

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**ISABELLA CORBARI DOS SANTOS**

**SÍNTESE DE HIDROCARVÃO A PARTIR DE RESÍDUO DE ERVA-MATE  
APLICADO A ADSORÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**

**ISABELLA CORBARI DOS SANTOS**

**SÍNTESE DE HIDROCARVÃO A PARTIR DE RESÍDUO DE ERVA-MATE  
APLICADO A ADSORÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN**

**Hydrochar synthesis from yerba mate residue applied to the adsorption of the  
herbicide Metribuzin**

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentada como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda Batista de Souza

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**ISABELLA CORBARI DOS SANTOS**

**SÍNTESE DE HIDROCARVÃO A PARTIR DE RESÍDUO DE ERVA-MATE  
APLICADO A ADSORÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN**

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentada como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda Batista de Souza

Data de aprovação: 22/junho/2022

---

Fernanda Batista de Souza  
Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Michele Di Domenico  
Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Silvane Morés  
Doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida, por me iluminar, proteger e abençoar em todos os momentos, e em especial durante todo o período de graduação, estando sempre junto a mim.

Aos meus pais, Elenita e Valmir, minha eterna e mais profunda gratidão por me apoiarem e incentivarem a lutar por meus sonhos e objetivos. Obrigada pela paciência, amor e por acreditarem em mim. Vocês são a minha motivação diária.

Aos meus familiares que sempre torceram e rezaram pela minha felicidade pessoal, acadêmica e profissional, muito obrigada.

À minha irmã Gabriela, à todas as fases que tivemos ao longo desses 5 anos: evoluindo, aprendendo, discutindo, amando, rindo, chorando e agora sentindo saudades. Meu muito obrigada pela paciência, cuidado, atenção e parceria.

Às amigadas construídas ao longo da graduação, muito obrigada por cada momento que tivemos juntos e por me permitirem crescer junto de vocês. Já sinto falta de nossas reuniões de estudo, conversas, festas, risos ou apenas de surtarmos juntos.

À melhor amiga do mundo todo, Flávia, você é a minha pessoa, e obrigada por isso. Obrigada por ser minha família, meu abrigo, minha caixa de segredos, minha incentivadora mais fiel, por acreditar em mim e por me permitir ser tudo isso para você também. Obrigada por cada momento único que vivemos juntas, desde as tardes, noites, madrugadas de estudo às noites de festas, choros, alegrias e surtos.

Agradecer à minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda Batista de Souza, que aceitou trabalhar comigo durante esse período de TCC, por todo o suporte e conhecimento que me passou durante esse ano. Obrigada por todo carinho, paciência, torcida e auxílio.

A todos professores e técnicos laboratoriais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Francisco Beltrão, pelo suporte e apoio quando necessário.

À Central de Análises, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *Campus Pato Branco*.

Agradecer à todas as pessoas que torceram pelo meu sucesso acadêmico e que me impulsionaram a continuar.

## RESUMO

A contaminação da água doce, subterrânea ou não, por pesticidas ocorre através do escoamento d'água proveniente da irrigação ou da chuva juntamente com o agrotóxico pulverizado na plantação. E o contato, exposição ou consumo de pesticidas mesmo que em pequenas doses, porém por um longo período de tempo, estão ligados a problemas de saúde como neurológicos, câncer, asma, entre outros. Visto isso, o presente trabalho objetivou estudar a síntese de um novo adsorvente para a remoção do pesticida Metribuzin de soluções aquosas, avaliando sua capacidade de adsorção. O processo de síntese ocorreu a partir do resíduo de erva-mate como matéria-prima, pela técnica de carbonização hidrotérmica (CHT) nas temperaturas de 180, 190 e 200°C. O rendimento a partir da síntese dos hidrocarvões foi de 53,80%, 53,30% e 51,99% para as temperaturas de síntese de 180, 190 e 200°C, respectivamente. Os hidrocarvões obtidos foram submetidos a ensaio de equilíbrio de adsorção e caracterizados pelos métodos MEV e FTIR. Os modelos de Langmuir e Dubinin-Radushkevich apresentaram coeficientes de determinação superiores a 0,8, ajustando-se aos dados experimentais para os hidrocarvões de 180 e 190°C, resultando nas capacidades máximas de adsorção de 1452 e 1200 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Em ambos os adsorventes, o processo de adsorção é caracterizado sendo favorável e físico. O hidrocarvão sintetizado em 200°C apresentou melhor ajuste ao modelo de Freundlich, adsorção física, porém desfavorável e com capacidade máxima de adsorção de 903700 mg g<sup>-1</sup>. Em 180°C observou-se maior quantidade de poros pequenos e homogêneos. Com o ensaio de cinética de adsorção, conclui-se que o tempo de equilíbrio de adsorção é menor que 60 min. O hidrocarvão sintetizado em 180°C é o que apresentou os melhores resultados, maior capacidade de adsorção, melhor ajuste ao modelo DR e poros menores.

**Palavras-chave:** adsorção; hidrocarvão; carbonização hidrotérmica; biomassa.

## ABSTRACT

The contamination of freshwater, groundwater or not, by pesticides occurs through runoff from irrigation or rain together with the pesticide sprayed on the plantation. And the contact, exposure or consumption of pesticides even in small doses, but for a long period of time, are linked to health problems such as neurological, cancer, asthma, among others. In view of this, the present work aimed to study the synthesis of a new adsorbent for the removal of the pesticide Metribuzin from aqueous solutions, evaluating its adsorption capacity. The synthesis process took place from the yerba mate residue as raw material, by the hydrothermal carbonization technique (CHT) at temperatures of 180, 190 and 200°C. The yield from the hydrochars synthesis was 53.80%, 53.30% and 51.99% for the synthesis temperatures of 180, 190 and 200°C, respectively. The hydrochars obtained were submitted to adsorption equilibrium test and characterized by SEM and FTIR methods. The Langmuir and Dubinin-Radushkevich models showed coefficients of determination greater than 0.8, adjusting to the experimental data for the hydrochars of 180 and 190°C, resulting in maximum adsorption capacities of 1452 and 1200 mg g<sup>-1</sup>, respectively. In both adsorbents, the adsorption process is characterized as being favorable and physical. The hydrochar synthesized at 200°C presented the best fit to the Freundlich model, physical adsorption, but unfavorable and with a maximum adsorption capacity of 903700 mg g<sup>-1</sup>. At 180°C, a greater amount of small and homogeneous pores was observed. With the adsorption kinetics test, it is concluded that the adsorption equilibrium time is less than 60 min. The hydrochar synthesized at 180°C presented the best results, higher adsorption capacity, better fit to the DR model and smaller pores.

**Keywords:** adsorption; hydrochar; hydrothermal carbonization; biomass.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura Metribuzin .....	16
Figura 2 - Cultivo da erva-mate .....	18
Figura 3 - Quimissorção e fisissorção .....	19
Figura 4 - Mecanismo de Adsorção.....	23
Figura 5 - Erva-mate após a secagem .....	30
Figura 6 - Erva-mate após trituração e retirado pedaços maiores.....	28
Figura 7 - Aquecimento do reator autoclave .....	29
Figura 8 - a) Solução hidrocarvão+Bio-óleo. b) Bio-óleo filtrado. c) Hidrocarvão. Ambos em 180°C .....	30
Figura 9 - a) Solução hidrocarvão+Bio-óleo. b) Bio-óleo filtrado. c) Hidrocarvão. Ambos em 190°C .....	30
Figura 10 - Solução hidrocarvão + Bio-óleo em 200°C .....	30
Figura 11 - 25 mg de hidrocarvão 180°C .....	34
Figura 12 - Soluções do herbicida Metribuzin em diferentes concentrações .....	34
Figura 13 - Processo de lavagem do hidrocarvão .....	33
Figura 14 - Curva de calibração do herbicida Metribuzin .....	36
Figura 15 – Rendimento de hidrocarvão .....	37
Figura 16 - Reator autoclave danificado.....	38
Figura 17 - Granulometria dos hidrocarvões sintetizados a 180 e 190°C .....	39
Figura 18 – Influência da granulometria na adsorção com hidrocarvão em 180°C ...	40
Figura 19 - Amostras teste .....	41
Figura 20 - Água de lavagem dos hidrocarvões sintetizados em a) 180°C; b) 190°C; c) 200°C .....	41
Figura 21 - Hidrocarvões em a) 180°C; b) 190°C; c) 200°C.....	42
Figura 22 - Micrografia do HC180 com ampliação de a) 200X e b) 400X .....	42
Figura 23 - Resultado MEV para o hidrocarvão em 190°C com ampliação de a) 200X e b) 400X.....	43
Figura 24 - Resultado MEV para o hidrocarvão em 200°C com ampliação de a) 200X e b) 400X.....	44
Figura 25 - FTIR para os hidrocarvões sintetizados em 180, 190 e 200°C .....	45
Figura 26 – Ajuste dos modelos de Equilíbrio de Adsorção para o hidrocarvão sintetizado em 180°C .....	47
Figura 27 - Gráficos de Equilíbrio de Adsorção para o hidrocarvão sintetizado em 190°C .....	49
Figura 28 - Gráficos de Equilíbrio de Adsorção para o hidrocarvão sintetizado em 200°C .....	51
Figura 29 - Cinética de Adsorção para os hidrocarvões sintetizados em 180, 190 e 200°C .....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferença entre fisissorção e quimissorção.....	20
Tabela 2 - Resultados encontrados na literatura para síntese de hidrocarbões.....	26
Tabela 3 - Parâmetros obtidos a partir da curva de calibração do herbicida Metribuzin.....	36
Tabela 4 - Umidade erva-mate.....	37
Tabela 5 - Dados de síntese do hidrocarbão em 180, 190 e 200°C.....	38
Tabela 6 - Picos de onda e seus respectivos grupos funcionais.....	45
Tabela 7 - Equilíbrio de Adsorção para hidrocarbão sintetizado em 180°C.....	47
Tabela 8 - Constantes de Equilíbrio de Adsorção para o hidrocarbão sintetizado em 180°C.....	48
Tabela 9 - Dados de Equilíbrio de Adsorção para hidrocarbão sintetizado em 190°C .....	49
Tabela 10 - Constantes de Equilíbrio de Adsorção para o hidrocarbão sintetizado em 190°C.....	50
Tabela 11 - Dados de Equilíbrio de Adsorção para hidrocarbão sintetizado em 200°C .....	51
Tabela 12 - Constantes de Equilíbrio de Adsorção para o hidrocarbão sintetizado em 200°C.....	52



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CHT	Tecnologia de Carbonização Hidrotérmica
DR	Dubinin-Radushkevich
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HTC	<i>Hydrothermal Carbonization</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Normas Brasileiras
OMS	Organização Mundial da Saúde
PIB	Produto Interno Bruto
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

T	Temperatura
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
R <sup>2</sup>	Coeficiente de Determinação
k <sub>1</sub>	Constante da taxa de adsorção de primeira-ordem
k <sub>2</sub>	Constante da taxa de adsorção de segunda-ordem
V	Volume
P	Pressão
NaOH	Hidróxido de sódio
KOH	Hidróxido de potássio
U	Umidade
g	Gramas
mL	mililitro
pH	Potencial Hidrogeniônico
L	Litro
KBr	Brometo de potássio
°C	Grau Celsius
k	Constante associada a energia de adsorção
atm	Unidade de Pressão - Atmosfera
MPa	Mega Pascal
mg	Miligramas
C <sub>e</sub>	Concentração no equilíbrio
q <sub>e</sub>	Adsorção no equilíbrio
C <sub>f</sub>	Concentração final
C <sub>i</sub>	Concentração inicial
K <sub>L</sub>	Constante de interação adsorbato/adsorvente
q <sub>máx</sub>	Capacidade máxima de adsorção
mg	Miligramas
C <sub>máx</sub>	Concentração máxima de equilíbrio
m	Massa do adsorvente
K <sub>F</sub>	Constante de capacidade de adsorção de Freundlich
R <sub>L</sub>	Parâmetro de equilíbrio
q <sub>t</sub>	Capacidade de adsorção no tempo t

min	Minuto
h	Hora
mol	Número de mol

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Pesticidas.....</b>	<b>16</b>
3.1.1	Metribuzin .....	16
<b>3.2</b>	<b>Legislação Ambiental.....</b>	<b>17</b>
<b>3.3</b>	<b>Erva-Mate .....</b>	<b>17</b>
<b>3.4</b>	<b>Adsorção.....</b>	<b>19</b>
3.4.1	Mecanismo de Adsorção .....	19
3.4.2	Equilíbrio de Adsorção .....	20
3.4.3	Cinética de Adsorção .....	23
3.4.4	Adsorventes .....	24
3.4.5	Hidrocarvão .....	25
<b>3.5</b>	<b>Adsorção de Poluentes em Hidrocarvão.....</b>	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>28</b>
<b>4.1</b>	<b>Determinação do teor de umidade e tratamento preliminar da biomassa .....</b>	<b>28</b>
<b>4.2</b>	<b>Síntese do Hidrocarvão pela Técnica de Carbonização Hidrotérmica (CHT).....</b>	<b>29</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterização do Hidrocarvão.....</b>	<b>31</b>
<b>4.4</b>	<b>Curva de calibração do herbicida Metribuzin .....</b>	<b>32</b>
<b>4.5</b>	<b>Teste de granulometria .....</b>	<b>32</b>
<b>4.6</b>	<b>Lavagem do hidrocarvão sintetizado .....</b>	<b>32</b>
<b>4.7</b>	<b>Processos Experimentais de Equilíbrio e Cinéticos .....</b>	<b>33</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>36</b>
<b>5.1</b>	<b>Curva de calibração do efluente .....</b>	<b>36</b>
<b>5.2</b>	<b>Teor de umidade da erva-mate.....</b>	<b>36</b>
<b>5.3</b>	<b>Síntese do Hidrocarvão .....</b>	<b>37</b>
<b>5.4</b>	<b>Teste de Granulometria .....</b>	<b>39</b>
5.4.1	Influência do tamanho de partícula na adsorção .....	40
<b>5.5</b>	<b>Caracterização do Hidrocarvão.....</b>	<b>42</b>

5.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	42
5.5.2	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	44
<b>5.6</b>	<b>Equilíbrio de Adsorção .....</b>	<b>46</b>
5.6.1	Hidrocarvão sintetizado em 180°C .....	46
5.6.2	Hidrocarvão sintetizado em 190°C .....	49
5.6.3	Hidrocarvão sintetizado em 200°C .....	51
<b>5.7</b>	<b>Cinética de Adsorção .....</b>	<b>53</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>55</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>56</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

No Brasil, o agronegócio corresponde a 25% do Produto Interno Bruto (PIB), assim como é o responsável por quase metade da exportação empregando um terço da população ativa, segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa, 2019). Ainda, um estudo realizado pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO, 2018) aponta que o país teve uso de pesticidas por área de cultivo em 2018 equivalente a 5,94 kg/ha.

Dessa maneira, vale ressaltar que o uso excessivo de pesticidas causa impacto ambiental, contaminando solos e fontes de água subterrâneas e/ou superficiais (VASCONCELOS, 2018). Eles agem de forma direta para matar ou controlar a reprodução do organismo a qual são tóxicos (NASCIMENTO; MELNYK, 2016).

Os herbicidas são uma das classes em que os defensivos agrícolas são separados, e o Sencor Tide 480 é pertencente a esta classe. Esse herbicida tem como nome comum Metribuzin e composição de 48% m/v de 4-amino-b-tert-butil-3-metiltio-1,2,4-triazina-5(4H)-ona. O referido herbicida, possui alta seletividade, tornando-o mais eficiente. Este age principalmente em plantas daninhas de folhas largas inibindo seu crescimento e, em alguns casos, nas de folhas estreitas também (SENCOR 480, 2020).

Ainda, o Metribuzin é um produto altamente persistente no meio ambiente, altamente tóxico às algas e microcrustáceos e altamente móvel, ou seja, pode atingir a água subterrânea. Ele é classificado dentro da classe II em relação ao meio ambiente, ou seja, sendo muito perigoso (SENCOR 480, 2020).

Sendo assim, faz-se necessário que esses agrotóxicos sejam retirados dos efluentes, e os processos de adsorção, degradação microbiana e oxidação são alguns dos métodos possíveis para a sua remoção (KITOUS *et al.*, 2014). Dentre os processos citados, o de adsorção é o mais interessante por ser adequado para tratar soluções aquosas, ou seja, ele é caracterizado pela capacidade que o sólido tem de reter na sua superfície algumas substâncias presentes no fluido líquido ou gasoso (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Logo, para a realização da adsorção do herbicida foi utilizado o hidrocarvão. Como cita CAO *et al.* (2013), há diversas aplicações para o hidrocarvão, e, alguns

exemplos, são no armazenamento de energia, no material funcional a base de carbono para catalisadores e também, atuando como um adsorvente.

O hidrocarvão é obtido através da tecnologia de carbonização hidrotérmica (CHT) ou em inglês, *hydrothermal carbonization* (HTC). Para a formação do hidrocarvão, é necessário a matéria-prima úmida, que será convertida em substâncias solúveis em água (CUNHA, 2016), gases compostos principalmente por CO<sub>2</sub> (MARTINEZ *et al.*, 2021), além do sólido rico em carbono (hidrocarvão).

A matéria-prima onde é aplicado a CHT tem uma vasta gama de opções, como resíduos industriais e orgânicos industriais, biomassa úmida, resíduo agrícola úmido, esgoto municipal e esterco animal úmido. Logo, pelo diverso leque de matérias-primas, o adsorvente obtido é considerado renovável e com alto grau de variabilidade de suas propriedades já que, normalmente, estes mudam de acordo com a matéria-prima utilizada (CAO *et al.*, 2013).

A CHT é vantajosa, pois não é necessário retirar a umidade da amostra. Ela é processada em um reator de carbonização hidrotermal, ou seja, a técnica precisa de água para fornecer pressão de vapor suficiente. Este é um processo fechado, portanto, se a amostra não for úmida, deve-se adicionar água. A pressão deve estar entre 1 a 5 MPa (9,87 atm a 49,35 atm) e a temperatura na faixa de 180 °C a 260 °C (MARTINEZ *et al.*, 2021).

Através do levantamento feito pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2019), em 2019 o Brasil foi o maior produtor de erva-mate com 880 mil toneladas. Segundo a Governo do Estado do Paraná (2019), o país exportava em 2019 apenas 10% da produção da erva-mate, sendo 96% da erva-mate comercializada no país e direcionada ao consumo de chimarrão. Neste sentido, verifica-se a grande quantidade de resíduo descartado.

Dentro do contexto apresentado, neste trabalho, foi utilizado o resíduo da erva-mate consumida através do chimarrão como matéria-prima para a produção do hidrocarvão pela tecnologia CHT. Posteriormente, o hidrocarvão foi aplicado como adsorvente para remoção do herbicida Metribuzin de efluente sintético.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Sintetizar um hidrocarvão a partir do resíduo da erva-mate e aplicar na remoção do herbicida Metribuzin de soluções aquosas por meio da adsorção.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Como objetivos específicos, podem ser citados:

- Sintetizar o hidrocarvão utilizando o resíduo da erva-mate variando a temperatura em 180, 190 e 200°C pela técnica de carbonização hidrotérmica num reator autoclave de 100 mL;
- Caracterizar o hidrocarvão obtido pelos métodos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Adsorver o herbicida Metribuzin de soluções aquosas de pH 3,0 com hidrocarvão de erva-mate em temperatura ambiente e em Erlenmeyers de 250 mL;
- Aplicar as isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich e avaliar o ajuste não linear aos dados experimentais;
- Avaliar a cinética de adsorção.



### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Pesticidas

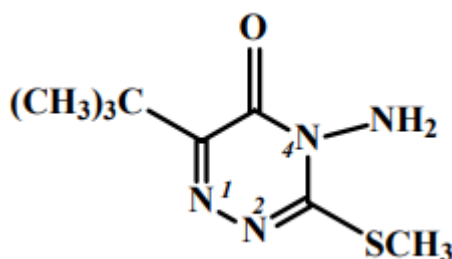
Pesticidas podem ser definidos como sendo substâncias, ou uma mistura destas, capazes de combater organismos prejudiciais às plantações, como pragas e parasitas. Inicialmente, por volta dos anos 1940, os pesticidas sintéticos eram utilizados para destruir as reservas de alimentos na Segunda Guerra Mundial, e a partir de então, para o controle e auxílio da produção alimentar (ABUBAKAR *et al.*, 2020).

Atualmente, o uso dos pesticidas tem aumentado de forma exponencial devido ao aumento da população mundial. Isso acarreta a crescente preocupação dos efeitos colaterais que os pesticidas causam nos seres humanos, assim como em impactos ambientais (AKTAR; SENGUPTA; CHOWDHURY, 2009).

##### 3.1.1 Metribuzin

O herbicida pré e pós emergente, metribuzin – Sencor 480, pertence ao grupo químico das triazinonas, com estrutura química apresentada na Figura 1. Ele age contra as plantas daninhas, principalmente as de folhas largas por possuir largo espectro de ação (SENCOR 480, 2020).

Figura 1 - Estrutura Metribuzin



Fonte: Andrade (2008)

Pelo metribuzin atuar inibindo o processo fotossintético das plantas daninhas, não pode ser considerado que é atuante sobre as sementes. Dessa maneira, a sensibilidade às plantas daninhas varia muito, pois elas têm diversas espécies que

agem de formas diferentes. Logo, para a aplicação do pesticida, deve-se analisar qual a plantação e qual a espécie de planta daninha a ser inibida (VARELA, 2005).

O uso do herbicida é feito de forma a combater as plantas daninhas presentes nas culturas de batata, café, cana-de-açúcar, mandioca, trigo, tomate e soja (SENCOR 480, 2020). Segundo IBGE, em 2020, o Paraná foi o maior produtor de trigo, e segundo maior produtor de soja no Brasil, culturas essas onde o pesticida Metribuzin pode ser aplicado.

### 3.2 Legislação Ambiental

Segundo a Diretriz Europeia 98/83/CE da União Europeia do ano de 1998, a concentração de pesticidas na água não deve ultrapassar a marca de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , com exceção de algumas classes como as aldrinas e heptacloretos que a marca máxima permitida é de  $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ . Já para o controle de todos os pesticidas que pode haver na água, essa marca chega ao máximo de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Por outro lado, no Brasil a Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914/2011 juntamente com a OMS, Organização Mundial da Saúde, definiu que a quantidade limite de pesticidas na água potável depende do tipo do agrotóxico e da sua composição. Agrotóxicos como a atrazina, pertencente ao grupo das triazinas, apresenta concentração máxima permitida de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . A atrazina, assim como o metribuzin, são inibidores de fotossistema II e pertencentes ao grupo WSSA 5 (ROMAN *et al.*, 2005).

Ainda, os valores padrões específicos para o herbicida metribuzin na água para consumo humano, devem respeitar os parâmetros impostos em cada país. Sendo eles, nos Estados Unidos  $175 \mu\text{g L}^{-1}$ , no Canadá  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  e na Nova Zelândia  $70 \mu\text{g L}^{-1}$  (ROQUETTI; TAKEDA; KUNO, 2010). Porém no Brasil, não há um número limite próprio para este herbicida especificamente, ou seja, o teor do herbicida metribuzin na água pode ser muito elevado (ROQUETTI; TAKEDA; KUNO, 2010).

### 3.3 Erva-Mate

*Ilex paraguariensis* A. St. – Hil. é o nome científico atribuído a popular erva-mate do sul do Brasil, que tem destaque de produção no Rio Grande do Sul, Paraná

e Santa Catarina, na Argentina e Paraguai. Ela é uma espécie arbórea valorizada principalmente pelo seu teor de cafeína, metilxantinas e teobromina (BUTIUK *et al.*, 2016). A Figura 2 apresenta o cultivo dessa erva, o qual pode ser desenvolvido de forma nativa ou plantada (SCHARDONG, 2018).

**Figura 2 - Cultivo da erva-mate**



**Fonte: Schardong (2018)**

Segundo o IBGE, no ano de 2019, com cerca de 880 mil toneladas, o Brasil era considerado o maior produtor do mundo de erva-mate, contra a Argentina que teve 837 mil toneladas produzidas no mesmo ano, dado levantado pelo Instituto Nacional do Mate. No Brasil, 96% do consumo da erva-mate é destinado ao chimarrão e os outros 4% a chás, entre outros, sendo que apenas 10% da produção total do país é destinada à exportação (PARANÁ, 2019).

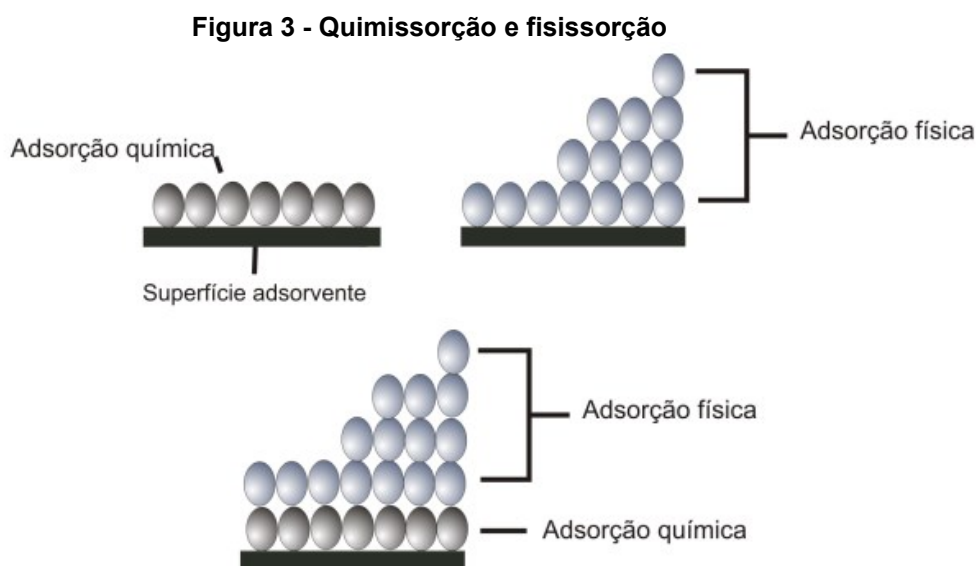
O processamento da planta *Ilex paraguariensis* A. St. – Hil. até a fase de consumo para o chimarrão passa por diversas etapas. Após o plantio, é realizada a colheita das folhas e ramos, então eles passam pela torra ou sapeco, são secas no fogo, picados, envelhecidos, cancheados e envasados para a comercialização (BUTIUK *et al.*, 2016). Usualmente, o consumo da erva no chimarrão é feito utilizando água quente para a infusão da erva, uma cuia e uma bomba metálica. E nessa fase, a erva é composta por cerca de 70% de folhas e 30% de ramos (HEINRICHS, R.; MALAVOLTA, E., 2001).

### 3.4 Adsorção

#### 3.4.1 Mecanismo de Adsorção

O processo de adsorção é composto por um adsorvente e um fluido que contém o adsorbato. Nesse processo de transferência de massa, o fluido entra em contato com o adsorvente, que geralmente é um sólido poroso, e a substância do fluido que tiver maior afinidade com o adsorvente, denominada adsorbato ou adsorbato, ficará retida na superfície externa do sólido, resultando na separação do adsorbato das demais substâncias do fluido. O adsorvente normalmente tem a característica porosa por necessitar de alta área superficial para que atinja maior eficiência (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Adsorção é considerada um processo de interação físico-químico entre o adsorvente e adsorbato (RAY; GUSAIN; KUMAR, 2020) que é classificado quanto a natureza das forças envolvidas: quimissorção ou fisissorção. Na Figura 3, observa-se a representação dos processos de adsorção química e física.



Fonte: Guimarães (2015)

A quimissorção, ou adsorção química, é caracterizada por possuir ligações químicas fortes, que resultam da troca ou partilha de elétrons (NASCIMENTO *et al.*, 2020), ainda, resulta na formação de um novo composto químico de superfície ou

complexo de adsorção (SILVA, 2005). Sendo assim, ela ocorre em monocamada com a superfície do adsorvente, como demonstrado na Figura 3.

Na fisissorção, ou adsorção física, as interações entre o adsorvente e o adsorbato são atribuídas as forças de *Van der Waals*, dessa forma as interações são caracterizadas por serem interações fracas (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Logo, as moléculas não recebem energia suficiente para quebrarem suas ligações, de forma a manterem sua identidade (SILVA, 2005).

Na Tabela 1 podem ser observadas algumas diferenças existentes entre os processos de quimissorção e fisissorção.

<b>Tabela 1 - Diferença entre fisissorção e quimissorção</b>	
<b>Fisissorção</b>	<b>Quimissorção</b>
Formação de multicamadas	Formação de monocamada
Velocidade nem sempre é rápida, pode ser lenta	Instantâneo
Ocorre em qualquer adsorbato	Seletivo e específico
Apenas abaixo da temperatura crítica	Pode ocorrer em temperaturas elevadas
Não ocorre transferência de elétrons	Ocorre transferência de elétrons
Forças de <i>Van der Waals</i>	Ligação covalente

**Fonte: Dall Agnol (2021)**

### 3.4.2 Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio de adsorção representa a capacidade que um dado adsorvente tem em relação ao soluto. Isso ocorre quando a concentração de adsorbato na superfície do adsorvente e a concentração na fase fluida permanecem constantes (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Logo, esse equilíbrio pode ser encontrado através de isotermas de adsorção, onde é possível calcular a real efetividade de um dado adsorvente a partir de dados experimentais. Três das isotermas mais utilizadas são a isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich (SILVA, 2005) e a isoterma Dubinin-Radushkevich (DR), com elas também é factível determinar o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A isoterma de Langmuir leva em consideração que a adsorção ocorrerá de forma homogênea em camada monomolecular (MORAIS, 2014), e cada sítio ativo tem capacidade de comportar apenas uma unidade adsortiva, sendo que há um número definido de sítios ativos disponíveis. Já a energia é distribuída de forma igualitária nos sítios, e após a adsorção das moléculas elas não interagem mais entre si (RAY; GUSAIN; KUMAR, 2020).

O modelo de Langmuir é expresso pela Equação 1, onde  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) representa a concentração de adsorbato no equilíbrio,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a capacidade de adsorção,  $q_{\text{máx}}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) a constante de interação adsorbato/adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

A partir de experimentos de adsorção, podem ser determinados os dados de concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) e de capacidade de adsorção ( $q_e$ ), e então a determinação dos demais parâmetros,  $K_L$  e  $q_{\text{máx}}$ , são realizados através de um gráfico plotado de  $q_e$  versus  $C_e$ , partindo da Equação 1. A capacidade de adsorção,  $q_e$ , é determinada em  $\text{mg g}^{-1}$  pela Equação 2, onde  $C_i$  representa a concentração inicial,  $C_f$  a concentração final, ambas em  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $V$  é o volume da solução em L e  $m$  é a massa do adsorvente presente no ensaio.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) * V}{m} \quad (2)$$

Ainda, para saber se a adsorção é favorável ou não, avalia-se o parâmetro adimensional de equilíbrio  $R_L$ , dado pela Equação 3. Se  $R_L$  estiver compreendido entre 0 e 1, a adsorção é favorável, para  $R_L$  igual a 1 a isoterma será linear e  $R_L$  igual a 0 será constante, o que representa que é irreversível. Caso o valor de  $R_L$  seja maior que 1, significa que a adsorção não é favorável (FERNANDES, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_{\text{máx}}} \quad (3)$$

A isoterma de Freundlich propõe que a adsorção ocorra de forma heterogênea com formação de multicamadas. Os sítios ativos não apresentam energia de forma igualitária, como no modelo anterior. Dessa maneira, essa isoterma pode ser aplicada para sistemas que não apresentam idealidade (SANTOS, 2021).

A Equação 4, representa o modelo de Freundlich de forma que  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de soluto adsorvido,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) a concentração de equilíbrio em solução,  $1/n$  a constante relacionada a heterogeneidade da superfície, e  $K_F$  ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} / \text{g}$ ) a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (SANTOS, 2021).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

É possível calcular os parâmetros não determinados experimentalmente a partir da Equação 4. Se  $n$  for compreendido entre 1 e 10, significa que a adsorção é favorável (OLIVEIRA; COELHO; MELO, 2018).

Já a aplicação da isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR) é em sua maioria com adsorventes sólidos, porém, os compostos orgânicos reagem melhor sendo gases (NASCIMENTO, 2020). No geral, o modelo é aplicado para superfícies heterogêneas (NASCIMENTO, 2020). Ainda, o modelo considera que a superfície do adsorvente esteja composta por equipotenciais superficiais, ou seja, o potencial elétrico é o mesmo em todos os pontos (FÁVERE, RIELLA, ROSA, 2010).

Aplica-se a Equação 5, após a realização dos ensaios laboratoriais, sendo esta por ajuste de gráficos de  $q_e$  versus  $C_e$  na forma não linear. Novamente,  $q_e$  representa a capacidade de adsorção no equilíbrio em  $\text{mg g}^{-1}$ , e  $q_m$  a capacidade máxima para a formação da monocamada de adsorção, em  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $k$  a constante associada a energia de adsorção, em  $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ , e  $\varepsilon$  potencial de Polanyi em  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

$$q_e = q_m \exp(-k\varepsilon^2) \quad (5)$$

Para a determinação do potencial de Polanyi,  $\varepsilon$ , há a Equação 6, a qual apresenta dependência com a constante dos gases ideais,  $R$ , em  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , temperatura,  $T$  em  $\text{K}$ , e com a concentração de equilíbrio na fase líquida,  $C_e$ , em  $\text{mol L}^{-1}$ .

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (6)$$

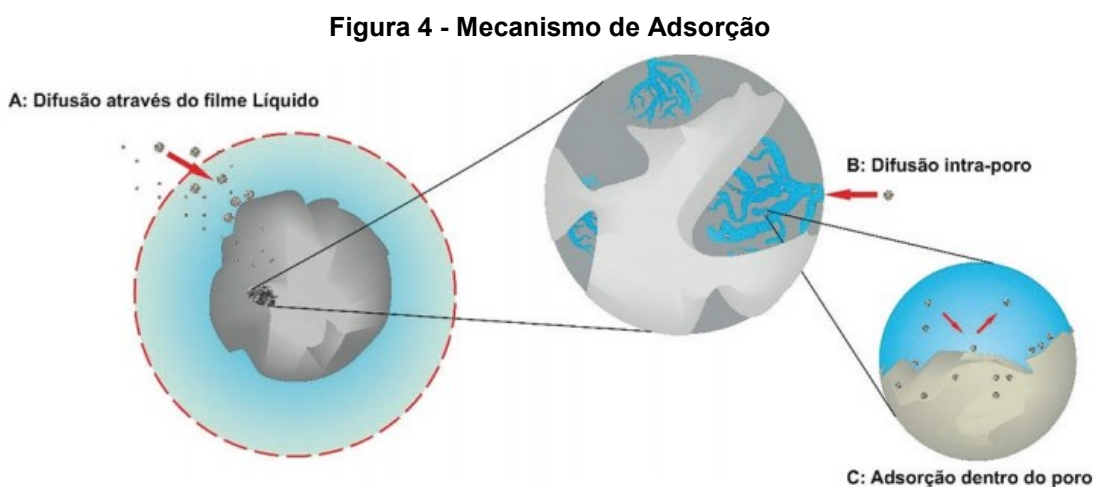
Após a determinação da constante relacionada à energia de adsorção, ela é aplicada a Equação 7, resultando na energia livre do processo de adsorção,  $E_C$  em  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Logo, essa variável indicará se o processo é físico ou químico. Para fisissorção,  $E_C$  será menor que  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  e sendo maior que  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o processo é caracterizado como quimissorção (FÁVERE, RIELLA, ROSA, 2010).

$$E_C = \frac{1}{\sqrt{2k}} \quad (7)$$

Para garantir o melhor modelo, é necessário avaliar o valor do coeficiente de determinação,  $R^2$ , para cada um dos casos, quanto mais próximo de 1, melhor o modelo se ajustou aos dados experimentais.

### 3.4.3 Cinética de Adsorção

Cinética de adsorção corresponde a taxa de remoção do adsorbato da fase fluida em relação ao tempo, ou seja, representa a velocidade com que ocorre a transferência de massa do composto que é almejado ser removido da fase fluida para o interior do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Ainda, o processo pode ser dividido nas três etapas principais apresentadas pela Figura 4.



Fonte: Nascimento *et al.* (2020)



A – Difusão através do filme líquido: as moléculas do adsorbato migram para a superfície do adsorvente;

B – Difusão intra-poro: difusão das moléculas do adsorbato presentes da superfície do adsorvente para o interior do poro;

C – Adsorção dentro do poro: moléculas do adsorbato são adsorvidas nos sítios ativos do adsorvente.

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são os principais modelos utilizados para estudar a velocidade de adsorção (RAY; GUSAIN; KUMAR, 2020). O primeiro modelo, parte da equação de Lagergren (Equação 8), proposto em 1898 que é direcionado para sistemas sólido-líquido.

O modelo de pseudo-segunda ordem, determinado por Ho em 1995, assume que a etapa limitante é a adsorção química, quimissorção, assim como a capacidade de adsorção depende de onde estão localizados os sítios ativos no adsorvente (RAY; GUSAIN; KUMAR, 2020), como descrito na Equação 9.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (9)$$

O  $q_t$  e o  $q_e$  representam, respectivamente, as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no tempo  $t$  e no equilíbrio (mg / g). Já  $k_1$  e  $k_2$ , representam as constantes da taxa de adsorção de, respectivamente, pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Ainda, as constantes de taxa de adsorção podem ser encontradas através de gráficos de  $q_t$  versus  $t$ .

#### 3.4.4 Adsorventes

Adsorvente é um material que geralmente é sólido e poroso, sendo seu objetivo reter na superfície externa o composto da mistura a sofrer o processo de adsorção que tiver maior afinidade (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Para ser um bom adsorvente, ele deve ter em suas características grande área superficial, o que implica na alta porosidade do material, preferencialmente (SANTOS, 2021).

Além da alta área superficial, fatores como o pH do meio, temperatura e natureza do solvente também influenciam no processo de adsorção (COONEY, 1999). As cargas devem ser opostas entre o adsorvente e o adsorvato havendo assim atração entre ambos, o que fortalece a interação eletrostática (TOLEDO *et al.*, 2005).

A temperatura está ligada à energia cinética do processo de adsorção de forma que a aumentando ou a reduzindo, afetar a difusão intra-partícula e impactará na capacidade de adsorção de tal adsorvente. Com o aumento de temperatura, a estrutura porosa do adsorvente pode ser obstruída, o que possibilita a entrada de moléculas maiores do adsorvato no interior do adsorvente (NASCIMENTO, 2020).

Dentre os diversos adsorventes existentes, o carvão ativado é o que tem maior empregabilidade no tratamento da água (MANGUEIRA, 2014), e está entre os quatro adsorventes mais aplicados comercialmente, sendo eles: carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada (MOREIRA, 2010). Os adsorventes de características carbonáceas têm maior capacidade de adsorção de pesticidas do meio aquoso (KODALI *et al.*, 2021).

O carvão ativado foi um dos primeiros adsorventes descobertos e, atualmente, é o adsorvente mais utilizado para remoção de substâncias que estão em um determinado fluido através da adsorção. Isso porque ele apresenta superfície altamente porosa. Já o hidrocarvão, foi descoberto recentemente, obtido a partir de resíduos úmidos ricos em carbono, sendo esse o seu ponto de vantagem.

Ainda, o hidrocarvão tem se mostrado um adsorvente eficiente, como quando obtido a partir da beterraba sacarina, na remoção ou diminuição da mobilidade de pesticidas organofosforados de solos contaminados (ISAKOVSKI *et al.*, 2020). Também, pode ser citado o alto potencial do hidrocarvão sintetizado através da ponta de cigarro para a adsorção de corantes, poluentes orgânicos, em soluções aquosas (LIMA *et al.*, 2018).

#### 3.4.5 Hidrocarvão

Hidrocarvão é o nome que o adsorvente proveniente de matéria-prima orgânica úmida recebe, sendo ele um sólido rico em carbono. Seu processo de síntese ocorre através da técnica de carbonização hidrotérmica (CHT), que tem como característica operar em temperaturas moderadas. Além do sólido, a CHT resulta em

bio-óleo (AZZAZ *et al.*, 2020) e gás composto principalmente por CO<sub>2</sub> (MARTINEZ *et al.*, 2021).

Sendo que a matéria-prima tem vasta possibilidade de origem, considera-se que é um adsorvente renovável de características não constantes, pois as características do hidrocarvão produzido dependem principalmente das propriedades de suas matéria-prima (CAO *et al.*, 2013). Os fatores que têm maior influência sobre a degradação da matriz sólida são a estrutura polimérica, quantidade de carbono e minerais da matéria-prima (AZZAZ *et al.*, 2020).

Ainda, a técnica conta com um reator de carbonização hidrotermal. Dessa maneira, não se faz necessário a retirada da água da matéria-prima, pois a técnica precisa que a biomassa seja úmida, ou seja, se ela tiver baixo teor de umidade, deve ser adicionado água ao seu corpo (MARTINEZ *et al.*, 2021). O processo é fechado e ocorre de forma anóxica, sendo seu meio de reação a água (AZZAZ *et al.*, 2020).

Durante a reação que ocorre no reator autoclave, após ser selado e isolado, por se tratar de uma reação exotérmica, a umidade/água presente na matéria-prima transforma-se em vapor de água aumentando o nível de carbonização. Também, as moléculas de água passam por um processo de ionização causando a formação de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> (AZZAZ *et al.*, 2020).

A Tabela 2 apresenta a capacidade máxima de adsorção de hidrocarvões sintetizados a partir de diferentes matérias-primas. Observa-se que os hidrocarvões ativados tem capacidade máxima de adsorção superior que os demais.

**Tabela 2 - Resultados encontrados na literatura para síntese de hidrocarvões**

Matéria-prima	Condições de síntese	Adsorvato	Capacidade máxima de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Lodo de esgoto	Diluição em água destilada 1/9, 180°C por 3h	Violeta de genciana	41	Wei <i>et al.</i> (2018)
Resíduo de alga	30 g + 15 mL de água destilada, 200°C por 10h	Verde malaquita	89	Zhang, Zhang, Huang (2017)
Casca de café	30 g + 250 mL de água deionizada, 180°C por 6h + ativação por KOH	Azul de metileno	418,78	Tran <i>et al.</i> (2020)
Pontas de cigarro	5 g + 37 mL de água, 190°C 48h + ativação por NaOH	Azul de metileno	635,21	Lima <i>et a.</i> , (2018)
Lodo de esgoto	Diluição em água 1/3, 210°C por 4h + ativação por oxidação de Fenton	Amônio em meio aquoso	30,77	Belete <i>et al.</i> (2020)
Bambu	20 g + 80 mL de água deionizada, 200°C por 24h + ativação por NaOH	Azul de metileno	657,89	Qian <i>et al.</i> (2018)

Fonte: Autoria própria (2022)

### 3.5 Adsorção de Poluentes em Hidrocarvão

Lima *et al.* (2018), estudou sobre a síntese de hidrocarvão a partir de pontas de cigarro para a remoção do poluente orgânico corante azul de metileno. O experimento contou com quatro tipos de hidrocarvão sintetizados em 190°C (463 K): dois deles variando os tempos de residência, 48 h e 72 h, e os outros dois ativando os hidrocarvões obtidos anteriormente com 48 h e 72 h, através de hidróxido de sódio (NaOH). Apenas o hidrocarvão de 72 h ativado teve como característica possuir superfície ácida, enquanto os demais, superfície básica. Também, a correlação ao modelo de Langmuir se ajustou melhor, de forma que foi admitido que para todos os tipos de hidrocarvões produzidos, a adsorção ocorreu predominantemente por quimissorção. As capacidades máximas de adsorção dos hidrocarvões sintetizados partindo de pontas de cigarro, tiveram maior representatividade para o hidrocarvão de 48 h ativado, 635,21 mg g<sup>-1</sup>, e menor para o hidrocarvão de 48 h não ativado, 303,28 mg g<sup>-1</sup>. Devido pH alto, excesso de íons OH<sup>-</sup> fizeram com que o potencial negativo superficial aumentasse, aumentando a capacidade de adsorção.

Para a adsorção do corante azul de metileno, Tran *et al.* (2020), realizou um estudo com base no hidrocarvão oriundo do resíduo da casca de café. Os resultados obtidos para o hidrocarvão demonstraram que hidrocarvão ativado com hidróxido de potássio, KOH, é mais eficiente que o não ativado, tendo maior área superficial. Ainda, a adsorção nesse caso também ocorreu em monocamada, ou seja, por quimissorção. De acordo com o estudo, a isoterma que teve melhor ajuste foi a isoterma de Langmuir, e com seu auxílio obteve-se a capacidade máxima de adsorção de 418,78 mg g<sup>-1</sup>.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Determinação do teor de umidade e tratamento preliminar da biomassa

Após o consumo do chimarrão, a erva-mate de marca não especificada, sem açúcar e sem adição de chás, foi armazenada em congelador por cerca de um mês até a sua utilização. O resíduo foi exposto a temperatura ambiente, 24 h antes a sua utilização, para a determinação de teor de umidade e secagem do mesmo.

O procedimento para determinação do teor de umidade foi realizado em triplicata, seguindo a norma padrão CEN/TS 14774-1:2004. Nas cápsulas de porcelana previamente calcinadas, foi adicionado 1g de amostra para procedimento em forno mufla (Zezimag, Brasil) a 105°C por 2 h, ou então, até massa constante.

A Equação 10 expressa o cálculo utilizado para determinação do teor de umidade (U), em que:  $m_1$  representa a massa do cadinho vazio (g),  $m_2$  da amostra úmida (g) e  $m_3$  cadinho mais amostra pós mufla.

$$U(\%) = \frac{m_2 - (m_3 - m_1)}{m_2} * 100 \quad (10)$$

Todo o resíduo de erva-mate coletado foi seco em estufa com circulação de ar (ACB Labor) em 105°C até atingir massa constante. Em sequência, foi triturado em liquidificador e os pedaços maiores foram retirados de forma manual, como mostram as Figuras 5 e 6, após a secagem e após a retirada dos pedaços maiores, respectivamente.

**Figura 5 - Erva-mate após a secagem**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

**Figura 6 - Erva-mate após trituração e retirada de pedaços maiores**



Fonte: Autoria própria (2021)

#### **4.2 Síntese do Hidrocarvão pela Técnica de Carbonização Hidrotérmica (CHT)**

A síntese do hidrocarvão foi realizada utilizando o reator autoclave de aço inoxidável com volume de 100 mL, nas temperaturas de 180 °C, 190 °C e 200 °C (conforme mostrado nas Figuras 1 e 2 do Apêndice A). Seguindo a metodologia adaptada de Tran *et al.* (2020), foram utilizados 8,4 g do resíduo de EM previamente preparados, dispersos em 70 mL de água destilada. Ainda, a solução foi homogeneizada sob agitação leve com bastão de vidro e, então, foi inserida no autoclave.

Na sequência, o autoclave foi selado e levado a estufa (Lucadema) conforme Figura 7, para aquecimento. A reação ocorreu durante o tempo de residência de 6 h, que iniciou a contagem apenas após as temperaturas desejadas serem atingidas.

**Figura 7 - Aquecimento do reator autoclave**

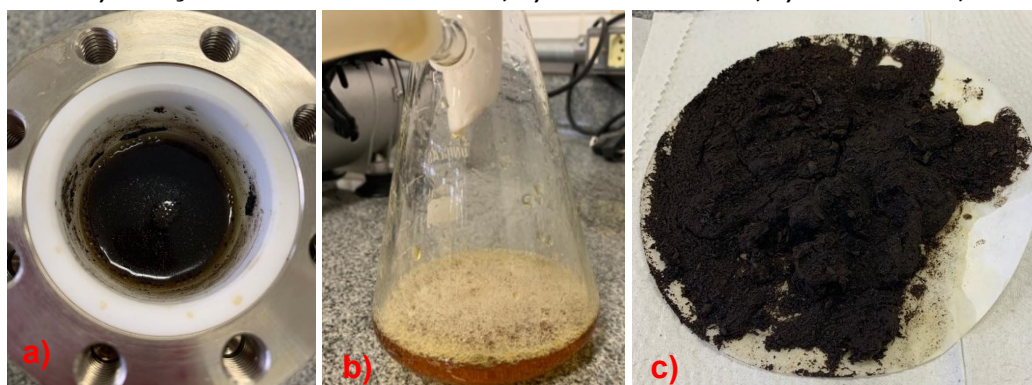


Fonte: Autoria própria (2021)

Após o tempo de residência determinado, o reator foi resfriado a temperatura ambiente e teve o isolamento removido, liberando o gás produzido. Logo, a solução retirada da autoclave passou por um processo de filtração a vácuo para a separação da parte líquida da parte sólida.

As Figuras 8 a, b e c representam, respectivamente, a solução antes da filtração, a parte líquida e o hidrocarvão em 180°C após a filtração ainda úmido. Na Figura 9 são mostradas as imagens para a temperatura de 190°C e, na Figura 10, são mostradas as imagens para a solução de hidrocarvão+bio-óleo em 200°C.

**Figura 8 - a) Solução hidrocarvão+Bio-óleo; b) Bio-óleo filtrado; c) Hidrocarvão, em 180°C**



Fonte: Autoria própria (2021)

**Figura 9 - a) Solução hidrocarvão+Bio-óleo; b) Bio-óleo filtrado; c) Hidrocarvão, em 190°C**



Fonte: Autoria própria (2021)

**Figura 10 - Solução hidrocarvão + Bio-óleo em 200°C**



Fonte: Autoria própria (2021)

Nesta etapa, o volume e o pH da fase líquida foram medidos. A parte sólida obtida, ou seja, o hidrocarvão lavado com água destilada passou por processo de secagem na estufa por um período de aproximadamente 12 h a 105 °C, e, após atingir a temperatura ambiente em dessecador, foi anotado sua massa.

Para cada temperatura de ensaio, o procedimento foi repetido até que a quantidade obtida fosse suficiente para a realização dos demais ensaios. Ainda, o hidrocarvão foi peneirado em peneiras de diferentes aberturas 16, 32, 42, 48, 60, 150 mesh e base, e em milímetros: 1,19, 0,50, 0,355, 0,30, 0,25, 0,106 mm para determinação de sua granulometria.

O rendimento sólido foi determinado pela Equação 11, em que SY (*Solid Yield*) representa a porcentagem de rendimento sólido,  $m_{HC}$  a massa do hidrocarvão e  $m_{EM}$  a massa do resíduo de erva-mate, ambos em g (NOGUEIRA, 2020).

$$SY(\%) = \frac{m_{HC}}{m_{EM}} * 100 \quad (11)$$

### 4.3 Caracterização do Hidrocarvão

Com o processo de microscopia eletrônica de varredura (MEV), é determinado a morfologia do adsorvente, com base na caracterização através de feixe de elétrons (NASCIMENTO *et al.*, 2020). As amostras dos hidrocarvões sintetizados foram previamente secas a 70°C em estufa, e analisadas pela técnica MEV para as imagens ampliadas a 200x e 400x. Essa análise ocorreu na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *Campus* Pato Branco.

Ainda, foram determinados os grupos funcionais do hidrocarvão utilizando a técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), objetivando relacionar com a capacidade de adsorção. A análise foi realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *Campus* Campo Mourão, com pastilha de KBr padrão espectroscópico. As amostras foram previamente secas a 70 °C até massa constante e maceradas reduzindo seu tamanho de partícula.



#### 4.4 Curva de calibração do herbicida Metribuzin

A realização da curva de calibração do Metribuzin objetiva obter uma equação que permita quantificar o herbicida em função da resposta em absorbância. Segundo Dall Agnol (2021), o comprimento de onda identificado para a leitura deste herbicida é de 292 nm, a qual foi utilizada na construção da curva de calibração por padrão externo para as concentrações de 1 a 30 mg L<sup>-1</sup>.

Inicialmente, preparou-se a solução estoque do herbicida com concentração de 1 g L<sup>-1</sup>, diluindo 2,08 mL de Sencor Tide 480 g L<sup>-1</sup> em um balão volumétrico de 1 L, e o pH foi ajustado para 3,0. A partir dessa solução estoque, foram preparadas soluções com as concentrações de 2, 5, 8, 10, 15, 20, 25 e 30 mg L<sup>-1</sup> em balões volumétricos de 50 mL. Logo, as leituras de absorbância foram realizadas no espectrofotômetro UV-Vis 800 XI FEMTO, e então construído o gráfico de concentração *versus* absorbância.

#### 4.5 Teste de granulometria

Objetivando caracterizar os hidrocarvões sintetizados, realizou-se um teste de granulometria. Com os hidrocarvões já separados em tamanho de partícula, realizou-se o ensaio de equilíbrio de adsorção com o 25 mg de hidrocarvão sintetizado em 180°C em concentrações variando entre 10 e 800 mg L<sup>-1</sup> de solução de herbicida.

No primeiro ensaio, o hidrocarvão utilizado era o de tamanho de partícula menor, 42 mesh, e no segundo ensaio, o tamanho de partícula era maior, com 150 mesh. Foram escolhidos esses dois tamanhos de partículas para o teste devido a maior quantidade de adsorvente em comparação aos demais.

#### 4.6 Lavagem do hidrocarvão sintetizado

Para a redução de liberação de cor do hidrocarvão durante os ensaios de equilíbrio e cinética, os hidrocarvões passaram por um processo de lavagem com água destilada. O procedimento ocorreu em reator de vidro de 1L fechado, como mostra a Figura 13, com um agitador magnético operando em baixa velocidade

visando que as partículas não fossem quebradas, durante 12 h aproximadamente. A lavagem ocorreu para os três tipos de adsorventes sintetizados com diluição 1/10.

**Figura 11 - Processo de lavagem do hidrocarvão**



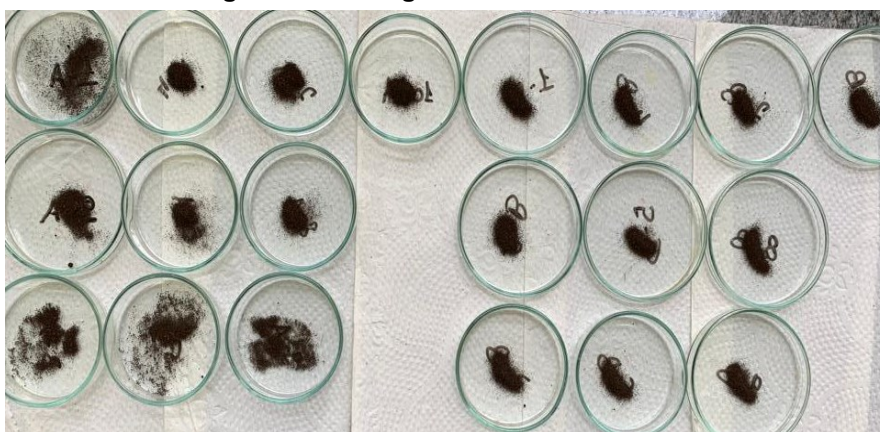
**Fonte: Autoria própria (2021)**

Após lavagem, os adsorventes novamente foram filtrados a vácuo e secos em estufa com circulação de ar a 105°C por 12h aproximadamente.

#### **4.7 Processos Experimentais de Equilíbrio e Cinéticos**

Baseando-se na metodologia adaptada de Lima *et al.* (2018), os ensaios de adsorção foram realizados com 25 mg de hidrocarvão (Figura 11) e 50 mL de solução de herbicida Sencor Tide 480, com as concentrações variadas (Figura 12). Além disso, o processo foi realizado em Erlenmeyers de 250 mL, em temperatura ambiente e pH da solução em 3,0 (BEHLOUL *et al.*, 2017). Posteriormente, as amostras foram centrifugadas e lidas as absorbâncias pelo espectrofotômetro UV-Vis 800 XI FEMTO, possibilitando a determinação de sua concentração após o processo de adsorção.

**Figura 12 - 25 mg de hidrocarvão 180°C**



Fonte: Autoria própria (2021)

**Figura 13 - Soluções do herbicida Metribuzin em diferentes concentrações**



Fonte: Autoria própria (2021)

Nos hidrocarvões sintetizados em 180 e 190°C, os ensaios foram realizados em duplicata, porém para o hidrocarvão sintetizado em 200°C o ensaio foi realizado apenas uma vez devido à falta de material. Para a realização dos ensaios de equilíbrio de adsorção, as soluções de Metribuzin foram preparadas nas concentrações de 10, 30, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1000 e 1500 mg L<sup>-1</sup>, de acordo com Lima *et al.* (2018), adaptado.

Na sequência, foram destinadas à incubadora *shaker* (SHAKER INCUBATING 4600) para agitação constante a 120 rpm por 24 h em temperatura ambiente (25°C). Logo, as amostras com o hidrocarvão em 180°C foram centrifugadas (Centrífuga LOGEN MTD III PLUS) por 10 min a 3500 rpm, e as amostras com hidrocarvão em 190 e 200°C foram centrifugadas por 15 min a 3500 rpm, objetivando a separação do sobrenadante.

Por meio do equipamento espectrofotômetro UV-Vis 800 XI FEMTO, a absorbância do líquido foi determinada e, dessa maneira as concentrações finais de cada uma das amostras também. Ressalta-se que a curva de calibração impõe a faixa

de operação, com a absorvância máxima de 1,356, ou seja, quando extrapolado esse valor as leituras eram refeitas com uma nova diluição. Tendo conhecimento dos valores das concentrações finais, foram aplicados, pelo *software* Matlab®, os modelos teóricos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

Os procedimentos para os ensaios cinéticos seguiram de forma que os tempos para coleta da amostra foram de 10, 30, 60, 120, 180, 240, 360, 540, 720, 1140 e 1440 min na incubadora *shaker*, com a solução de herbicida concentrada em 250 mg L<sup>-1</sup>, pH 3,0 e 25 mg de hidrocarvão. Em seguida, foram centrifugadas seguindo as especificações realizadas nos ensaios de equilíbrio, e destinadas ao espectrofotômetro UV-Vis realizando as diluições quando ultrapassado o limite determinado pela curva de calibração.

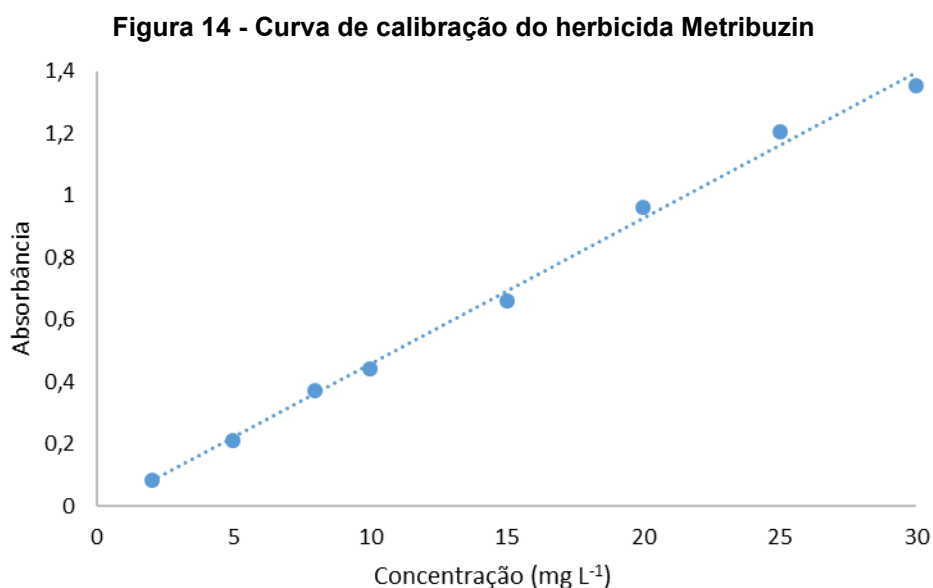
A aplicação dos métodos citados ocorre após a determinação da capacidade de adsorção do herbicida. Também, a Equação 12 é utilizada para o cálculo do percentual de remoção do herbicida da solução, levando em conta apenas as concentrações iniciais e finais.

$$\%Remoção = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (12)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Curva de calibração do efluente

Seguindo a metodologia apresentada, a partir das leituras de absorbância realizadas pelo Espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda 292 nm, para o herbicida Metribuzin, foi construída a curva de calibração apresentada na Figura 14.



Fonte: Autoria própria (2021)

Com base na curva de calibração obtida de absorbância *versus* concentração, foi encontrada a equação da reta e os demais parâmetros de cálculo apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3 - Parâmetros obtidos a partir da curva de calibração do herbicida Metribuzin**

Medida	Resposta
Equação da reta	$y = 0,0471 x - 0,0145$
Coefficiente de determinação ( $R^2$ )	0,9960

Fonte: Autoria própria (2021)

### 5.2 Teor de umidade da erva-mate

Na Tabela 4 são apresentados os dados resultantes do procedimento de determinação do teor de umidade do resíduo de erva-mate após o seu descongelamento.

**Tabela 4 - Umidade erva-mate**

Amostra	Umidade (%)	Umidade média (%)	Desvio médio
1	57,32%		
2	54,52%	56,03%	1,01%
3	56,25%		

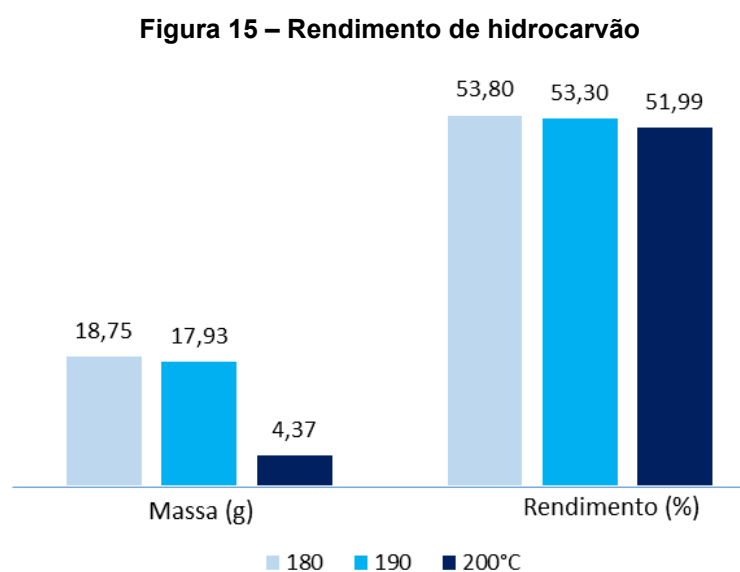
**Fonte: Aatoria própria (2021)**

Nota-se que a umidade determinada para a amostra é de 56,03%. Segundo Azzaz *et al.* (2020), a técnica CHT é ideal para operar em condições de alta umidade, maiores que 60%. E, no estudo realizado por Cao *et al.* (2013), utilizou-se o teor de umidade de sua biomassa, polpa de beterraba lascada, na faixa de 40 a 70%.

Para realizar a padronização da amostra em relação ao tamanho de partícula, a biomassa utilizada foi seca até que atingisse massa constante em estufa de circulação de ar, então removidos os pedaços maiores de forma manual e destinada ao uso no processo de síntese do hidrocarvão.

### 5.3 Síntese do Hidrocarvão

O procedimento de síntese do hidrocarvão, foi realizado para as temperaturas de 180, 190 e 200°C. Na Figura 15, é possível observar o rendimento de hidrocarvão, ressaltando-se que o processo de síntese para as temperaturas de 180 e 190°C foram repetidos por 4 vezes para atingir o resultado demonstrado.



**Fonte: Aatoria própria (2021)**

A massa do hidrocarvão sintetizado em 200°C foi inferior ao dos demais. Isso ocorreu devido o reator autoclave ter operado em sua temperatura limite (200°C), o que ocasionou a danificação da *oring*, anel de vedação, do equipamento, impossibilitando a operação do mesmo sob esta condição, conforme mostrado na Figura 16.

**Figura 16 - Reator autoclave danificado**



Fonte: Autoria própria (2021)

Os resultados obtidos a cada procedimento de síntese realizado são observados na Tabela 5. Ainda, observa-se que o pH da solução tem como característica ser ácido, em torno de 4,0. Em estudo feito por Lima *et al.* (2020), com hidrocarvão sintetizado a partir de resíduo têxtil, o pH apresentou valor de 3,35, porém, com os ensaios realizados para o pH 3,0, a capacidade de adsorção foi mais baixa se comparada aos testes com pH 10,0, o qual o autor liga à desprotonação de grupos carboxílicos.

**Tabela 5 - Dados de síntese do hidrocarvão em 180, 190 e 200°C**

Antes da síntese		Após a síntese			
Erva-mate (g)	Água destilada (mL)	Volume líquido (mL)	pH	Massa HC (g)	Rendimento (%)
<b>180°C</b>					
8,402	70	81	4,00	4,490	53,44%
9,606	80	---	4,10	5,275	54,91%
8,411	70	75	4,00	4,468	53,12%
8,407	70	72	3,86	4,515	53,70%
				<b>18,749</b>	<b>53,80%</b>
<b>190 °C</b>					
8,425	70	68	4,10	4,462	52,96%
8,409	70	62	4,07	4,540	53,99%
8,402	70	69	4,17	4,395	52,31%
8,401	70	62	4,10	4,533	53,96%
				<b>17,930</b>	<b>53,30%</b>
<b>200 °C</b>					
8,404	70	55	4,16	4,369	51,99%

Fonte: Autoria própria (2021)

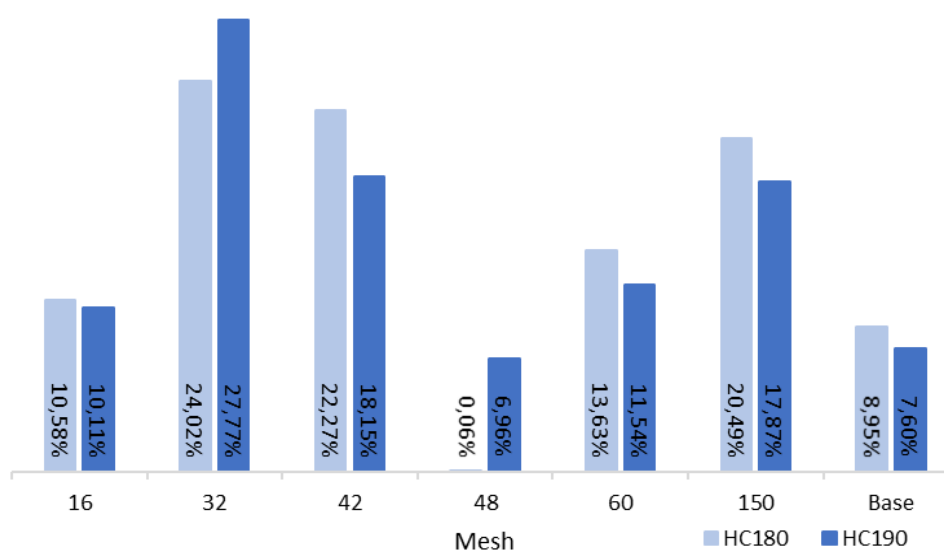
O rendimento dos hidrocarbões sintetizados diminuíram conforme aumento de temperatura para os intervalos de temperatura de síntese de 180 e 200°C, com cerca de 53% e 51,99%, respectivamente. Também, o volume do líquido, o bio-óleo, foi reduzido aumentando a quantidade de gás liberado, indicando que os voláteis mais leves como hidrogênio e oxigênio não voltaram a condensar. Azzaz *et al.* (2020) afirma que essa relação depende das propriedades da matéria-prima utilizada, dos teores de carbono e minerais e sua estrutura polimérica, estando ligados a maneira que ocorrerá a decomposição térmica do hidrocarbão.

Segundo Lima *et al.* (2020), a redução no rendimento está diretamente ligado à perda de oxigênio e hidrogênio. No estudo realizado com casca de coco, processo de síntese em 200°C por 4h, o rendimento foi de 67,50% (NAKASON *et al.*, 2018). Para o hidrocarbão sintetizado a partir de resíduo de indústria de cana-de-açúcar por 13 h a 190°C, o rendimento foi de 17,60% (PETROVIC *et al.*, 2016).

#### 5.4 Teste de Granulometria

Para padronização do tamanho de partícula do hidrocarbão, os hidrocarbões sintetizados em 180°C e 190°C, foram submetidos ao teste de granulometria. Os tamanhos de partícula avaliados são apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Granulometria dos hidrocarbões sintetizados a 180 e 190°C



Fonte: Autoria própria (2021)

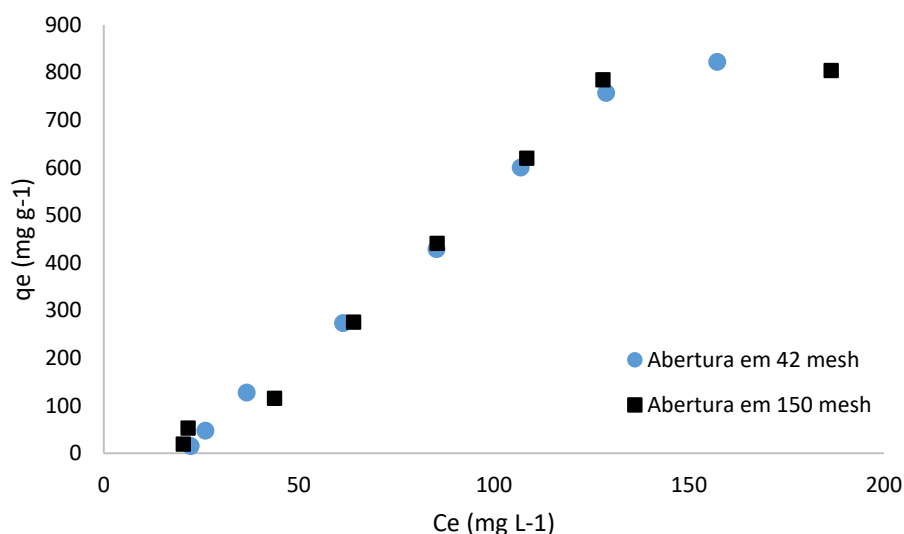


Em ambas as temperaturas, o comportamento do rendimento das amostras referentes aos tamanhos de partícula avaliados, são semelhantes, sendo que na peneira de 48 mesh foi o ponto em que a menor quantidade de hidrocarvão ficou retida. Para decisão de qual seria a melhor granulometria utilizada, os testes de equilíbrio de adsorção foram realizados com as amostras que ficaram sobre as peneiras de 42 e 150 mesh.

#### 5.4.1 Influência do tamanho de partícula na adsorção

A Figura 18 representa o gráfico de concentração no equilíbrio *versus* a capacidade de adsorção no equilíbrio, dados esses resultantes do teste preliminar feito para o hidrocarvão sintetizado em 180°C com os diferentes tamanhos de partícula.

**Figura 18 – Influência da granulometria na adsorção com hidrocarvão em 180°C**

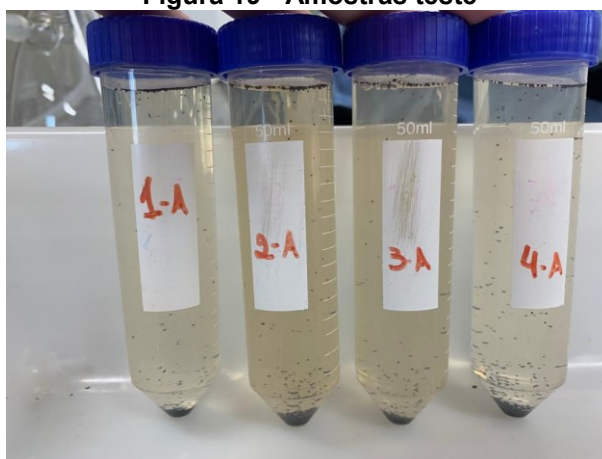


**Fonte: Autoria própria (2021)**

Com base na Figura 18, nota-se que o comportamento do ensaio ocorreu de forma semelhante para ambos os tamanhos de partícula avaliados. Logo, o tamanho utilizado para os ensaios de equilíbrio e cinética foi o de 150 mesh, o que proporcionou maior quantidade de hidrocarvão para os ensaios, após o hidrocarvão ser macerado para a redução de granulometria e então, novo peneiramento.

Esse primeiro ensaio também serviu como forma de identificar que havia liberação de cor do hidrocarvão para a solução após a adsorção, o que poderia vir a interferir nos resultados de absorvância. É possível observar a coloração acentuada na Figura 19, após o período de agitação e de centrifugação.

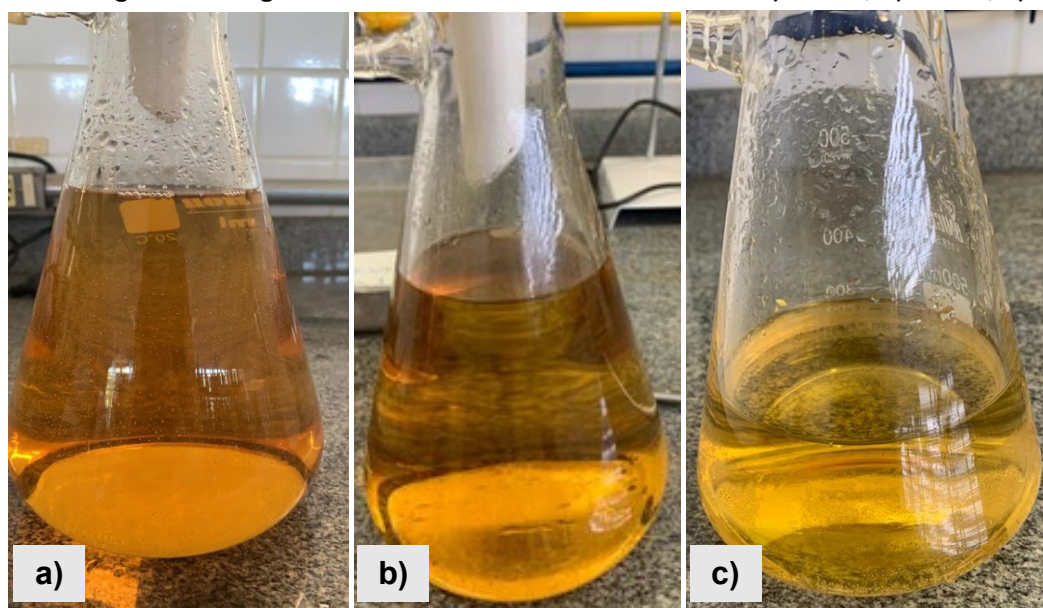
**Figura 19 - Amostras teste**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

Dessa maneira, houve a necessidade da realização de lavagem do hidrocarvão em água destilada, resultando em uma massa total para os experimentos de 8,518 g, 8,996 g e 2,541 g para os hidrocarbões sintetizados em 180, 190 e 200°C, respectivamente. A coloração da água de lavagem resultante pode ser observada nas Figuras 20 a, b e c.

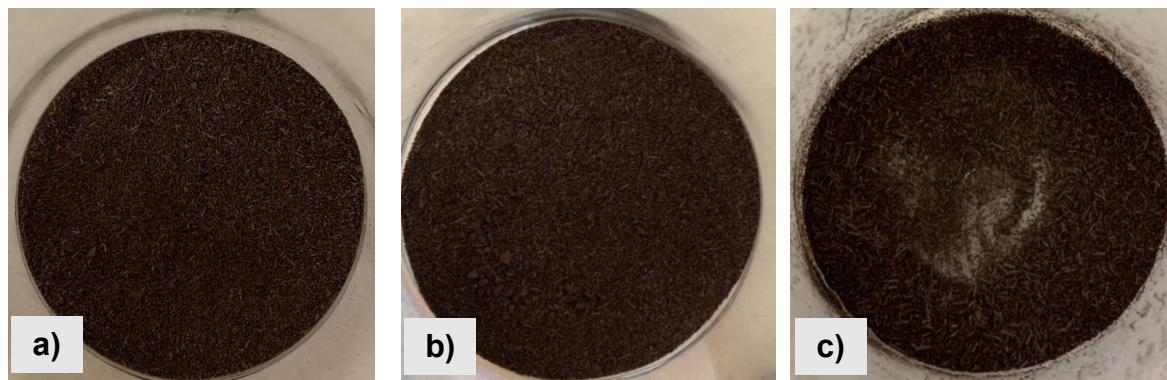
**Figura 20 - Água de lavagem dos hidrocarbões sintetizados em a) 180°C; b) 190°C; c) 200°C**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

As Figuras 21 a, b e c, apresentam os hidrocarvões sintetizados, lavados e secos em estufa, finalmente prontos para a aplicação necessária.

**Figura 21 - Hidrocarvões em a) 180°C; b) 190°C; c) 200°C**



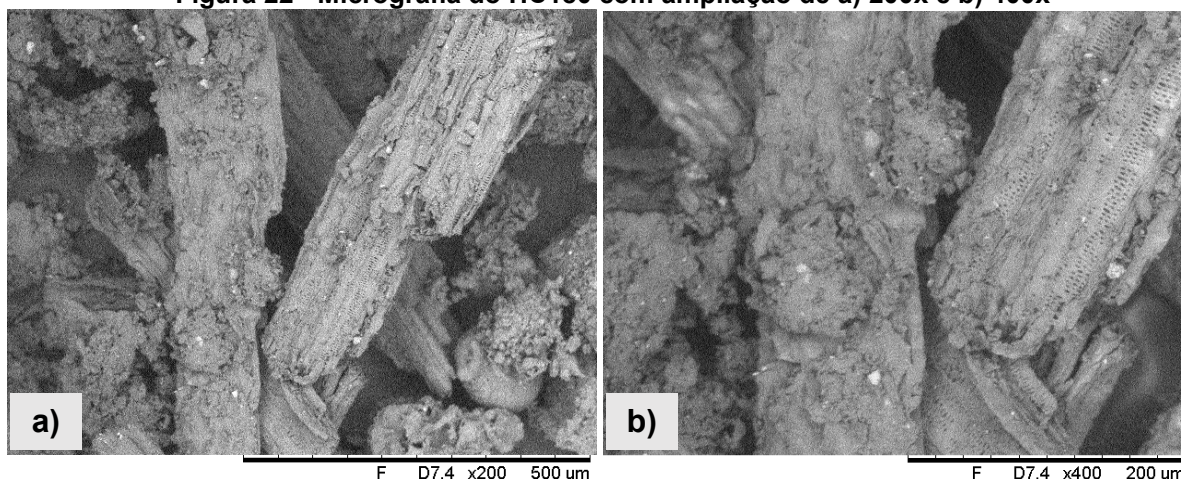
Fonte: Autoria própria (2021)

## 5.5 Caracterização do Hidrocarvão

### 5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam as análises de MEV para os hidrocarvões sintetizados respectivamente em 180, 190 e 200°C, com ampliações de 200x e 400x.

**Figura 22 - Micrografia do HC180 com ampliação de a) 200x e b) 400x**



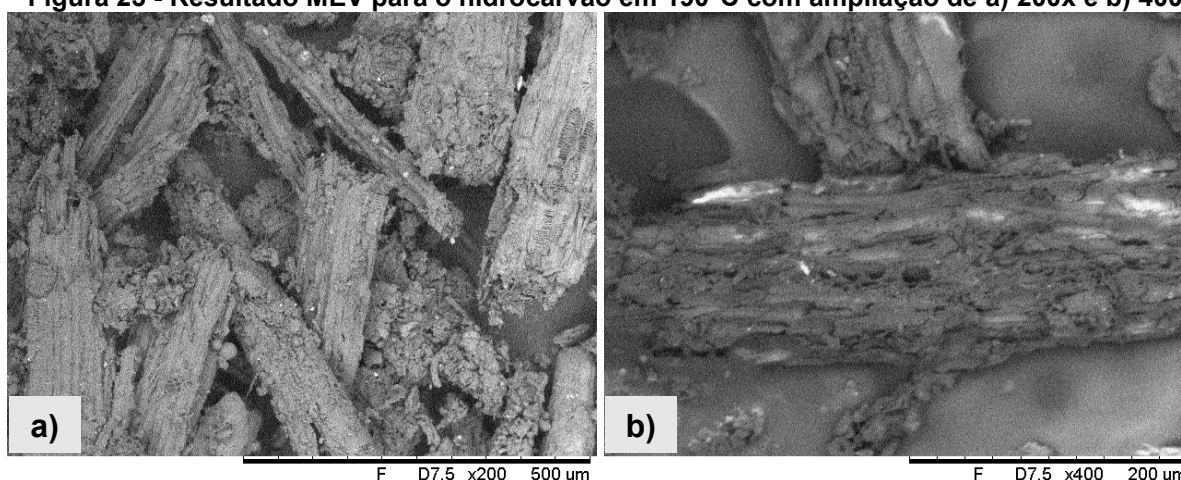
Fonte: Autoria própria (2021)

Com as imagens da Figura 22, é possível observar que o hidrocarvão não é homogêneo, apresentando alguns pedaços maiores, de formatos irregulares. Uma

possível resposta para esses pedaços maiores são os ramos que foram trituradas e ficaram com a mesma granulometria que o resto da matéria-prima, porém com característica física diferente.

Ainda, é possível visualizar os poros presentes na Figura 22 b, onde a ampliação é de 400x. A identificação de uma estrutura porosa é importante e agrega mais valor ao adsorvente obtido uma vez que quanto mais poroso for, maior será sua área superficial, o que é um importante fator para a determinação de eficiência do adsorvente.

**Figura 23 - Resultado MEV para o hidrocarvão em 190°C com ampliação de a) 200x e b) 400x**



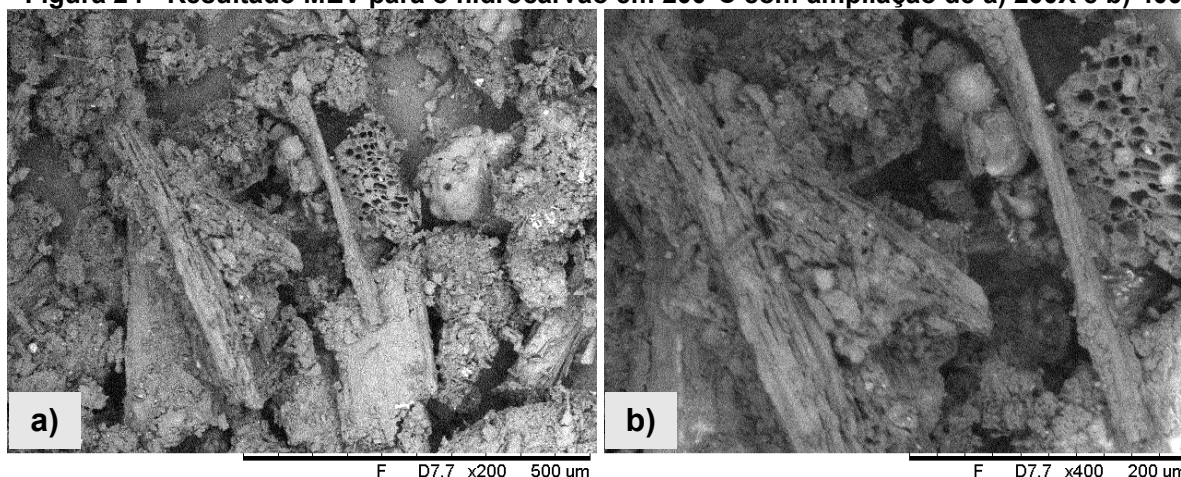
**Fonte: Autoria própria (2021)**

Com o hidrocarvão em 190°C, observa-se a irregularidade nas partículas do adsorvente, com pedaços maiores aparentando serem oriundos dos ramos presentes na erva-mate. Quando observado a Figura 23 a, nota-se que os poros contidos nos pedaços maiores seguem um padrão de tamanho e forma.

Na Figura 24 b, os poros que estão em resolução maior, 400x, apresentam irregularidade em formato e tamanho, característica de uma superfície heterogênea. Os poros apresentados são, aparentemente, maiores que os apresentados pelo adsorvente de 180°C.

As morfologias apresentadas pelos hidrocarvões sintetizados em 180 e 190°C são muito semelhantes em comparação com o hidrocarvão sintetizado em 200°C, conforme Figura 24.

**Figura 24 - Resultado MEV para o hidrocarvão em 200°C com ampliação de a) 200X e b) 400X**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

A Figura 24 mostra que para o hidrocarvão sintetizado em 200°C, não há presença dominante de ramos provindos da matéria-prima, mesmo triturados igualmente como nas demais sínteses. Ainda, se comparado aos demais adsorventes sintetizados, com a ampliação de 200x é possível observar maior número de poros homogêneos na superfície.

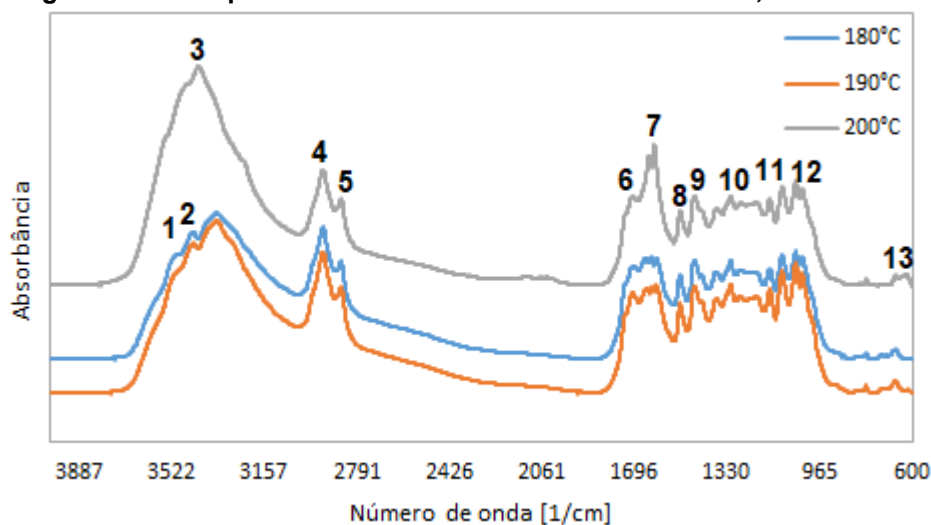
Observa-se o efeito da temperatura com as morfologias apresentadas. Nota-se que a degradação no hidrocarvão sintetizado em 200°C ocorreu de forma mais intensa, possuindo estrutura com poros maiores quando comparada às temperaturas de síntese de 180°C e 190°C.

Em ambos os hidrocarvões há a presença de microesferas, sendo no hidrocarvão de 190°C o que possui a menor quantidade de microesferas. Estas, surgiram devido ao processo de síntese ter sido realizado em temperaturas baixas e controladas (LIMA *et al.*, 2020).

### 5.5.2 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com base nos dados coletados pela análise FTIR, plotou-se o gráfico de absorvância *versus* número de onda para os três tipos de adsorventes sintetizados no trabalho (Figura 25).

Figura 25 - FTIR para os hidrocarbões sintetizados em 180, 190 e 200°C



Fonte: Autoria própria (2021)

Com base nos picos observados na Figura 25, a Tabela 6 foi construída apresentando o grupo funcional característico para cada comprimento de onda de influência detectado para ambos os adsorventes sintetizados.

Tabela 6 - Picos de onda e seus respectivos grupos funcionais

Picos	Comprimento de onda	Grupo Funcional	Referência
1	3530 cm <sup>-1</sup>	Grupo hidroxila (O-H)	Azzaz <i>et al.</i> (2020)
2	3440 cm <sup>-1</sup>	Grupo hidroxila (O-H)	Azzaz <i>et al.</i> (2020)
3	3350 cm <sup>-1</sup>	Grupo hidroxila (O-H)	Lima <i>et al.</i> (2020)
4	2930 cm <sup>-1</sup>	Alongamento C-H	Dall Agnol (2021)
5	2860 cm <sup>-1</sup>	Alongamento C-H	Dall Agnol (2021)
6	1720 cm <sup>-1</sup>	Grupo carbonila (C=O)	Silverstein (2019)
7	1680-1600 cm <sup>-1</sup>	Vibrações C=C	Fagnani (2018)
8	1520 cm <sup>-1</sup>	Bandas de amidas (I e II)	Fagundes (2019)
9	1450 cm <sup>-1</sup>	Grupo CH <sub>3</sub> Deformação C-H	Dall Agnol (2021)
10	1320 cm <sup>-1</sup>	Grupo carboxílicos (C-O C-C)	Azzaz <i>et al.</i> (2020)
11	1160 cm <sup>-1</sup>	C-O-C	Lima <i>et al.</i> (2020)
12	1120-1020 cm <sup>-1</sup>	O-H estiramento antissimétrico	Fagnani (2018)
13	680 cm <sup>-1</sup>	Vibração aromática C-H	Fagnani (2018)

Autoria própria (2022)

Os picos 1 e 2 são apresentados de forma acentuada para os hidrocarbões sintetizados em 180°C e 190°C se comparado ao hidrocarbão de 200°C que apresenta de forma muito leve. Esses picos estão representando o estiramento do grupo hidroxila, O-H, que em 200°C ocorreu de forma mais branda.

O estiramento do grupo hidroxila permanece para o pico 3, com o comprimento de onda  $3350\text{ cm}^{-1}$ , porém com maior intensidade já que o pico é acentuado para ambos os 3 hidrocarbões sintetizados. Nos picos 4 e 5,  $2930$  e  $2860\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, indicam o alongamento das ligações C-H, onde o aumento de temperatura não indica mudança de intensidade.

O grupo carbonila aponta no pico 6, com o comprimento de onda  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se que para o pico 7 com o aumento de temperatura em  $200^\circ\text{C}$ , há maior intensidade de vibrações de C=C, sendo que para as temperaturas de  $180^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$  não é notado a presença de um pico forte.

Em  $1520$  a  $1160\text{ cm}^{-1}$ , pico 8 ao 11, respectivamente, não se observa diferença de intensidade, comportamento entre os grupos funcionais dos hidrocarbões sintetizados. As bandas de amidas, grupo de  $\text{CH}_3$ , grupos carboxílicos (C-O C-C) e ligações C-O-C, são característicos desses picos.

O pico 12, no comprimento de onda de  $1120$  até  $1020\text{ cm}^{-1}$ , é resultante do estiramento de O-H antissimétrico, o qual ocorre de forma mais intensa em  $190^\circ\text{C}$ , sugerindo que nas demais temperaturas ocorreu alguma ruptura na estrutura. O último pico observado, 13, representa a vibração aromática C-H ocorrendo por maior período em  $200^\circ\text{C}$ .

Observa-se que durante o processo onde há a redução do pico 9, ocorre a reação de desidratação, a qual é característica da técnica de carbonização hidrotérmica e principal reação para sucesso da síntese (LIMA *et al.*, 2020). Os grupos funcionais detectados nos adsorventes, apresentam forte teor de carbono, o que vem de encontro com a técnica utilizada assim como com a matéria-prima que tem como característica ter altos teores de carbono.

## 5.6 Equilíbrio de Adsorção

### 5.6.1 Hidrocarbão sintetizado em $180^\circ\text{C}$

A Tabela 7 apresenta os valores de concentração no equilíbrio ( $C_e$ ), da capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) e da porcentagem de remoção do herbicida.

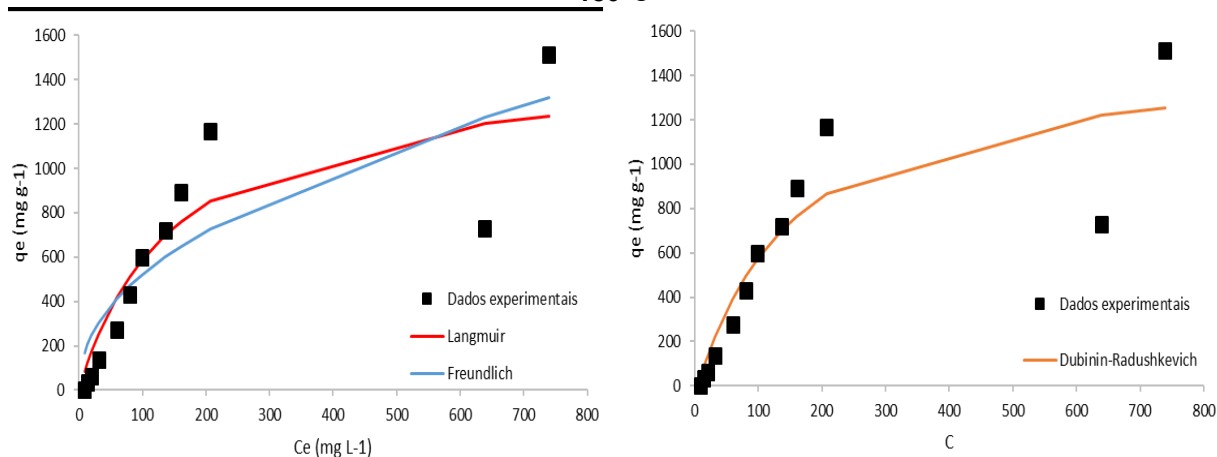
Tabela 7 - Equilíbrio de Adsorção para hidrocarvão sintetizado em 180°C

Amostra	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	Remoção
1	10	9,002	1,991 ± 0,044	9,98%
2	30	13,556	33,220 ± 0,019	54,81%
3	50	19,957	60,583 ± 0,870	60,08%
4	100	31,465	137,634 ± 1,681	68,54%
5	200	59,607	274,823 ± 4,633	70,20%
6	300	80,042	429,602 ± 0,130	73,32%
7	400	98,726	598,964 ± 1,673	75,32%
8	500	136,199	719,505 ± 33,614	72,76%
9	600	160,616	893,329 ± 16,683	73,23%
10	800	207,112	1169,489 ± 4,847	74,11%
11	1000	638,853	728,217 ± 8,167	36,11%
12	1500	739,172	1512,586 ± 3,007	50,72%

Fonte: Autoria própria (2022)

Com base nos dados coletados pelo ensaio de equilíbrio, e pelos cálculos efetuados, possibilitou-se o ajuste dos dados de capacidade de adsorção e concentração no equilíbrio para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (DR). Os gráficos de ajustes para o hidrocarvão sintetizado em 180°C são observados na Figura 26.

Figura 26 – Ajuste dos modelos de Equilíbrio de Adsorção para o hidrocarvão sintetizado em 180°C



Fonte: Autoria própria (2022)

Baseando-se na Figura 26, as curvas obtidas para ambas as isotermas são côncavas para baixo, sendo assim são características de adsorção favorável para o herbicida Metribuzin (NASCIMENTO, 2020). Esse tipo de adsorção é caracterizado pela afinidade entre o adsorvente e adsorvato, que tende a aumentar até que os sítios



ativos sejam ocupados de tal forma a ficarem saturados, momento em que a curva atinge seu platô.

Logo, a Tabela 8 foi construída com os valores dos parâmetros determinados durante os ajustes no *software* Matlab® R2022a, assim como os respectivos coeficientes de determinação,  $R^2$ .

<b>Tabela 8 - Constantes de Equilíbrio de Adsorção para o hidrocarvão sintetizado em 180°C</b>					
	<b>Langmuir</b>	<b>Freundlich</b>		<b>DR</b>	
$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	1495	$K_F$ (mg <sup>1-(1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	61,01	$k$ (mol <sup>2</sup> KJ <sup>-2</sup> )	0,025
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,006	$n$	2,150	$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	1409
$R_L$	0,094	$R^2$	0,724	$E_c$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	4,453
$R^2$	0,811			$R^2$	0,822

Fonte: Autoria própria (2022)

Pela análise de coeficiente de determinação, observa-se que a isoterma que obteve melhor ajuste foi de DR, com  $R^2$  de 0,8221, seguido de Langmuir, com  $R^2$  de 0,8107 e Freundlich, com 0,7245. No estudo realizado por Lima *et al.* (2018), a isoterma de Langmuir apresentou o melhor ajuste para os ensaios com o hidrocarvão sem ativação, e DR para os ensaios com o hidrocarvão ativado, sendo o coeficiente de determinação mínimo de 0,98.

A isoterma de DR indica que o processo de adsorção é físico, pois a energia liberada por um mol no processo de transição do adsorvato para o adsorvente é baixa, 4,45 kJ mol<sup>-1</sup>, menor que 8 kJ mol<sup>-1</sup> (FÁVERE, RIELLA, ROSA, 2010). A baixa energia livre de adsorção representa que a fisissorção é dominante justamente por esse tipo de processo ser característico de forças de *Van der Waals*.

O fator de separação  $R_L$  em Langmuir, apresentou valor de 0,09, ou seja, é compreendido entre 0 e 1, o que é mais um indicativo de adsorção favorável. E indo de encontro com Langmuir, o valor de  $n$  de Freundlich compreendido entre 1 e 10, também é característico de uma adsorção favorável.

A capacidade máxima de adsorção obtida pela isoterma DR apresenta valor próximo da obtida por Langmuir, 1409 e 1495 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Dessa maneira, observa-se que a capacidade máxima de adsorção de Metribuzin com o hidrocarvão sintetizado em 180°C é de 1452 mg g<sup>-1</sup>, a média dos modelos.

Wei *et al* (2018), estudou a remoção de poluente orgânico violeta de genciana com o hidrocarvão sintetizado em 180°C a partir de lodo de esgoto, e com o ensaio de equilíbrio de adsorção obteve a capacidade máxima de adsorção de 41 mg g<sup>-1</sup>. Já

Dall Agnol (2021), obteve a capacidade máxima de adsorção de 87,05 mg g<sup>-1</sup> para a adsorção de Metribuzin com o carvão comercial como adsorvente.

### 5.6.2 Hidrocarvão sintetizado em 190°C

Todos os dados obtidos a partir dos ensaios de equilíbrio de adsorção com o adsorvente sintetizados em 190°C são apresentados na Tabela 9.

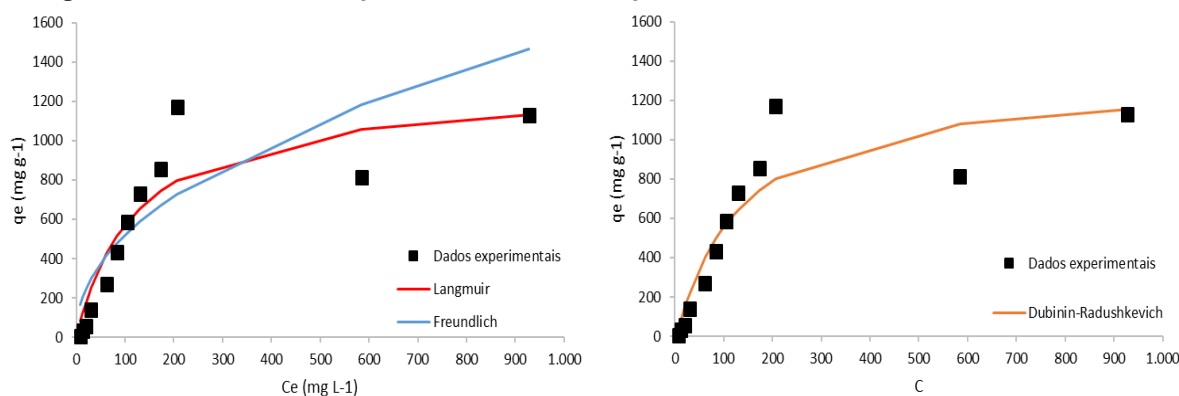
**Tabela 9 - Dados de Equilíbrio de Adsorção para hidrocarvão sintetizado em 190°C**

Amostra	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Remoção
1	10	8,471	3,028 ± 0,249	15,29%
2	30	13,365	32,605 ± 1,576	55,45%
3	50	20,679	57,953 ± 1,761	58,64%
4	100	30,828	138,629 ± 0,815	69,17%
5	200	62,208	271,780 ± 0,641	68,90%
6	300	83,546	430,328 ± 0,856	72,15%
7	400	105,308	585,885 ± 8,129	73,67%
8	500	130,573	730,133 ± 2,052	73,89%
9	600	173,779	854,169 ± 9,796	71,04%
10	800	207,112	1171,670 ± 11,313	74,11%
11	1000	584,395	814,962 ± 6,392	41,56%
12	1500	927,813	1129,152 ± 97,763	38,15%

Fonte: Autoria própria (2022)

Após a amostra 10, observa-se que a porcentagem de remoção do herbicida cai rapidamente de 74% para 41%, e permanece diminuindo, porém, de forma mais branda, apesar do q<sub>e</sub> aumentar na amostra 12. Os ajustes das isotermas de adsorção são observados na Figura 27.

**Figura 27 - Gráficos de Equilíbrio de Adsorção para o hidrocarvão sintetizado em 190°C**



Fonte: Autoria própria (2022)

A partir da concentração de equilíbrio de aproximadamente 200 mg L<sup>-1</sup>, observa-se pelos gráficos da Figura 27, que há tendência da formação de um platô, onde a curva que antes era praticamente linear tende a estabilizar mesmo com a concentração sendo variada. Esse comportamento representa que o processo de adsorção é favorável.

Com base nos ajustes realizados pela Figura 27, obtiveram-se os dados dos parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e DR, apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10 - Constantes de Equilíbrio de Adsorção para o hidrocarvão sintetizado em 190°C**

Langmuir		Freundlich		DR	
$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	1283	$K_F$ (mg <sup>1-(1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	61,01	$k$ (mol <sup>2</sup> KJ <sup>-2</sup> )	0,023
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,008	$n$	2,150	$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	1248
$R_L$	0,089	$R^2$	0,724	$E_C$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	4,669
$R^2$	0,854			$R^2$	0,849

Fonte: Autoria própria (2022)

Com o adsorvente sendo o hidrocarvão sintetizado em 190°C, a isoterma de Langmuir foi a que apresentou melhor ajuste aos dados, com um coeficiente de determinação igual a 0,854, muito próximo de 0,849 da isoterma de DR. E, novamente, Freundlich afastou-se das demais isotermas com seu coeficiente de determinação sendo 0,724.

Ainda, o parâmetro  $R_L$  em Langmuir e  $n$  em Freundlich, indicam ambos que o processo de adsorção é favorável, com valores de 0,0893 e 2,15, respectivamente. Para o modelo de DR, a baixa energia livre segue indicando que a adsorção ocorre de forma física.

Para a capacidade de adsorção máxima, considera-se que o valor obtido seja de 1265,5 mg g<sup>-1</sup>, sendo esta a média entre as capacidades máximas obtidas pelas isotermas de coeficientes de determinação muito próximos, DR e Langmuir.

No estudo realizado por Lima *et al* (2018), a adsorção com o hidrocarvão sintetizado a partir de pontas de cigarro em 190°C para remoção de azul de metileno, obteve a capacidade máxima de adsorção de 583,58 mg g<sup>-1</sup> para a isoterma de melhor ajuste, sendo ela a isoterma DR. E o processo ocorreu de forma química, pois a energia livre de adsorção é superior a 8 kJ mol<sup>-1</sup>.

### 5.6.3 Hidrocarvão sintetizado em 200°C

O ensaio de equilíbrio de adsorção com o hidrocarvão sintetizado em 200°C, ocorreu uma única vez devido a insuficiência de material para a realização de mais ensaios. Estes resultados são apresentados na Tabela 11.

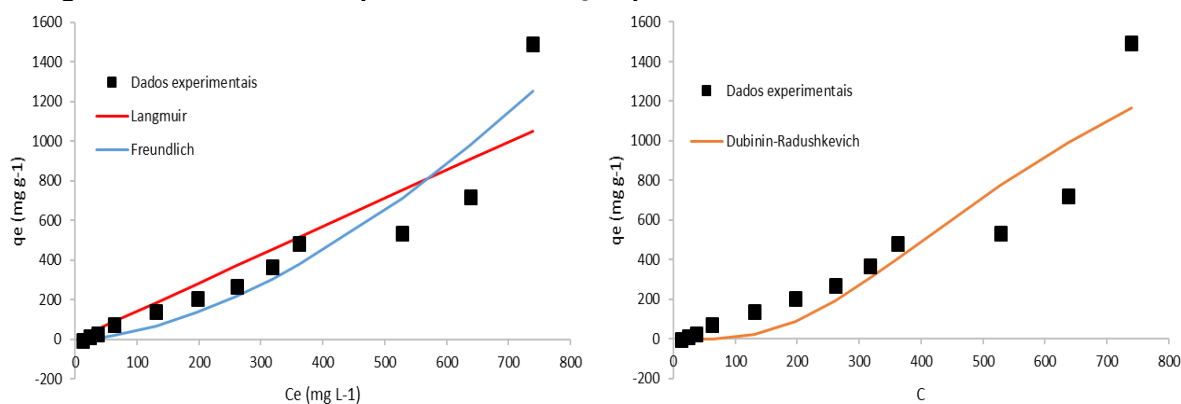
**Tabela 11 - Dados de Equilíbrio de Adsorção para hidrocarvão sintetizado em 200°C**

Amostra	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	Remoção
1	10	12,113	0	0%
2	30	23,981	11,575	20,06%
3	50	36,996	25,700	26,01%
4	100	62,834	73,741	37,17%
5	200	130,626	139,305	34,69%
6	300	197,346	204,490	34,22%
7	400	261,253	268,890	34,69%
8	500	317,994	366,948	36,40%
9	600	361,306	483,187	39,78%
10	800	528,025	535,383	34,00%
11	1000	637,898	721,318	36,21%
12	1500	739,172	1491,820	50,72%

Fonte: Autoria própria (2022)

Os resultados experimentais indicarem uma tendência de crescimento para a capacidade de adsorção em todas as amostras testadas, assim como para a porcentagem de remoção. Logo, pela Figura 28 são apresentados os gráficos de ajustes construídos pelo *software* Matlab®.

**Figura 28 - Gráficos de Equilíbrio de Adsorção para o hidrocarvão sintetizado em 200°C**



Fonte: Autoria própria (2022)

Contrariando a curva obtida para os hidrocarbões sintetizados em 180 e 190°C, para o hidrocarbão de 200°C, nota-se que as curvas apresentadas com concavidade para cima indicam a adsorção desfavorável para as isotermas de Freundlich e DR (NASCIMENTO, 2020).

**Tabela 12 - Constantes de Equilíbrio de Adsorção para o hidrocarbão sintetizado em 200°C**

	Langmuir	Freundlich		DR	
$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	903700	$K_F$ (mg <sup>1-(1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	0,019	$k$ (mol <sup>2</sup> KJ <sup>-2</sup> )	0,166
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,000001578	$n$	0,594	$q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	2523
$R_L$	0,412	$R^2$	0,907	$E_c$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	1,736
$R^2$	0,847			$R^2$	0,857

Fonte: Aatoria própria (2022)

A Tabela 12, que apresenta as constantes das isotermas ajustadas, nos diz que pela primeira vez a isoterma de Freundlich teve o melhor ajuste, com o coeficiente de determinação de 0,907. A constante de Freundlich  $n$  em 0,594, segue afirmando a teoria levantada com base na Figura 28 de uma adsorção desfavorável. Porém, Langmuir nos diz que a adsorção é favorável.

Uma adsorção desfavorável representa que a afinidade entre os sítios ativos do adsorvente e o adsorvato, no caso o herbicida, é baixa. Dessa maneira, mesmo havendo sítios ativos disponíveis para ligações, poucas moléculas de adsorvato ficam retidas na superfície do hidrocarbão.

Em DR, a baixa energia livre, calculada com o parâmetro  $k$ , reafirma que o processo de adsorção é predominantemente físico. Ainda, as capacidades máximas de adsorção obtidas por DR e Langmuir são de 2523 e 903700 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Dessa forma, observa-se que apesar do coeficiente de determinação ser 0,847, a isoterma de Langmuir não representa o ensaio realizado pois a capacidade máxima obtida não condiz com os resultados obtidos.

Para Zhang, Zhang e Huang (2017), em seu ensaio com hidrocarbão sintetizado a partir de resíduos de algas nocivas em 200°C para remoção de verde malaquita, um corante orgânico, as isotermas de melhor ajuste foram Langmuir e Freundlich. Nesse estudo, foi comprovada adsorção como favorável e capacidade máxima de adsorção de 89,05 mg g<sup>-1</sup>.

A temperatura de síntese tem influência direta na capacidade máxima de adsorção. Nota-se que a capacidade máxima é de 1495 mg g<sup>-1</sup> para o hidrocarbão sintetizado em 180°C e para o hidrocarbão sintetizado em 190°C é 1283 mg g<sup>-1</sup>. Isso ocorre devido a temperatura alterar a energia cinética de adsorção, aumentando com

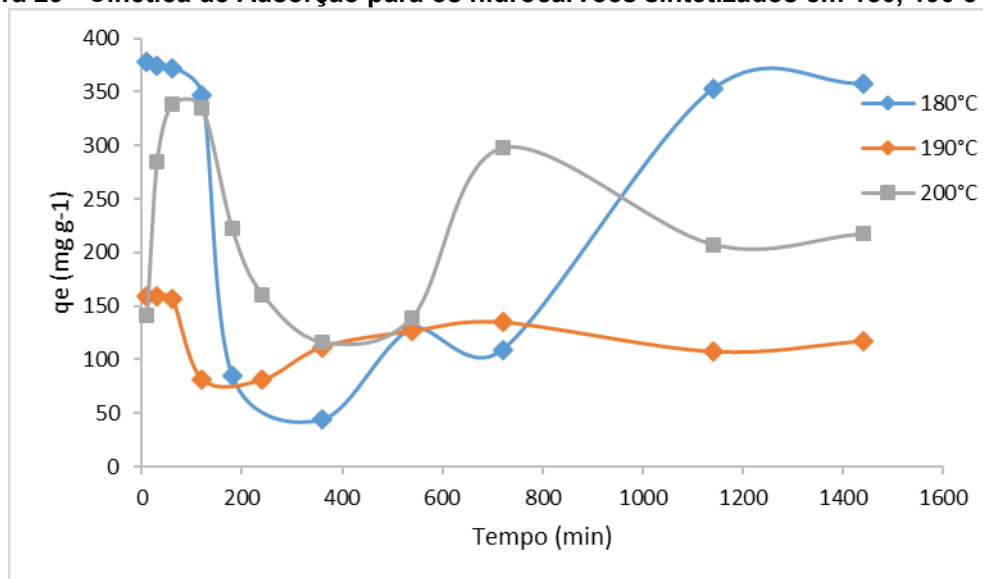
o aumento de temperatura, afetando o potencial químico do adsorbato (NASCIMENTO, 2020)

Observa-se que o hidrocarvão sintetizado em 200°C não segue a teoria apresentada em que aumentando a temperatura aumenta a cinética, sendo que a energia é reduzida de 4,6 para 1,7 kJ mol<sup>-1</sup>. Esses dados são indicativos de que os resultados obtidos para esse hidrocarvão não são representativos.

## 5.7 Cinética de Adsorção

Após os ensaios de cinética de adsorção, com os dados de concentração obtidos utilizando as leituras de absorbância realizadas com os diferentes tempos de coleta, a Figura 29 esboça os resultados alcançados para os três diferentes tipos de hidrocarvão sintetizados.

**Figura 29 - Cinética de Adsorção para os hidrocarvões sintetizados em 180, 190 e 200°C**



Fonte: Autoria própria (2022)

Para o hidrocarvão de 180°C, a adsorção ocorreu nos primeiros 50 min com capacidade de adsorção no equilíbrio praticamente constante, em torno de 350 mg g<sup>-1</sup>. Logo, caindo rapidamente a capacidade de adsorção para uma capacidade mínima em 400 min de aproximadamente 50 mg g<sup>-1</sup>, e então aumentando novamente a capacidade de adsorção com maiores tempos. Esse comportamento é característico de um processo de adsorção rápida, seguida de dessorção e tornando a adsorver.

Já com o hidrocarvão de 190°C, nota-se que não houve grande variação de capacidade de adsorção durante todo o tempo de experimento, sendo o máximo 160 mg g<sup>-1</sup> e o mínimo 80 mg g<sup>-1</sup>. Porém, como para o hidrocarvão de 180°C, nos primeiros 50 min foi onde a adsorção ocorreu de forma mais significativa, sendo rápida, logo na sequência, mais rápido que no caso anterior, ocorreu a dessorção e então adsorção novamente.

Ainda analisando a curva de 190°C, observa-se que há uma oscilação durante todo o tempo, onde começa com a adsorção voltando para a dessorção, e o processo se repete até o final dos 1440 min. O hidrocarvão de 200°C, segue o mesmo comportamento que os demais adsorventes sintetizados, onde tem como característica a rápida adsorção, seguida de dessorção e então novamente a adsorção.

Logo, para a aplicação de modelos de cinética de adsorção deve-se realizar novamente os ensaios de cinética, porém com intervalos de tempo menores, até 50 min.

## 6 CONCLUSÃO

Com os hidrocarvões sintetizados a partir do resíduo de erva-mate em 180, 190 e 200°C pela técnica de carbonização hidrotérmica, possibilitou-se a adsorção de soluções compostas pelo pesticida Metribuzin. A comparação entre os resultados dos ensaios laboratoriais, possibilita a identificação do hidrocarvão sintetizado de maior eficiência.

Durante o processo de síntese, o rendimento obtido foi de aproximadamente 53% nas temperaturas de 180, 190 e 200°C. Essa porcentagem está diretamente ligada ao teor de umidade da matéria-prima utilizada ter sido reduzido a zero, a granulometria das partículas, as moderadas temperaturas de síntese e a composição da matéria-prima.

Os modelos de Langmuir e DR apresentaram coeficientes de determinação superiores a 0,8, ajustando-se aos dados experimentais para os hidrocarvões de 180 e 190°C. Em ambos os adsorventes, observou-se que o tipo de adsorção dominante no processo é a física, fisissorção, a qual não ocorre transferência de elétrons e considerada mais fraca que comparada a química, energia livre menor que 8 kJ/mol. Ainda, a adsorção é caracterizada por ser favorável seguindo o parâmetro  $R_L$ .

Os tempos máximos de adsorção, em ambos os adsorventes, são menores que 60 min. E após o período de máxima adsorção, ocorreu o processo de dessorção e então novamente a adsorção.

A capacidade máxima de adsorção é observada no hidrocarvão sintetizado em 180°C, 1452 mg g<sup>-1</sup>. Porém, o hidrocarvão em 190°C, atinge valor de 1200 mg g<sup>-1</sup> para a capacidade máxima, sendo também um valor favorável. Os adsorventes de 180 e 190°C responderam de forma semelhante em relação aos grupos funcionais, sendo o carbono fortemente presente e os grupos hidroxilas foram os que apresentaram maiores picos, já o hidrocarvão em 200°C apresentou menor intensidade de estiramento do grupo hidroxila e maior intensidade para a desidratação.

Logo, o hidrocarvão sintetizado em 180°C é o que apresentou os melhores resultados, maior capacidade de adsorção, maior porcentagem de remoção, e poros menores, com o menor consumo energético entre os testados. Sugere-se que para próximos trabalhos seja avaliado a cinética de adsorção para tempos menores e a síntese em temperaturas inferiores.



## REFERÊNCIAS

ABUBAKAR, Y. *et al.* Pesticides, History, and Classification. *Ln: EDBUNA, C.; SAWICKA, B. Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control*. Amsterdam: Academic Press, 2020, 9. 29-42. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819304-4.00003-8>. Acesso em: 01 ago. 2021.

AKTAR, W.; SENGUPTA, D.; CHOWDHURY, A. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 2, mar. 2009.

AZZAZ, A. A. *et al.* Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 127, jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109882>. Acesso em: 12 ago. 2021.

BRASIL, Ministério da Saúde – Portaria MS n. ° 2.914/2011, Secretaria de Vigilância em Saúde, Editora do Ministério da Saúde, 2012. 34 p. Brasília – DF.

BUTIUUK, A. P. *et al.* Study of the chlorogenic acid content in yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.): Effect of plant fraction, processing step and harvesting season. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 3, n. 1, p. 27-33, mar. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2015.12.003>. Acesso em: 08 ago. 2021.

CAO, X. *et al.* Effects of Biomass Types and Carbonization Conditions on the Chemical Characteristics of Hydrochars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 9401-9411, out. 2013. Disponível em: <dx.doi.org/10.1021/jf402345k>. Acesso em: 09 jul. 2021.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: **CRC Press**, 1999.

CUNHA, Carlos Eduardo. **Ensilagem e Carbonização Hidrotermal como Pré-Tratamentos da Torta de Filtro da Indústria de Etano na Geração de Biogás**. 2016. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis) – Pós-graduação em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Goiânia, 2016. Disponível em: <http://ifg.edu.br/ppgtps?showall=&start=7>. Acesso em: 09 jul. 2021.

DALL AGNOL, Patrícia. **Avaliação da capacidade de remoção do herbicida metribuzin em meio aquoso por adsorção em casca de banana comparado a adsorção em carvão ativado comercial**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2021.

EMBRAPA. Alimentos para o mundo. 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/47327924/artigo---alimentos-para-o-mundo>. Acesso em: 07 jul. 2021.

FAGNANI, Helida Monique Cordasso. **Adsorção De Contaminantes Gasosos E Líquidos Em Hidrocarvão De Biomassa**. 2018. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2018. Disponível em: [http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/6176/1/Helida%20Monique%20Cordasso%20Fagnani%20\\_2018.pdf](http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/6176/1/Helida%20Monique%20Cordasso%20Fagnani%20_2018.pdf). Acesso em: 16 jun. 2022.

FAO. Pesticides indicators. 2018. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/EP/visualize>. Acesso em: 08 jul. 2021.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química nova**. Set 2010.

FERNANDES, Fabiana Lopes. **Carvão de Endocarpo de Coco da Baía Ativado Quimicamente com  $ZnCl_2$  e Fisicamente com Vapor D'Água: aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

GUIMARÃES, Veridiana Garcia. **Adsorção-Dessorção de Partículas Neutras em Sistemas com Superfícies Não-Idênticas**. 2015. Dissertação de Mestrado (Mestre em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.

HEINRICH, R.; MALAVOLTA, E. Composição mineral do produto comercial da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **Fitotecnica**. Out. 2001.

IBGE. Produção agrícola municipal. 2019. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas>. Acesso em: 08 jul. 2021.

IBGE. Produção da extração vegetal e da silvicultura. 2019. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pevs/quadros/brasil/2019>. Acesso em: 08 jul. 2021.

IBGE. Paraná | Pesquisa | Produção Agrícola - Lavoura Temporária. 2020. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/pesquisa/14/10193?tipo=ranking&indicador=10388>. Acesso em: 10 jun. 2022.

ISAKOVSKI, M. K. *et al.* Impact of hydrochar and biochar amendments on sorption and biodegradation of organophosphorus pesticides during transport through Danube alluvial sediment. **Journal of Environmental Management**, v. 274, ago. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111156>. Acesso em: 22 jul. 2021.

JACOMINI, Analú Egydio. **Bioacumulação do herbicida atrazina pelas espécies de bivalves límnicos *Anodontites trapesialis* e *Corbicula flumínea***. 2002. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002. Disponível em: 10.11606/D.59.2002.tde-15072003-104821. Acesso em: 10 ago. 2021.

KIM, K. H.; KABIR, E.; JAHAN, S. A. Exposure to pesticides and the associated human health effects. **Science of The Total Environment**, v. 575, p. 525-535, jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009>. Acesso em: 12 jul. 2021.

KITOUS, O. *et al.* Modeling of the adsorption of metribuzin pesticide onto electro-activated granular carbon. **Taylor & Francis**, v. 54, nov. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.977961>. Acesso em: 08 jul. 2021.

KODALI, J. *et al.* Activated Coconut Charcoal as a super adsorbent for the removal of organophosphorous pesticide monocrotophos from water. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 3, jun. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100099>. Acesso em: 10 ago. 2021.

LEON, Vitória Brocardo. **Aplicação de Biossorventes no Tratamento de Efluentes Contaminados com Corante**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2015. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/6946>. Acesso em: 10 ago. 2021.

LIMA, H. H. C. *et al.* Hydrochars based on cigarette butts as a recycled material for the adsorption of pollutants. **Journal of Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7054-7061, dez. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.012>. Acesso em: 22 jul. 2021.

LIMA, A. F. *et al.* Adsorção de azul de metileno em hidrocarvões de resíduos têxteis. **Scientific Electronic Library Online**. Rio de Janeiro, abril 2020. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/pHK9FwKSzmqG5zBgj5jZxy/?lang=pt>. Acesso em: 05 jun. 2022.

MANGUEIRA, Erivone Soedja Veriato. **Produção de Carvão Ativado A Partir de Endocarpo de Coco da Baía (*Cocos nucifera*) Aplicado ao Processo de Adsorção do Herbicida Metribuzin**. 2014. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

MARTINEZ, C. L. M. *et al.* Hydrothermal carbonization of lignocellulosic agro-forest based biomass residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 147, fev. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106004>. Acesso em: 09 jul. 2021.

MORAIS, Everaldo Dantas de. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (cocosnuciferalinn) utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONa e KOH como ativantes**. 2014. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/22732>. Acesso em: 10 ago. 2021.

MOREIRA, Danna Rodrigues. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. 2010. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <http://tede2.pucrs.br/tede2/handle/tede/3158>. Acesso em: 10 ago. 2021.

NASCIMENTO, L.; MELNYK, A. A química dos pesticidas no meio ambiente e na saúde. **Revista Mangaio Acadêmico**, v. 1, n. 1, p. 54-61, jan./jun. 2016.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NAKASON, K. *et al.* Hydrothermal carbonization of unwanted biomass materials: effect of process temperature and retention time on hydrochar and liquid fraction. **J Energy Inst.** 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.05.002>. Acesso em: 05 jun. 2022.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para a remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/329477436>. Acesso em: 10 ago. 2021.

PARANÁ. Governo do Estado. Maior produção do país, erva-mate envolve 100 mil famílias no Paraná. Agência de notícias, 2019. Disponível em: <https://www.aen.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=104046>. Acesso em: 09 jul. 2021.

PETROVIC, J. *et al.* Hydrothermal conversion of grape pomace: detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase. **J Anal Appl Pyrolysis**. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.02.010>. Acesso em: 05 jun. 2022.

QIAN, W. C. *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. **Ecotoxicol Environ Saf** 2018.157:300–6. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.088>.

RAY, S. S.; GUSAIN, R.; KUMAR, N. **Carbon Nanomaterial – Based Adsorbents for Water Purification: fundamentals and applications**. 1. ed. Elsevier. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/C2019-0-04201-X>. Acesso em: 25 jul. 2021.

ROMAN, Leandro Vargas. **Como funcionam os herbicidas: da biologia à aplicação**. Gráfica Editora Berthier. Editado por Erivelton Scherer. Passo Fundo. 2005.

ROQUETTI, M. H.; TAKEDA, S. H. K.; KUNO, R. Proposta para derivação de critérios para contaminantes ambientais da agricultura. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**, São Paulo, 2010. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/publicacoes-e-relatorios/>. Acesso em: 12 jul. 2021.

SANTOS, Matheus Rodrigues. **Estudo sobre a casca do pinhão como potencial adsorvente para remoção de o-cresol em amostras aquosas**. 2021. Relatório de Estágio – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

SASAKOVA, N. *et al.* Pollution of surface and ground water by sources related to agricultural activities. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, v. 2, n. 42, jul. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fsufs.2018.00042>. Acesso em: 10 jul. 2021.

SCHARDONG, Igor Sulzbacher. **Sistema de cultivo da erva-mate**. 2018. PET Agronomia. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2018.

SENCOR 480: suspenso concentrado. Bayer S. A. São Paulo: Bayer S. A., 2020. Disponível em: [https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos\\_restritos/files/documento/2020-11/sencor\\_480\\_131120.pdf](https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-11/sencor_480_131120.pdf). Acesso em: 07 jul. 2021.

SILVA, Ariane Torquato. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliotti* com um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. 2005. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SILVERSTEIN, Robert M. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Grupo GEN, 2019. 9788521636472. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521636472/>. Acesso em: 23 mai. 2022.

SISAGUA. Repórter Brasil / Agência Pública. **É possível eliminar resíduos de agrotóxicos da água e dos alimentos?**. 2019. Disponível em: <https://reporterbrasil.org.br/2019/06/e-possivel-eliminar-residuos-de-agrotoxicos-da-agua-e-dos-alimentos/>. Acesso em 10 jul. 2021.

TRAN, T. H. *et al.* Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. **Science of the Total Environment**, v. 725, jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138325>. Acesso em: 13 ago. 2021.

TOLEDO, B. I. *et al.* Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246-6250, jul. 2005.

UE – Conselho da União Europeia. Directiva 98/83/CE. Relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. JO L 330, p. 32, nov, 1998.

VARELA, Rossana Gomes. **Estudo do Impacto do Herbicida Metribuzin sobre o Crescimento de Bactérias Mesofílicas Aeróbicas de Solo Virgem**. 2005. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Biotecnologia de Produtos Bioativos) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/1646>. Acesso em: 31 ago. 2021.

VASCONCELOS, Yuri. Agrotóxicos na berlinda. **Pesquisa FAPESP**, São Paulo, ed. 271, p. 18-27, set. 2018. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/folheie-a-edicao-271/>. Acesso em: 08 jul. 2021.

WEI J, *et al.* Removal of organic contaminant by municipal sewage sludge-derived hydrochar: kinetics, thermodynamics and mechanisms. **Water Sci Technol** 2018;78:947–56. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.373>.

WT INDUSTRIA. Reator hidrotermal e copo teflon. 2021. Disponível em: <https://www.wtindustria.com.br/index.php?pg=produtos&id=8>. Acesso em: 16 ago. 2021.

ZHANG, G. G. X, *et al.* Effects of biochars on the availability of heavy metals to ryegrass in an alkaline contaminated soil. **Environ Pollut** 2016;218:513–22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.031>.

## APÊNDICE – A

Figura 1 – Reator hidrotermal



Fonte: WT Indústria (2021).

Figura 2 – Copo teflon



Fonte: WT Indústria (2021).