebra de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares nos componentes estruturais.

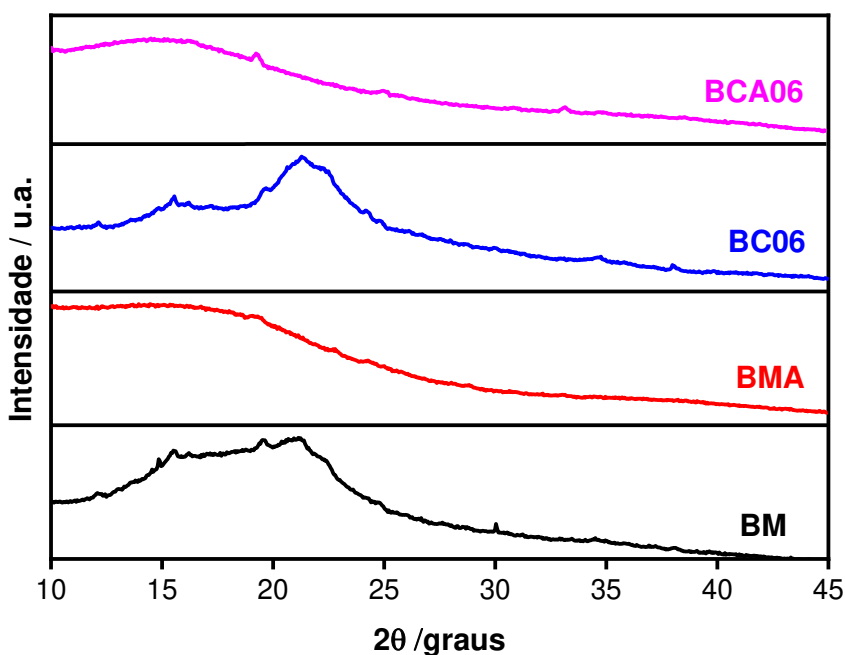


Figura 17. Difratograma de Raios-X do biocarvão (BC06) e biomassa e ambos ativado termicamente (BCA06 e BMA).

Legenda: BC06- (100 °C/14 h/NaOH), BCA6- (Biocarvão ativado termicamente, 300 °C, 1 h), Biomassa e BMA (biomassa ativada termicamente).

5.5 Área superficial específica

Os materiais também foram analisados por fisiossorção de nitrogênio, cujos resultados são mostrados na Figura 18. Pode-se observar que todos os biocarvões apresentaram isotermas do tipo IV, com histerese do tipo H3 (Thommes et al., 2015). A histerese observada é caracterizada pela ausência de um limite de adsorção em altas pressões relativas (P/P_0). Esse comportamento de histerese ocorre na fase de adsorção em multicamadas, devido à condensação capilar em mesoporos. Esse fenômeno é típico de materiais com estrutura agregada, não rígida, composta por partículas planas e poros em forma de fenda.

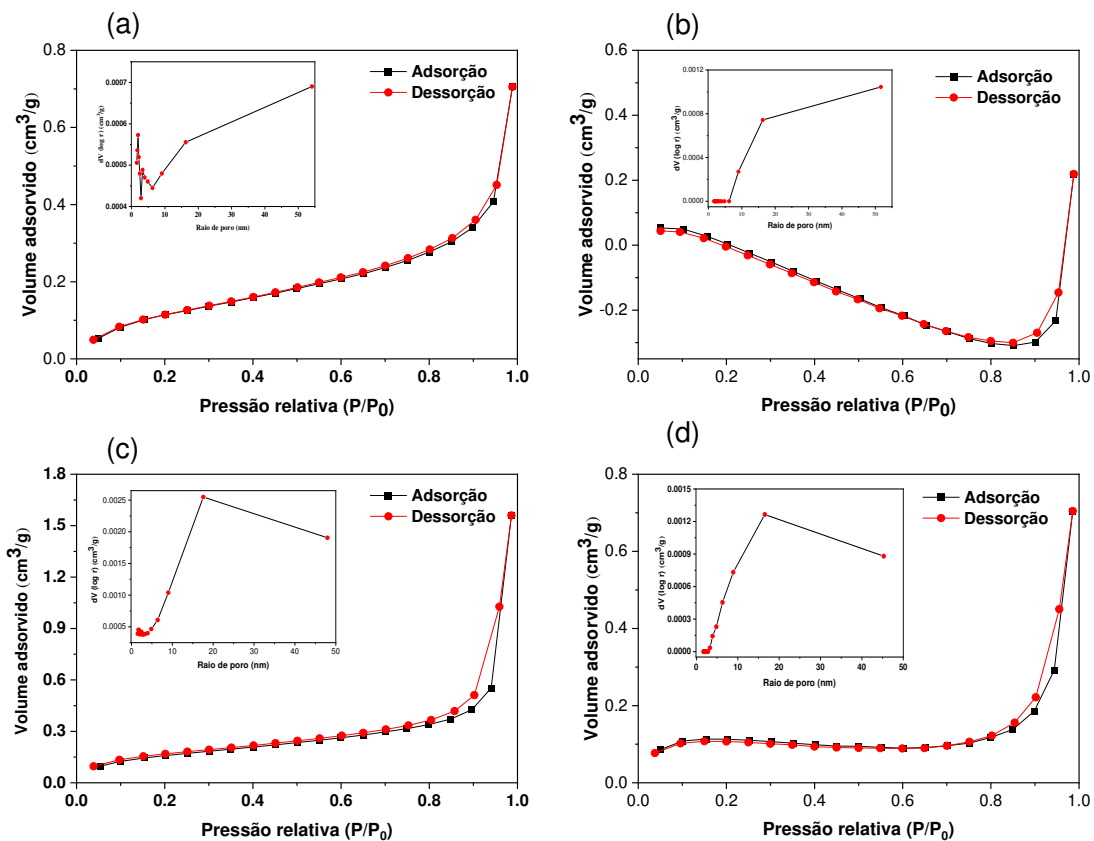


Figura 18. Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ para os biocarvões (a) BM, (b) BMA, (c) BC06 e (d) BCA06. Legenda: BM (biomassa), BMA (biomassa ativada termicamente, 300 °C, 1 h), BC06- Biocarvão (100°C/ 14h/NaOH) e BCA6 - (Biocarvão ativado termicamente, 300 °C, 1 h).

O diâmetro e raio dos poros são mostrados na Tabela 7. Pode-se observar que o BC06 apresentou uma área superficial ($0.5990 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ligeiramente maior que o BCA06 ($0.1313 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Ambos os materiais apresentaram uma área superficial baixa, que são consistentes com outros estudos reportados na literatura para biocarvões produzidos a partir de bagaço e casca de laranja. B. Chen & Chen (2009) produziram biocarvões da casca de laranja via processo de pirólise usando temperaturas de 100 a 700°C. Segundos os autores, os biocarvões produzidos em 150 e 200 °C apresentaram uma área superficial de 22,8 e $7,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Abdelhafez & Li (2016) obtiveram um biocarvão de casca de laranja com área superficial pequena de $0,21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ usando o processo de pirólise. Em geral, uma área superficial elevada promove uma melhor adsorção, no entanto, outros fatores devem ser levados em consideração no processo de adsorção como, por exemplo, a presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do biocarvão.

Tabela 7. Características texturais de biomassa e biocarvões obtidos de casca de laranja antes e após ativação térmica.

Amostra	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume do poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Raio do poro (nm)
BM	0.2903	0.00100	1.533
BC06	0.5990	0,00150	N.A.
BCA06	0.1313	0.00105	8.908
BMA	0.0619	0.00088	16.278

Legenda: BM (biomassa), BMA (biomassa ativada termicamente, 300 °C, 1 h), BC06- Biocarvão (100°C/14h/NaOH) e BCA6 - (Biocarvão ativado termicamente, 300 °C, 1 h). N.A. Não determinado.

5.6 Potencial Zeta

Os materiais BM, BMA, BC06 e BCA06 foram submetidos à análise de potencial zeta, cujos resultados são mostrados na Figura 19. Pode-se observar que a superfície é carregada por cargas negativas, devido ao potencial negativo, tornando-se mais negativo com o aumento do pH (Fang et al., 2015). O biocarvão BC06 foi ativado com solução de NaOH (100 °C por 14 horas) e, posteriormente, submetido à ativação térmica (BCA06). Pode-se observar que o tratamento com NaOH intensifica a carga negativa no BC06, pois adiciona mais grupos funcionais oxigenados à superfície, como também observados pela análise elementar e FTIR. Possivelmente, trata-se de grupos carboxilatos, que se dissociam.

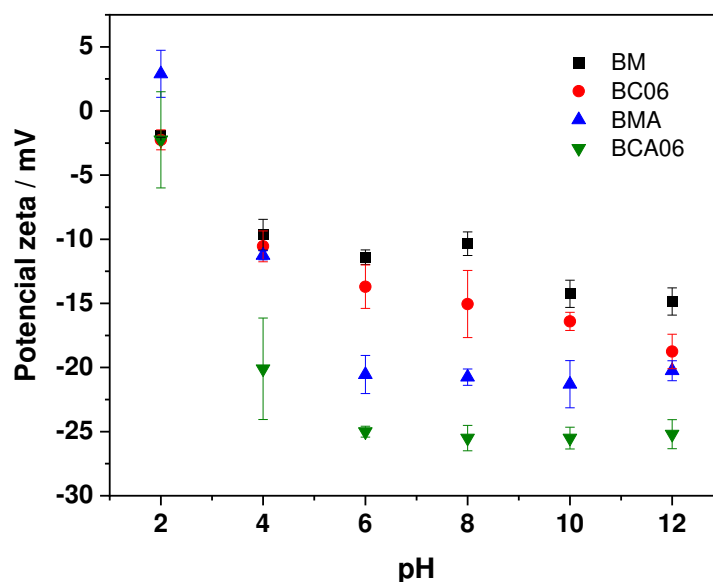


Figura 19. Potencial Zeta para biomassa, biocarvão e ambos ativados termicamente.

Legenda: BM (biomassa), BMA (biomassa ativada termicamente, 300 °C, 1 h), BC06- Biocarvão (100°C/14h/NaOH) e BCA6 - (Biocarvão ativado termicamente, 300 °C, 1 h).

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os materiais foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura e os resultados são mostrados na Figura 20. Pode-se observar que a biomassa apresentou uma superfície lisa, com tamanhos irregulares. Embora a ativação térmica não tenha causado grandes alterações na biomassa, foi observada uma diferença significativa em relação aos materiais carbonizados por HTC (BC6) e HTC seguido de ativação térmica (BCA6). O BC6 apresenta uma morfologia caracterizada por placas empilhadas. Após a ativação térmica, observa-se uma maior fragmentação da estrutura. Tais resultados podem estar associados à liberação de gases voláteis, resultante da desvolatilização e decomposição de ligações químicas durante o processo de carbonização. Resultados semelhantes foram observados por, Lei et al. (2021) que sintetizaram um hidrochar a partir de casca de laranja.

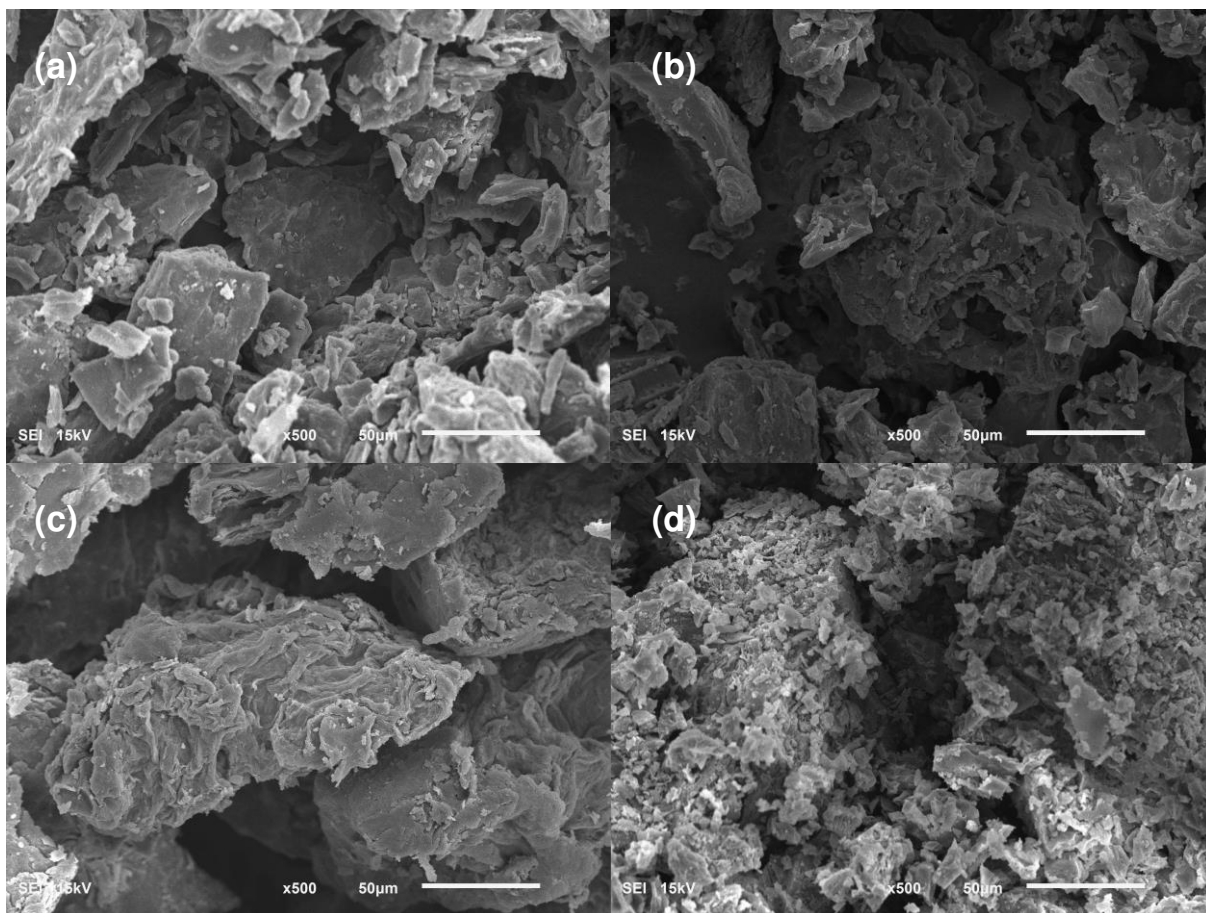


Figura 20. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da (a) BM, (b) BMA (c) BC06 e (d) BCA06.

Legenda: BM (Biomassa); BMA (Biomassa ativada, 300°C, 1h); BC06 (100 °C; 14 h; NaOH) e BCA06 (BC06 ativado termicamente, 300 °C, 1 h).

Os resultados de Espectroscopia de Dispersão de Energia por raios X (EDS) são mostrados na Figura 21. Pode-se observar a presença de carbono e oxigênio, principalmente, mas também

de potássio (K) nas amostras BM e BMA que estão associados à composição natural da casca e bagaço de laranja. A detecção de sódio (Na) nas amostras BC06 e BCA6 está diretamente relacionada ao uso de NaOH no tratamento químico. Já o cálcio (Ca) também identificado nas amostras BC6 e BCA6, podendo estar associado à estrutura mineral da biomassa ou a interações resultantes do tratamento químico. A presença de ouro (Au) se deve ao processo de metalização.

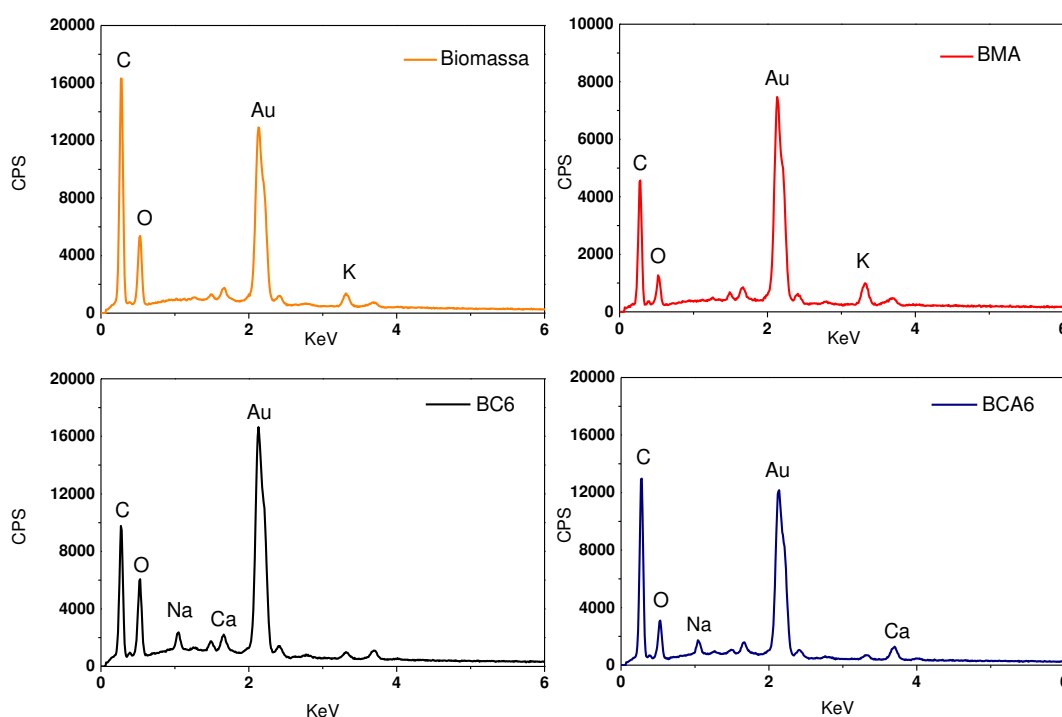


Figura 21. Espectros de EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia) para as amostras BM, BMA, BC06 e BCA06. Legenda: BM (Biomassa); BMA (Biomassa ativada, 300°C, 1h); BC06 (100 °C; 14 h; NaOH) e BCA06 (BC06 ativado termicamente, 300 °C, 1 h).

5.8 Análise imediata

Os biocarvões que apresentaram um melhor desempenho na remoção de ferro e manganês foram submetidos à análise imediata. A biomassa (BM) apresentou um teor de umidade de 10,2%, enquanto o BC06 teve uma redução de umidade para 6,1%. Essa redução se deve ao processo de carbonização hidrotérmica, uma vez que parte da água presente na biomassa inicial é perdida. O BC06 apresentou menor teor de carbono fixo quando comparado à biomassa, sendo esse resultado decorrente do aumento do teor de voláteis. Segundo Ribeiro et al. (2021), quando a biomassa tem um alto teor de minerais, o enriquecimento mineral excede o grau de

carbonização. Isso pode ser comprovado pelo aumento no teor de cinzas. O conteúdo de cinzas aumentou devido à formação e condensação de minerais e à volatilização de matérias orgânicas (LIU et al., 2018).

No entanto, a BMA e o BCA6 apresentaram menor teor de voláteis quando comparado ao BC06. Isso se deve ao tipo de processo utilizado, pois ambos passaram pela pirólise a 300 °C, promovendo uma carbonização mais completa, como discutido anteriormente (Phounglamcheik et al., 2020). Dessa forma, ambos os materiais apresentaram maior teor de carbono fixo, sendo que BCA6 ainda maior que para o BMA.

Tabela 8. Análise imediata para biomassa, biocarvão 06 e ambos ativados termicamente.

Amostra	Umidade (%)	Teor de voláteis (%)	Teor de cinzas (%)	Carbono fixo (%)
BM	10,2	87,3	3,5	9,2
BMA	5,0	57,2	13,2	29,5
BC06	6,1	92,0	5,4	2,6
BCA6	4,6	42,7	18,2	39,2

Legenda: BM (biomassa), BMA (biomassa ativada termicamente, 300 °C, 1 h), BC06- Biocarvão (100°C/14h/NaOH) e BCA6 - (Biocarvão ativado termicamente, 300 °C, 1 h).

Dada as caracterizações obtidas, especialmente as complementares para o BC06 que apresentou melhor desempenho na remoção de Fe e Mn em sistema aquoso, pode-se concluir que a maior eficiência se deve à preservação dos grupos oxigenados e área superficial específica. Os grupos carboxílicos, fenólicos e amínicos podem atuar como sítios de coordenação para os íons Fe e Mn (Chingombe et al., 2005).

5.9 Aplicação do BC06 na remoção de Fe e Mn em sistema aquoso

5.9.1 Estudo do efeito do pH

O valor de pH do sistema é um parâmetro de controle importante no processo de adsorção. Esses valores de pH afetam a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização da espécie que se quer adsorver (Sakhiya et al., 2023b). A influência do pH na adsorção de manganês (Mn) e ferro (Fe) foi avaliada na faixa de pH 2-5 para o biocarvão BC06 (100°C/14h/NaOH). Os resultados são mostrados na Figura 22. Não foi avaliados valores acima de 5,0 devido à precipitação dos metais na forma de hidróxidos (Fseha et al., 2022b).

A adsorção máxima para ambos os metais foi observada nos valores de pH de 4 e 5. Os resultados mostraram claramente que o valor do pH inicial afetou significativamente a eficiência de remoção, visto que a capacidade de adsorção foi muito baixa em meio fortemente ácido (pH 2), sendo a remoção próxima de 12 e 8%, para Mn e Fe, respectivamente. Em pH

4,0, a eficiência de remoção para Mn foi próxima de 96%, enquanto para Fe foi próxima de 83%.

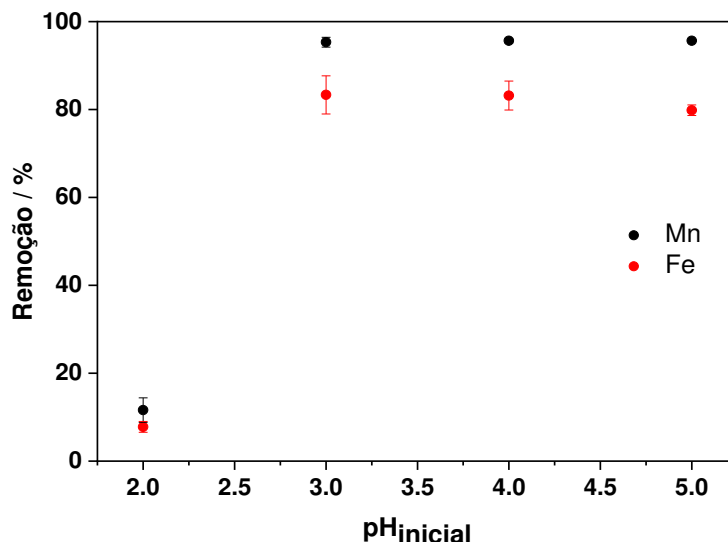


Figura 22. Efeito do pH na remoção de Fe^{2+} e Mn^{2+} pelo biocarvão (BC06). Condições de síntese: BC06 (100 °C; 14 h; NaOH). Condições experimentais: $[\text{Fe}^{2+}]$ ou $[\text{Mn}^{2+}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 20 mL, massa de BC06 = 50mg Tempo = 24h, Temperatura = $\sim 25^\circ\text{C}$

Tais resultados podem estar associados à competição de íons H^+ com os íons Mn^{2+} e Fe^{2+} com os sítios ativos do material. Outros trabalhos também observaram resultados semelhantes para remoção de manganês usando biocarvão de tamareira (FSEHA; SIZIRICI; YILDIZ, 2022) e biocarvão de palha de arroz (SAKHIYA; KAUSHAL; VIJAY, 2023). Pode-se observar que houve uma ligeira diminuição na adsorção de íons de Fe quando o pH aumentou de 4 para 5, o que pode ser à formação de hidroxocomplexos $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, o que diminui a interação entre íons ferrosos e os sítios ativos do biocarvão (Banerjee et al., 2016). Essa mudança de equilíbrio químico e a modificação na superfície do adsorvente são fatores principais para a redução na adsorção.

Vale lembrar que o ponto de carga zero (PCZ) do BC06 é 5,2. Isso significa que, em um pH inferior a esse valor, a superfície do material apresentará predominantemente cargas positivas, o que pode sugerir a ocorrência de repulsão eletrostática entre os metais e o material. No entanto, é importante destacar que, embora predominem as cargas positivas abaixo de pH 5,2, ainda podem existir cargas negativas residuais na superfície. Essas cargas residuais, de acordo com os resultados obtidos, são suficientes para promover a remoção dos metais (BARQUILHA; BRAGA, 2021).

5.9.2 Cinética de adsorção de Fe e Mn pelo BC06

As cinéticas de adsorção de Fe e Mn pelo BC06 foram avaliadas e os resultados são mostrados na Figura 23. Para ambos os metais, pode-se observar que o equilíbrio é atingido em 400 min, inferior a 7 horas. Kim et al. (2020) sintetizaram um biocarvão de casca de banana e aplicaram na remoção de Fe e Mn. Segundo os autores, o equilíbrio foi atingido após 10 h, para ambos os metais. Abdić et al. (2018) sintetizaram biocarvão da casca de tangerina e aplicaram na remoção de 8 metais (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn), dentre eles manganês. Segundo os autores, o tempo de equilíbrio foi atingido em 20 min.

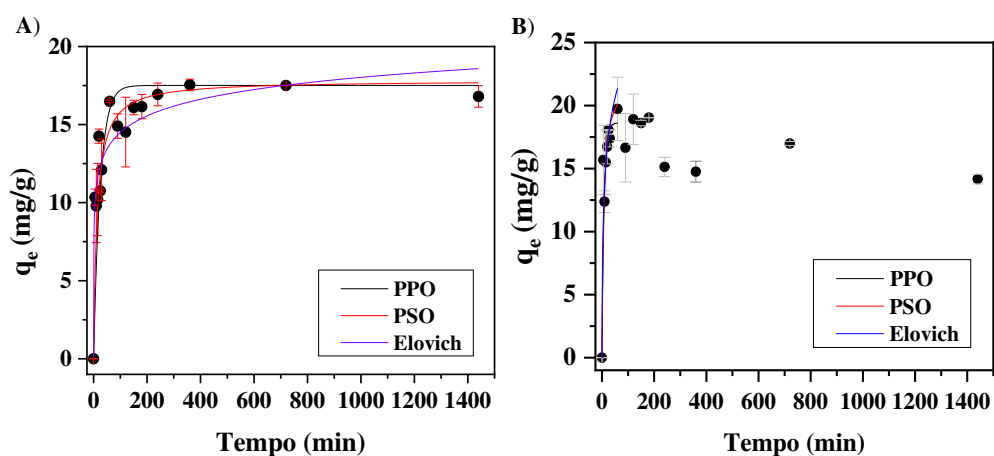


Figura 23. Cinética de adsorção do A) Ferro e B) Manganês pelo biocarvão 06. Condições de síntese: BC06 (100 °C; 14 h; NaOH). Condições experimentais: $[Fe^{2+}]$ ou $[Mn^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução = 20 mL, massa de BC06 = 50 mg, Temperatura = $\sim 25^\circ\text{C}$

Os modelos de cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich foram ajustados aos dados experimentais e os resultados são mostrados na Figura 23 e os parâmetros obtidos são mostrados na Tabela 9. De acordo com os dados, o modelo pseudo-primeira ordem (PPO) apresentou o melhor ajuste para o ferro (Fe), evidenciado pelo alto coeficiente de determinação ($R^2=0,99977$) e menor valor do AIC (58,5773). Esses resultados sugerem que o processo é controlado, principalmente, por mecanismos físicos, como difusão nos sítios ativos do adsorvente. Resultado semelhante foi encontrado para remoção de Pb^{2+} utilizando biocarvão a partir da fibra de coco, onde o modelo PPO apresentou melhor ajuste (Biazon de Oliveira et al., 2024).

Tabela 9. Parâmetros cinéticos da adsorção do Fe e Mn pelo biocarvão BC06.

Modelo	Parâmetro	Fe	Mn
Pseudo-primeira ordem (PPO)	q_e^1 , calculado (mg g^{-1})	$15,50 \pm 0,06$	$18,61 \pm 0,733$
	k_1 (min^{-1})	$0,040 \pm 0,002$	$0,124 \pm 0,025$
	R^2	0,99977	0,999695
	AIC	58,5773	13,72887
Pseudo-segunda ordem (PSO)	q_e^1 , calculado (mg g^{-1})	$17,83 \pm 0,1191$	$22,24 \pm 1,80$
	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$0,004 \pm 5,731$	$0,006 \pm 0,003$
	R^2	0,99949	0,99703
	AIC	71,27913	13,50689
Elovich	a^2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$195,85 \pm 258,89$	$9,72 \pm 8,0$
	b^3 (g mg^{-1})	$0,652 \pm 0,084$	$0,229 \pm 0,0$
	R^2	0,99899	0,99694

¹ q_e = capacidade de adsorção; ² a = Parâmetro do modelo de Elovich; ³ b = Parâmetro do modelo de Elovich

A adsorção do manganês (Mn) foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem (PSO). Este modelo apresentou maior coeficiente de determinação ($R^2=0,99703$) e menor valor de AIC (13,50689). Tais resultados sugerem que houve adsorção química, por meio da quimissorção. Resultados similares são descritos por Surovka & Pertile (2017). Estes autores avaliaram a casca de laranja para remover cobre, ferro e manganês em solução aquosa. Segundo os autores, o modelo de PSO descrevia melhor a cinética de adsorção de manganês.

5.9.3 Isoterma de adsorção de Fe e Mn pelo BC06

As isotermas de adsorção de ferro e manganês pelo BC06 foram avaliadas e os resultados são mostradas na Fig. 24. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais, sendo os parâmetros obtidos mostrados na Tabela 10. Com base nos coeficientes de correlação (R^2) obtidos e menores valores de AIC, o modelo de Freundlich foi que melhor representou o processo de adsorção para ferro ($R^2 = 0,99689$). Avaliando-se o parâmetro n , observa-se que ambos os metais, ferro e manganês, possuem adsorção favorável pelo biocarvão, com uma intensidade maior para o ferro. Tal resultado sugere que a superfície do adsorvente apresenta sítios com maior afinidade para o ferro, tornando o processo mais eficiente. A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que pressupõem uma superfície heterogênea no adsorvente, composta de vários tipos de sítios de adsorção, sendo aplicada para processos de adsorção em multicamadas (CHEN et al., 2022). Resultado similar foi descrito por Oyedeji & Osinfade (2010) que utilizaram casca de coco para remoção de Fe e Cu. Os autores obtiveram isoterma de Freundlich com valor de R^2 igual a 1.

Para manganês, o modelo de Langmuir foi o mais adequado ($R^2 = 0,99943$). A isoterma de Langmuir é um modelo empírico que descreve adsorção como um processo em monocamada, e que as moléculas se ligam a sítios específicos equivalentes na superfície do adsorvente (Al-Ghouti & Da'ana, 2020b).

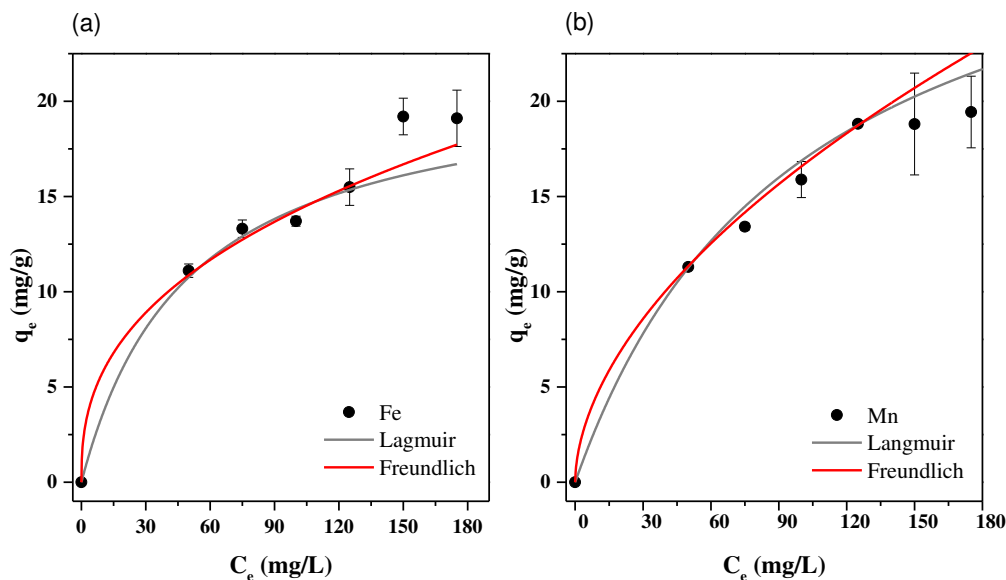


Figura 24. Isotherma de adsorção para (a) Fe^{2+} e (b) Mn^{2+} pelo biocarvão (BC06). Condições de síntese: BC06 (100 °C; 14 h; NaOH). Condições experimentais: $[Fe^{2+}]$ ou $[Mn^{2+}]$ = volume de solução = 20 mL, massa de BC06 = 50 mg Tempo = 7 h, Temperatura = ~25°C

Tabela 10. Parâmetros da isoterma de adsorção do Fe e Mn pelo biocarvão BC06.

Modelo	Parâmetro	Fe	Mn
Langmuir	q_m ($mg\ g^{-1}$)	$21,44 \pm 2,96$	$33,67 \pm 2,09$
	K_L ($L\ mg^{-1}$)	$0,020 \pm 0,007$	$0,010 \pm 0,001$
	R^2	0,995	0,9994
	AIC	21,47358	33,60851
Freundlich	K_F ($mg\ g^{-1}$)/ ($mg\ L^{-1}$) ^{1/n}	$2,35 \pm 0,75$	$14,95 \pm 3,19$
	n	$2,561 \pm 0,471$	$1,82 \pm 0,128$
	R^2	0,996	0,9991
	AIC	18,83262	36,35065

O parâmetro de q_{max} representa a capacidade máxima de adsorção teórica do adsorvente. O Mn apresentou q_{max} de $33,67\ mg\ g^{-1}$, enquanto o Fe, apresentou $21,44\ mg\ g^{-1}$. Tendo uma maior capacidade de adsorção para manganês, indicando maior afinidade ou disponibilidade de sítios de adsorção para este íon metálico. Estes resultados são comparáveis ao da literatura. Moreno-Piraján et al. (2011) sintetizaram biocarvão ativado de cascas de coco para remoção de

íons Mn, Fe, Ni e Cu, obtendo-se um q_{\max} 75,65 e 81,89 mg g⁻¹ para Mn e Fe, respectivamente. Segundo os autores, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou para ambos os metais.

5.9.4 Avaliação de possíveis interferentes na eficiência de remoção de Fe²⁺ e Mn²⁺ pelo BC06

Os ensaios anteriores foram realizados em sistemas controlados, utilizando-se soluções preparadas em água tipo II. Dessa forma, foi realizado um ensaio utilizando-se soluções de Fe e Mn preparadas em água de torneira. As amostras de água de preparo das soluções foram analisadas por potencial redox e condutância, cujos resultados são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Avaliação de possíveis interferentes na eficiência de remoção de Fe²⁺ e Mn²⁺ pelo biocarvão

BC06	Potencial redox (mV)	Condutância (μ s)	q_{eFe} (mg g ⁻¹)	q_{eMn} (mg g ⁻¹)
Água tipo II	446	0,95	15,5	22,2
Água torneira	408	189	13,3	18,0

Pode-se observar que a água de torneira apresentou maior condutância devido à presença de diferentes íons. Os resultados de q_e , obtidos para Fe e Mn para ambas as amostras, água tipo II e água de torneira também são mostrados na Tabela 11. Pode-se observar que, mesmo na presença de outros íons, a remoção foi muito semelhante, demonstrando o potencial promissor do BC06 na adsorção de Fe e Mn em sistemas aquosos.

5.9.5 Regeneração do BC06 e reuso em outros ciclos de adsorção

A regeneração do BC06 foi avaliada utilizando-se duas soluções extratoras, ácido clorídrico e ácido cítrico e os resultados são mostrados na Figura 25(a). Pode-se observar que o ácido clorídrico permitiu uma maior dessorção dos íons Fe e Mn, dada a maior concentração recuperada desses íons. Portanto, o ácido clorídrico foi selecionado para fazer a regeneração do BC06 para avaliação do reuso do material.

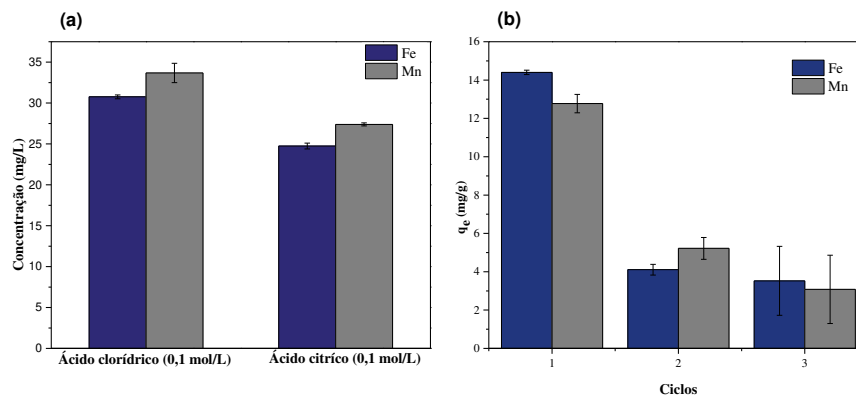


Figura 25. A) Eficiência de remoção de ferro (Fe) e manganês (Mn) utilizando diferentes soluções extratoras e B) Reúso do BC06 em diferentes ciclos de adsorção

Os resultados de reuso são mostrados na Figura 25(b). Pode-se observar que para ambos os íons, houve uma perda significativa na capacidade de adsorção no segundo ciclo, mantendo-se no terceiro. Essa diminuição na eficiência de remoção pode ser atribuída à obstrução dos sítios de adsorção do biocarvão pelo ácido clorídrico, o que comprometeu a interação entre a superfície do material e os íons (DE CASTRO et al., (2023)). Apesar da queda na eficiência, foram empregadas concentrações altas de ferro e manganês, cenário que não reflete condições práticas em aplicações reais. Resultados semelhantes foram obtidos por da Silva et al. (2022) em experimentos de regeneração e reuso de biocarvão produzido por meio do processo hidrotermal utilizando resíduos de frutas cítricas. Os autores identificaram que a solução mais eficaz para a dessorção de íons Cu (II) foi o ácido clorídrico a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, observando uma redução na eficiência de remoção de 45 mg/g^{-1} para 9 mg/g^{-1} .

6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho, foi avaliada a eficiência de diferentes biocarvões produzidos a partir do bagaço e casca de laranja, utilizando o processo hidrotermal para remoção de ferro e manganês em sistemas aquosos. O processo hidrotermal é um método inovador e sustentável, que permite a conversão de biomassa em biocarvões sob temperaturas relativamente baixas. O planejamento fatorial foi fundamental para compreender quais as variáveis afetavam as propriedades de adsorção do material. Neste sentido, o BC06, produzido a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ no tempo 14 horas, empregando hidróxido de sódio como agente de ativação, apresentou o melhor desempenho no processo de adsorção de Fe e Mn. Esse biocarvão mostrou-se uma alternativa promissora e sustentável para o tratamento de água contaminadas, devido às suas propriedades e ao reaproveitamento de resíduos orgânicos como matéria-prima.

Por fim, este trabalho reforça a relevância do desenvolvimento de soluções sustentáveis baseadas em resíduos orgânicos para a mitigação de problemas ambientais, contribuindo para a preservação dos recursos hídricos e a promoção de tecnologias mais limpas, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o impacto de parâmetros como efeito de dose de BC06 e temperatura na remoção de Fe e Mn em sistemas aquosos;
- Estudar a eficiência do BC06 na remoção de outros contaminantes emergentes, como pesticidas, fármacos e entre outros;
- Otimizar métodos de regeneração do biocarvão, afim de minimizar perdas de eficiência;
- Avaliar a viabilidade econômica da produção do biocarvão;
- Examinar o uso do biocarvão como condicionador de solo após o uso, explorando a recuperação de nutrientes adsorvidos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdelhadi, S. O., Dosoretz, C. G., Rytwo, G., Gerchman, Y., & Azaizeh, H. (2017). Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal. *Bioresource Technology*, 244, 759–767. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.013>
- Abdelhafez, A. A., & Li, J. (2016). Removal of Pb(II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 61, 367–375. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.005>
- Abdelwahab, O., & Thabet, W. M. (2023). Natural zeolites and zeolite composites for heavy metal removal from contaminated water and their applications in aquaculture Systems: A review. Em *Egyptian Journal of Aquatic Research* (Vol. 49, Número 4, p. 431–443). National Institute of Oceanography and Fisheries. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2023.11.004>
- Abdić, Š., Memić, M., Šabanović, E., Sulejmanović, J., & Begić, S. (2018). Adsorptive removal of eight heavy metals from aqueous solution by unmodified and modified agricultural waste: tangerine peel. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(12), 2511–2518. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1645-7>
- Abdullah, N., Mohd Taib, R., Mohamad Aziz, N. S., Omar, M. R., & Md Disa, N. (2023). Banana pseudo-stem biochar derived from slow and fast pyrolysis process. *Heliyon*, 9(1). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e12940>
- Akaike, H. (1998). *Information Theory and an Extension of the Maximum Likelihood Principle* (p. 199–213). https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1694-0_15
- Akpa, O. M., & Unuabonah, E. I. (2011). Small-Sample Corrected Akaike Information Criterion: An appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models. *Desalination*, 272(1–3), 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.057>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020a). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. Em *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 393). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020b). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Alvarez-Bastida, C., Martínez-Miranda, V., Solache-Ríos, M., Linares-Hernández, I., Teutli-Sequeira, A., & Vázquez-Mejía, G. (2018a). Drinking water characterization and removal of manganese. Removal of manganese from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2119–2125. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.019>
- Alvarez-Bastida, C., Martínez-Miranda, V., Solache-Ríos, M., Linares-Hernández, I., Teutli-Sequeira, A., & Vázquez-Mejía, G. (2018b). Drinking water characterization and removal of manganese. Removal of manganese from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2119–2125. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.019>
- Al-Wabel, M. I., Al-Omran, A., El-Naggar, A. H., Nadeem, M., & Usman, A. R. A. (2013). Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology*, 131, 374–379. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.165>

- Amalina, F., Razak, A. S. A., Krishnan, S., Sulaiman, H., Zularisam, A. W., & Nasrullah, M. (2022). Biochar production techniques utilizing biomass waste-derived materials and environmental applications – A review. Em *Journal of Hazardous Materials Advances* (Vol. 7). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100134>
- Amen, R., Yaseen, M., Mukhtar, A., Klemeš, J. J., Saqib, S., Ullah, S., Al-Sehemi, A. G., Rafiq, S., Babar, M., Fatt, C. L., Ibrahim, M., Asif, S., Qureshi, K. S., Akbar, M. M., & Bokhari, A. (2020). Lead and cadmium removal from wastewater using eco-friendly biochar adsorbent derived from rice husk, wheat straw, and corncob. *Cleaner Engineering and Technology*, 1. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100006>
- Anwar, Z., Gulfrac, M., & Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(2), 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003>
- ASTM D1762-84. (2013). *Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D1762-84R13>
- Azeta, O., Ayeni, A. O., Agboola, O., & Elehinafe, F. B. (2021). A review on the sustainable energy generation from the pyrolysis of coconut biomass. Em *Scientific African* (Vol. 13). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00909>
- Balat, M. (2011). An overview of the properties and applications of biomass pyrolysis oils. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 33(7), 674–689. <https://doi.org/10.1080/15567030903228914>
- Banerjee, S., Mukherjee, S., LaminKa-ot, A., Joshi, S. R., Mandal, T., & Halder, G. (2016). Biosorptive uptake of Fe 2+ , Cu 2+ and As 5+ by activated biochar derived from Colocasia esculenta : Isotherm, kinetics, thermodynamics, and cost estimation. *Journal of Advanced Research*, 7(5), 597–610. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2016.06.002>
- Barquilha, C. E. R., & Braga, M. C. B. (2021a). Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms. Em *Bioresource Technology Reports* (Vol. 15). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100728>
- Barquilha, C. E. R., & Braga, M. C. B. (2021b). Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms. *Bioresource Technology Reports*, 15, 100728. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100728>
- Biazon de Oliveira, M., Isaias de Melo, E., Roberta Anacleto Belaz, K., Elias dos Santos Costa, B., Ana de Paula Barbosa, G., & Melo Coelho, L. (2024). Uso do Biochar Produzido a partir da Fibra do Coco para Remoção de Íons Pb²⁺ em Meio Aquoso. *Revista Processos Químicos*, 18(35), 109–119. <https://doi.org/10.19142/rpq.v18i35.726>
- Bjørklund, G., Chartrand, M. S., & Aaseth, J. (2017). Manganese exposure and neurotoxic effects in children. Em *Environmental Research* (Vol. 155, p. 380–384). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.003>
- Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. Em *Heliyon* (Vol. 6, Número 9). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>

- Brunner, G. (2009). Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. Em *Journal of Supercritical Fluids* (Vol. 47, Número 3, p. 373–381). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.09.002>
- Burnham, K. P., & Anderson, D. R. (2004). Multimodel Inference understanding AIC and BIC in model selection. *Sociological Methods & Research*, 33(2), 261–304. <https://doi.org/10.1177/0049124104268644>
- Cai, Q., Turner, B. D., Sheng, D., & Sloan, S. (2015). The kinetics of fluoride sorption by zeolite: Effects of cadmium, barium and manganese. *Journal of Contaminant Hydrology*, 177–178, 136–147. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.03.006>
- Calvet, R. (1989). Adsorption of Organic Chemicals in Soils. Em *Environmental Health Perspectives* (Vol. 83).
- 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. (2023). 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*, 857, 159627. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159627>
- Cha, J. S., Park, S. H., Jung, S. C., Ryu, C., Jeon, J. K., Shin, M. C., & Park, Y. K. (2016). Production and utilization of biochar: A review. Em *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 40, p. 1–15). Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>
- Chen, B., & Chen, Z. (2009). Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, 76(1), 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.004>
- Chen, X., Hossain, M. F., Duan, C., Lu, J., Tsang, Y. F., Islam, M. S., & Zhou, Y. (2022). Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. Em *Chemosphere* (Vol. 307). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135545>
- Chen, X., Lin, Q., He, R., Zhao, X., & Li, G. (2017). Hydrochar production from watermelon peel by hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, 241, 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.012>
- Chingombe, P., Saha, B., & Wakeman, R. J. (2005). Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43(15), 3132–3143. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.021>
- Chong, Z. T., Soh, L. S., & Yong, W. F. (2023). Valorization of agriculture wastes as biosorbents for adsorption of emerging pollutants: Modification, remediation and industry application. *Results in Engineering*, 17. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100960>
- Christofi, A., Tsipiras, D., Malamis, D., Moustakas, K., Mai, S., & Barampouti, E. M. (2022a). Biofuels production from orange juice industrial waste within a circular economy vision. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103028. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103028>
- Christofi, A., Tsipiras, D., Malamis, D., Moustakas, K., Mai, S., & Barampouti, E. M. (2022b). Biofuels production from orange juice industrial waste within a circular economy vision. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103028. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103028>

- da Silva, M. D., da Boit Martinello, K., Knani, S., Lütke, S. F., Machado, L. M. M., Manera, C., Perondi, D., Godinho, M., Collazzo, G. C., Silva, L. F. O., & Dotto, G. L. (2022). Pyrolysis of citrus wastes for the simultaneous production of adsorbents for Cu(II), H₂, and d-limonene. *Waste Management*, *152*, 17–29. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.07.024>
- Dada, A. O., Adekola, F. A., Odebunmi, E. O., Ogunlaja, A. S., & Bello, O. S. (2021). Two–three parameters isotherm modeling, kinetics with statistical validity, desorption and thermodynamic studies of adsorption of Cu(II) ions onto zerovalent iron nanoparticles. *Scientific Reports*, *11*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95090-8>
- Dai, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Liu, M., Li, J., Yang, S., Sun, Y., Zhang, K., Xu, J., Zheng, W., Hu, Z., Yang, Y., Gao, Y., Chen, Y., Zhang, X., Gao, F., & Zhang, Y. (2018a). Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. Em *Chemosphere* (Vol. 211, p. 235–253). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.179>
- Dai, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Liu, M., Li, J., Yang, S., Sun, Y., Zhang, K., Xu, J., Zheng, W., Hu, Z., Yang, Y., Gao, Y., Chen, Y., Zhang, X., Gao, F., & Zhang, Y. (2018b). Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. Em *Chemosphere* (Vol. 211, p. 235–253). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.179>
- Dalai, C., Jha, R., & Desai, V. R. (2015). Rice Husk and Sugarcane Baggase Based Activated Carbon for Iron and Manganese Removal. *Aquatic Procedia*, *4*, 1126–1133. <https://doi.org/10.1016/j.aapro.2015.02.143>
- de Castro, A. E., Penido, E. S., Souza, T. F., Camargos, J. B., Lobato, R. L. M., Ribeiro-Soares, J., Ferreira, G. M. D., & Ferreira, G. M. D. (2023). Biochars from modified sugarcane bagasse for manganese removal from mining effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(5), 110761. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110761>
- de Oliveira Fontoura, C. R., Dutra, L. V., Guezgüan, S. M., Nascimento, M. A., de Oliveira, A. F., & Lopes, R. P. (2022). Optimization of one-pot H₃PO₄-activated hydrochar synthesis by Doehlert design: Characterization and application. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *168*. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105775>
- dos Santos Silva, A. A., Bousada, G. M., Mazzini, L. F. M., Guezuguan, S. M., de Freitas, C. P. M., Monteiro, K. A., dos Santos Renato, N., & Moreira, R. P. L. (2024a). Biochar from malt residue: Toward a circular economy for sustainable fluoroquinolone removal in aqueous systems. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *183*, 106707. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106707>
- dos Santos Silva, A. A., Bousada, G. M., Mazzini, L. F. M., Guezuguan, S. M., de Freitas, C. P. M., Monteiro, K. A., dos Santos Renato, N., & Moreira, R. P. L. (2024b). Biochar from malt residue: Toward a circular economy for sustainable fluoroquinolone removal in aqueous systems. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *183*, 106707. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106707>
- Erdogan, E., Atila, B., Mumme, J., Reza, M. T., Toptas, A., Elibol, M., & Yanik, J. (2015). Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic digestibility of process liquor. *Bioresource Technology*, *196*, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.115>

- Fang, J., Gao, B., Chen, J., & Zimmerman, A. R. (2015). Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. *Chemical Engineering Journal*, 267, 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.026>
- Fazzino, F., Mauriello, F., Paone, E., Sidari, R., & Calabrò, P. S. (2021). Integral valorization of orange peel waste through optimized ensiling: Lactic acid and bioethanol production. *Chemosphere*, 271. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129602>
- Fernandez, M. E., Ledesma, B., Román, S., Bonelli, P. R., & Cukierman, A. L. (2015). Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresource Technology*, 183, 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.035>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Em *Chemical Engineering Journal* (Vol. 156, Número 1, p. 2–10). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Fseha, Y. H., Sizirici, B., & Yildiz, I. (2022a). Manganese and nitrate removal from groundwater using date palm biochar: Application for drinking water. *Environmental Advances*, 8. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100237>
- Fseha, Y. H., Sizirici, B., & Yildiz, I. (2022b). Manganese and nitrate removal from groundwater using date palm biochar: Application for drinking water. *Environmental Advances*, 8, 100237. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100237>
- Fuat, G., & Cumali, Y. (2021). Synthesis, characterization, and lead (II) sorption performance of a new magnetic separable composite: MnFe₂O₄@wild plants-derived biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104567>
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. Em *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* (Vol. 4, Número 2, p. 160–177). <https://doi.org/10.1002/bbb.198>
- Ghosh, S. K. (2020). Diversity in the Family of Manganese Oxides at the Nanoscale: From Fundamentals to Applications. Em *ACS Omega* (Vol. 5, Número 40, p. 25493–25504). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03455>
- Gupta, V. K., Nayak, A., & Agarwal, S. (2015). Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects. Em *Environmental Engineering Research* (Vol. 20, Número 1, p. 1–18). Korean Society of Environmental Engineers. <https://doi.org/10.4491/eer.2015.018>
- Heidari, M., Dutta, A., Acharya, B., & Mahmud, S. (2019). A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion. Em *Journal of the Energy Institute* (Vol. 92, Número 6, p. 1779–1799). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.12.003>
- Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. Em *Geoderma* (Vol. 99). www.elsevier.nl/locate/geoderma
- Hokkanen, S., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2016). A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. Em *Water Research* (Vol. 91, p. 156–173). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>

- Hossain, A. K., & Davies, P. A. (2013). Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines - A review. Em *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 21, p. 165–189). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.031>
- Hu, H., Zhang, J., Wang, T., & Wang, P. (2022). Adsorption of toxic metal ion in agricultural wastewater by torrefaction biochar from bamboo shoot shell. *Journal of Cleaner Production*, 338. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130558>
- Hu, Q., Jung, J., Chen, D., Leong, K., Song, S., Li, F., Mohan, B. C., Yao, Z., Prabhakar, A. K., Lin, X. H., Lim, E. Y., Zhang, L., Souradeep, G., Ok, Y. S., Kua, H. W., Li, S. F. Y., Tan, H. T. W., Dai, Y., Tong, Y. W., ... Wang, C. H. (2021). Biochar industry to circular economy. *Science of the Total Environment*, 757. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143820>
- Hu, Q., Lan, R., He, L., Liu, H., & Pei, X. (2023a). A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution and common controversies. Em *Journal of Environmental Management* (Vol. 329). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117104>
- Hu, Q., Lan, R., He, L., Liu, H., & Pei, X. (2023b). A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution and common controversies. Em *Journal of Environmental Management* (Vol. 329). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117104>
- Hussin, F., Aroua, M. K., & Szlachta, M. (2022). Biochar derived from fruit by-products using pyrolysis process for the elimination of Pb(II) ion: An updated review. Em *Chemosphere* (Vol. 287). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132250>
- Iamsaard, K., Weng, C. H., Tzeng, J. H., Anotai, J., Jacobson, A. R., & Lin, Y. T. (2023). Systematic optimization of biochars derived from corn wastes, pineapple leaf, and sugarcane bagasse for Cu(II) adsorption through response surface methodology. *Bioresource Technology*, 382. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129131>
- Idrees, M., Batool, S., Ullah, H., Hussain, Q., Al-Wabel, M. I., Ahmad, M., Hussain, A., Riaz, M., Ok, Y. S., & Kong, J. (2018). Adsorption and thermodynamic mechanisms of manganese removal from aqueous media by biowaste-derived biochars. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 373–380. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.049>
- Ingin, Y. P., Mahringer, D., & El-Athman, F. (2024). Hardness properties of calcium and magnesium ions in drinking water. *Applied Food Research*, 4(2), 100600. <https://doi.org/10.1016/j.afres.2024.100600>
- Ingle, A. P., Chandel, A. K., Antunes, F. A. F., Rai, M., & da Silva, S. S. (2019). New trends in application of nanotechnology for the pretreatment of lignocellulosic biomass. Em *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* (Vol. 13, Número 3, p. 776–788). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/bbb.1965>
- Inglezakis, V. J., Pouloupoulos, S. G., & Kazemian, H. (2018). Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms. *Microporous and Mesoporous Materials*, 272, 166–176. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.026>
- Jafri, N., Wong, W. Y., Doshi, V., Yoon, L. W., & Cheah, K. H. (2018). A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells. Em *Process Safety and*

- Environmental Protection* (Vol. 118, p. 152–166). Institution of Chemical Engineers.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.036>
- Jais, F. M., Ibrahim, S., Chee, C. Y., & Ismail, Z. (2021). 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*, 24, 100541.
<https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100541>
- K N, Y., T, P. D., P, S., S, K., R, Y. K., Varjani, S., AdishKumar, S., Kumar, G., & J, R. B. (2022). Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, 286.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. Em *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 45, p. 359–378). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- Kaur, K., Kaur, R., & Kaur, H. (2024). A systematic review of lignocellulosic biomass for remediation of environmental pollutants. *Applied Surface Science Advances*, 19.
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100547>
- KAVINDI, G. A. G., & LEI, Z. (2019). DEVELOPMENT OF ACTIVATED HYDROCHAR FROM PADDY STRAW FOR NUTRIENT ADSORPTION AND CROP WATER MANAGEMENT. 67–77.
<https://doi.org/10.2495/WRM190071>
- Khan, T. A., Mukhlif, A. A., & Khan, E. A. (2017). Uptake of Cu²⁺ and Zn²⁺ from simulated wastewater using muskmelon peel biochar: Isotherm and kinetic studies. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(3), 236–248. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2017.06.006>
- Khan, T. A., Saud, A. S., Jamari, S. S., Rahim, M. H. A., Park, J. W., & Kim, H. J. (2019a). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. Em *Biomass and Bioenergy* (Vol. 130). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>
- Khan, T. A., Saud, A. S., Jamari, S. S., Rahim, M. H. A., Park, J.-W., & Kim, H.-J. (2019b). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*, 130, 105384. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>
- Kim, H., Ko, R.-A., Lee, S., & Chon, K. (2020). Removal Efficiencies of Manganese and Iron Using Pristine and Phosphoric Acid Pre-Treated Biochars Made from Banana Peels. *Water*, 12(4), 1173. <https://doi.org/10.3390/w12041173>
- Köseoğlu, E., & Akmil-Başar, C. (2015). Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, 26(3), 811–818. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.02.006>
- Kuroki, A., Hiroto, M., Urushihara, Y., Horikawa, T., Sotowa, K. I., & Alcántara Avila, J. R. (2019). Adsorption mechanism of metal ions on activated carbon. *Adsorption*, 25(6), 1251–1258.
<https://doi.org/10.1007/s10450-019-00069-7>
- Lachos-Perez, D., César Torres-Mayanga, P., Abaide, E. R., Zobot, G. L., & De Castilhos, F. (2022). Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities. Em *Bioresource Technology* (Vol. 343). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126084>

- Lee, J., Lee, K., Sohn, D., Kim, Y. M., & Park, K. Y. (2018). Hydrothermal carbonization of lipid extracted algae for hydrochar production and feasibility of using hydrochar as a solid fuel. *Energy*, *153*, 913–920. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.112>
- Lei, Q., Kannan, S., & Raghavan, V. (2021). Uncatalyzed and acid-aided microwave hydrothermal carbonization of orange peel waste. *Waste Management*, *126*, 106–118. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.02.058>
- Leng, L., Yang, L., Chen, J., Hu, Y., Li, H., Li, H., Jiang, S., Peng, H., Yuan, X., & Huang, H. (2021). Valorization of the aqueous phase produced from wet and dry thermochemical processing biomass: A review. *Em Journal of Cleaner Production* (Vol. 294). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126238>
- Li, A., Deng, H., Jiang, Y., & Ye, C. (2020). High-efficiency removal of Cr (VI) from wastewater by Mg-loaded biochars: Adsorption process and removal mechanism. *Materials*, *13*(4). <https://doi.org/10.3390/ma13040947>
- Li, H., Xiong, J., Xiao, T., Long, J., Wang, Q., Li, K., Liu, X., Zhang, G., & Zhang, H. (2019). Biochar derived from watermelon rinds as regenerable adsorbent for efficient removal of thallium(I) from wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, *127*, 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.04.031>
- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Titirici, M. M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., & Emmerich, K. H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, *2*(1), 71–106. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>
- Licona-Aguilar, A. I., Torres-Huerta, A. M., Domínguez-Crespo, M. A., Negrete-Rodríguez, M. L. X., Conde-Barajas, E., Brachetti-Sibaja, S. B., & Rodríguez-Salazar, A. E. (2024). Valorization of agroindustrial orange peel waste during the optimization of activated carbon–multiwalled carbon nanotubes–zinc oxide composites used in the removal of methylene blue in wastewater. *Chemical Engineering Journal*, *492*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152102>
- Liou, T.-H. (2010). Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, *158*(2), 129–142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.016>
- Liu, M., Almatrafi, E., Zhang, Y., Xu, P., Song, B., Zhou, C., Zeng, G., & Zhu, Y. (2022). A critical review of biochar-based materials for the remediation of heavy metal contaminated environment: Applications and practical evaluations. *Em Science of the Total Environment* (Vol. 806). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150531>
- Liu, R., Liu, G., Yousaf, B., & Abbas, Q. (2018). Operating conditions-induced changes in product yield and characteristics during thermal-conversion of peanut shell to biochar in relation to economic analysis. *Journal of Cleaner Production*, *193*, 479–490. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.034>
- Mahmoud, M. E., Osman, M. M., Hafez, O. F., Hegazi, A. H., & Elmelegy, E. (2010). Removal and preconcentration of lead (II) and other heavy metals from water by alumina adsorbents developed by surface-adsorbed-dithizone. *Desalination*, *251*(1–3). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.08.008>

- Marsidi, N., Abu Hasan, H., & Sheikh Abdullah, S. R. (2018). A review of biological aerated filters for iron and manganese ions removal in water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 23, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.010>
- Masindi, V., Mkhonza, P., & Tekere, M. (2021). *Sources of Heavy Metals Pollution* (p. 419–454). https://doi.org/10.1007/978-3-030-80334-6_17
- Moreno-Piraján, J. C., Garcia-Cuello, V. S., & Giraldo, L. (2011). The removal and kinetic study of Mn, Fe, Ni and Cu ions from wastewater onto activated carbon from coconut shells. *Adsorption*, 17(3), 505–514. <https://doi.org/10.1007/s10450-010-9311-5>
- Mozaffari Majd, M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Em Science of the Total Environment* (Vol. 812). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>
- Murad, H. A., Ahmad, M., Bundschuh, J., Hashimoto, Y., Zhang, M., Sarkar, B., & Ok, Y. S. (2022). A remediation approach to chromium-contaminated water and soil using engineered biochar derived from peanut shell. *Environmental Research*, 204. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112125>
- Muresanu, M., Reiss, A., Stefanescu, I., David, E., Parvulescu, V., Renard, G., & Hulea, V. (2008). Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation. *Chemosphere*, 73(9), 1499–1504. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.039>
- Nakason, K., Panyapinyopol, B., Kanokkantapong, V., Viriya-empikul, N., Kraithong, W., & Pavasant, P. (2018). Hydrothermal carbonization of unwanted biomass materials: Effect of process temperature and retention time on hydrochar and liquid fraction. *Journal of the Energy Institute*, 91(5), 786–796. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.05.002>
- Nizamuddin, S., Baloch, H. A., Griffin, G. J., Mubarak, N. M., Bhutto, A. W., Abro, R., Mazari, S. A., & Ali, B. S. (2017). An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Em Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 73, p. 1289–1299). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.122>
- Nkele, K., Mpenyana-Monyatsi, L., & Masindi, V. (2022). Challenges, advances and sustainabilities on the removal and recovery of manganese from wastewater: A review. *Em Journal of Cleaner Production* (Vol. 377). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134152>
- Nkoh, J. N., Baquy, M. A. Al, Mia, S., Shi, R., Kamran, M. A., Mehmood, K., & Xu, R. (2021). A critical-systematic review of the interactions of biochar with soils and the observable outcomes. *Em Sustainability (Switzerland)* (Vol. 13, Número 24). MDPI. <https://doi.org/10.3390/su132413726>
- Oliveira, L. C. A., Fabris, J. D., & Pereira, M. C. (2013). Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, 36(1), 123–130. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100022>
- Oyededeji, O. A., & Osinfade, G. B. (2010). Removal of copper (II), iron (III) and lead (II) ions from Mono-component Simulated Waste Effluent by Adsorption on Coconut Husk. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 4(6), 382–387. <https://doi.org/10.5897/AJEST09.224>
- Panizio, R., Castro, C., Pacheco, N., Assis, A. C., Longo, A., Vilarinho, C., Teixeira, J. C., Brito, P., Gonçalves, M., & Nobre, C. (2024). Investigation of biochars derived from waste lignocellulosic

- biomass and insulation electric cables: A comprehensive TGA and Macro-TGA analysis. *Heliyon*, 10(18), e37882. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e37882>
- Panwar, D., Saini, A., Panesar, P. S., & Chopra, H. K. (2021). Unraveling the scientific perspectives of citrus by-products utilization: Progress towards circular economy. Em *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 111, p. 549–562). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.03.018>
- Parshetti, G. K., Kent Hoekman, S., & Balasubramanian, R. (2013). Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresource Technology*, 135, 683–689. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.042>
- Pereira Lopes, R., & Astruc, D. (2021). Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. Em *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 426). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213585>
- Phounglamcheik, A., Wang, L., Romar, H., Kienzl, N., Broström, M., Ramser, K., Skreiberg, Ø., & Umeki, K. (2020). Effects of Pyrolysis Conditions and Feedstocks on the Properties and Gasification Reactivity of Charcoal from Woodchips. *Energy & Fuels*, 34(7), 8353–8365. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00592>
- Poo, K. M., Son, E. B., Chang, J. S., Ren, X., Choi, Y. J., & Chae, K. J. (2018). Biochars derived from wasted marine macro-algae (*Saccharina japonica* and *Sargassum fusiforme*) and their potential for heavy metal removal in aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 206, 364–372. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.056>
- Rajahmundry, G. K., Garlapati, C., Kumar, P. S., Alwi, R. S., & Vo, D.-V. N. (2021). Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection. *Chemosphere*, 276, 130176. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130176>
- Ribeiro, M. R., de Moraes Guimarães, Y., Silva, I. F., Almeida, C. A., Silva, M. S. V., Nascimento, M. A., da Silva, U. P., Varejão, E. V., dos Santos Renato, N., Teixeira, A. P. de C., & Lopes, R. P. (2021). Synthesis of value-added materials from the sewage sludge of cosmetics industry effluent treatment plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105367. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105367>
- Rosales, E., Meijide, J., Pazos, M., & Sanromán, M. A. (2017). Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: From batch assays to continuous-flow systems. Em *Bioresource Technology* (Vol. 246, p. 176–192). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.084>
- Rudi, N. N., Muhamad, M. S., Te Chuan, L., Alipal, J., Omar, S., Hamidon, N., Abdul Hamid, N. H., Mohamed Sunar, N., Ali, R., & Harun, H. (2020). Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. Em *Heliyon* (Vol. 6, Número 9). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05049>
- S2405844020318922. ([s.d.]).
- Saidon, N. B., Szabó, R., Budai, P., & Lehel, J. (2024). Trophic transfer and biomagnification potential of environmental contaminants (heavy metals) in aquatic ecosystems. Em *Environmental Pollution* (Vol. 340). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122815>
- Sajjadi, B., Zubatiuk, T., Leszczynska, D., Leszczynski, J., & Chen, W. Y. (2019). Chemical activation of biochar for energy and environmental applications: A comprehensive review. Em *Reviews in*

- Chemical Engineering* (Vol. 35, Número 7, p. 777–815). De Gruyter.
<https://doi.org/10.1515/revce-2018-0003>
- Sakhiya, A. K., Kaushal, P., & Vijay, V. K. (2023a). Potential of rice straw derived activated biochar to remove arsenic and manganese from groundwater: A cleaner approach in the Indo-Gangetic Plain. *Applied Surface Science Advances*, 17. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100443>
- Sakhiya, A. K., Kaushal, P., & Vijay, V. K. (2023b). Potential of rice straw derived activated biochar to remove arsenic and manganese from groundwater: A cleaner approach in the Indo-Gangetic Plain. *Applied Surface Science Advances*, 17, 100443.
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100443>
- Samuel Olugbenga, O., Goodness Adeleye, P., Blessing Oladipupo, S., Timothy Adeleye, A., & Igenepo John, K. (2024a). Biomass-derived biochar in wastewater treatment- a circular economy approach. *Waste Management Bulletin*, 1(4), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2023.07.007>
- Samuel Olugbenga, O., Goodness Adeleye, P., Blessing Oladipupo, S., Timothy Adeleye, A., & Igenepo John, K. (2024b). Biomass-derived biochar in wastewater treatment- a circular economy approach. *Waste Management Bulletin*, 1(4), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2023.07.007>
- Satari, B., & Karimi, K. (2018). Citrus processing wastes: Environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization. *Em Resources, Conservation and Recycling* (Vol. 129, p. 153–167). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.032>
- Selvarajoo, A., & Oochit, D. (2020). Effect of pyrolysis temperature on product yields of palm fibre and its biochar characteristics. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 575–583.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.06.003>
- Seow, Y. X., Tan, Y. H., Mubarak, N. M., Kandedo, J., Khalid, M., Ibrahim, M. L., & Ghasemi, M. (2022). A review on biochar production from different biomass wastes by recent carbonization technologies and its sustainable applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107017>
- Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chemistry - A European Journal*, 15(16), 4195–4203. <https://doi.org/10.1002/chem.200802097>
- Suri, S., Singh, A., & Nema, P. K. (2022). Current applications of citrus fruit processing waste: A scientific outlook. *Em Applied Food Research* (Vol. 2, Número 1). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100050>
- Surovka, D., & Pertile, E. (2017). Sorption of Iron, Manganese, and Copper from Aqueous Solution Using Orange Peel: Optimization, Isothermic, Kinetic, and Thermodynamic Studies. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(2), 795–800. <https://doi.org/10.15244/pjoes/60499>
- Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Em Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 40, p. 673–687). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>
- Teng, H., Yeh, T.-S., & Hsu, L.-Y. (1998). Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon*, 36(9), 1387–1395. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00127-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00127-4)

- Theoretical, I., & U I T S O N, A. H. ([s.d.]). *A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm*.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Toptas Tag, A., Duman, G., & Yanik, J. (2018). Influences of feedstock type and process variables on hydrochar properties. *Bioresource Technology*, 250, 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.058>
- Wagenmakers, E.-J., & Farrell, S. (2004). AIC model selection using Akaike weights. *Psychonomic Bulletin & Review*, 11(1), 192–196. <https://doi.org/10.3758/BF03206482>
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. Em *Chemosphere* (Vol. 258). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., & Zeng, G. (2018a). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. Em *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 90, p. 223–247). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., & Zeng, G. (2018b). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. Em *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 90, p. 223–247). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>
- Wu, S., Wang, Q., Fang, M., Wu, D., Cui, D., Pan, S., Bai, J., Xu, F., & Wang, Z. (2023). Hydrothermal carbonization of food waste for sustainable biofuel production: Advancements, challenges, and future prospects. Em *Science of the Total Environment* (Vol. 897). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165327>
- Xu, J., Chen, L., Qu, H., Jiao, Y., Xie, J., & Xing, G. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H₃PO₄. *Applied Surface Science*, 320, 674–680. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.178>
- Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Varjani, S., & Saravanan, A. (2020). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. Em *Biotechnology Reports* (Vol. 28). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>
- Yao, Z., & Ma, X. (2018). Characteristics of co-hydrothermal carbonization on polyvinyl chloride wastes with bamboo. *Bioresource Technology*, 247, 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.098>
- Yoon, K., Cho, D. W., Bhatnagar, A., & Song, H. (2020). Adsorption of As(V) and Ni(II) by Fe-Biochar composite fabricated by co-pyrolysis of orange peel and red mud. *Environmental Research*, 188. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109809>
- Zema, D. A., Calabrò, P. S., Folino, A., Tamburino, V., Zappia, G., & Zimbone, S. M. (2018). Valorisation of citrus processing waste: A review. Em *Waste Management* (Vol. 80, p. 252–273). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.024>

- Zhao, J. J., Shen, X. J., Domene, X., Alcañiz, J. M., Liao, X., & Palet, C. (2019). Comparison of biochars derived from different types of feedstock and their potential for heavy metal removal in multiple-metal solutions. *Scientific Reports*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46234-4>
- Zhou, N., Chen, H., Xi, J., Yao, D., Zhou, Z., Tian, Y., & Lu, X. (2017). Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, 232, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.074>
- Zhou, Y., Zhang, L., & Cheng, Z. (2015). Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 212, p. 739–762). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.023>