

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

GIOVANI CASTARDELI BONI

**BIORETENÇÃO DE METRIBUZIN EM COLUNA DE HIDROCHAR DE CASCA DE
ARROZ OBTIDO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR ÁCIDO**

FRANCISCO BELTRÃO

2025

GIOVANI CASTARDELI BONI

BIORETENÇÃO DE METRIBUZIN EM COLUNA DE HIDROCHAR DE CASCA DE ARROZ OBTIDO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR ÁCIDO

**Bioretention of Metribuzin in a Hydrochar Column made from Rice Husk
Obtained from Acid-Assisted Hydrothermal Carbonization**

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).
Orientador(a): Fernanda Batista de Souza

FRANCISCO BELTRÃO

2025



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

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

GIOVANI CASTARDELI BONI

BIORETENÇÃO DE METRIBUZIN EM COLUNA DE HIDROCHAR DE CASCA DE ARROZ OBTIDO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR ÁCIDO

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 10 de dezembro de 2025

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

André Zuber
Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Douglas Junior Nicolin
Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

FRANCISCO BELTRÃO

2025

Dedico este trabalho à minha família, em especial
minha mãe que sempre teve o sonho de me ver se
formando, saudades

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por me guiar, me iluminar e me proteger durante minha vida e em especial durante minha graduação

Ao meu pai, Wagner, minha eterna gratidão, por sempre estar me apoiando com conselhos e ensinamentos. A minha mãe, Regina, gostaria que ela estivesse presente para poder estar prestigiando essa conquista comigo, saudades.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram e torceram por mim me ajudando incondicionalmente.

A minha namorada, Eduarda, que sempre me apoiou durante minha trajetória de vida e acadêmica, sem você, nada disso teria sido possível, obrigado.

Queria agradecer meus colegas de graduação por terem me acompanhado durante esses anos.

À meus amigos em especial, João Paulo e João Victor Gadelha, por sempre me apoiarem incondicionalmente durante minha graduação e a realização do meu TCC.

Agradecer à minha orientadora Prof.a Dr.a Fernanda Batista de Souza, que aceitou trabalhar comigo durante esse período e que me deu todo o suporte necessário para a execução deste trabalho

A todos professores e técnicos laboratoriais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelo suporte quando necessário.

Eu denomino meu campo de Gestão do Conhecimento, mas você não pode gerenciar conhecimento. Ninguém pode. O que você pode fazer, o que a empresa pode fazer é gerenciar o ambiente que otimize o conhecimento.
(DAVENPORT; PRUSAK, 2012).

RESUMO

O aumento da presença de herbicidas como o metribuzin em corpos d'água tem impulsionado a busca por métodos sustentáveis de tratamento, e o hidrochar proveniente da casca de arroz surge como alternativa promissora devido ao baixo custo e abundância dessa biomassa. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do hidrochar na remoção de metribuzin em sistemas de leito fixo, determinando sua capacidade adsorptiva dinâmica por meio de curvas de ruptura e modelagem cinética. O hidrochar foi produzido por carbonização hidrotérmica assistida por ácido fosfórico, apresentando rendimento entre 42 % e 47 %. As colunas foram preparadas com areia, brita contendo teores de 1 % e 2 % de hidrochar. As análises foram conduzidas a partir de uma curva de calibração altamente linear ($R^2 = 0,9976$), permitindo o monitoramento preciso da concentração de metribuzin na saída da coluna. Os resultados mostraram que a coluna sem hidrochar apresenta ruptura quase imediata e saturação em cerca de 25 min, enquanto a coluna com 1 % apresentou ruptura em 97,52 min e a de 2 % em 220,45 min, evidenciando melhoria significativa com o aumento do teor de adsorvente. Os ajustes matemáticos confirmaram essa tendência, com o modelo de Thomas apresentando capacidade adsorptiva $q = 7.620,56$ mg/g (1 %) e 15.232,3 mg/g (2 %), além de elevados coeficientes de determinação ($R^2 = 0,9885$ e 0,9936, respectivamente) e menor erro quadrático médio na coluna de maior teor (MSE = 0,0036), indicando melhor precisão do ajuste. O modelo de Yoon–Nelson também corroborou essa eficiência, com o parâmetro τ , relacionado ao tempo para 50% de ruptura, aumentando de 36,78 min para 73,51 min ao elevar o teor de hidrochar. Em conclusão, os resultados demonstram que o hidrochar de casca de arroz aumenta substancialmente a vida útil e a capacidade de adsorção em sistemas de fluxo contínuo, destacando-se como alternativa viável para remoção de metribuzin em água; contudo, melhorias operacionais como controle automatizado de vazão, intervalos menores de coleta, caracterizações físico-químicas adicionais e testes com água real são recomendadas para aprofundar e expandir o entendimento do desempenho do material.

Palavras-chave: hidrocarvão; herbicida; adsorção em leito fixo; carbonização hidrotérmica.

ABSTRACT

The increasing presence of herbicides such as metribuzin in water bodies has driven the search for sustainable treatment methods, and hydrochar derived from rice husk emerges as a promising alternative due to the low cost and abundance of this biomass. Thus, this study aimed to evaluate the efficiency of hydrochar in the removal of metribuzin in fixed-bed systems, determining its dynamic adsorption capacity through breakthrough curves and kinetic modeling. The hydrochar was produced via hydrothermal carbonization assisted by phosphoric acid, yielding 42–47%, and the fixed beds were prepared with sand, gravel, and 1% or 2% hydrochar. Analyses were supported by a highly linear calibration curve ($R^2 = 0.9976$), enabling precise monitoring of metribuzin concentration at the column outlet. Results showed that the column without hydrochar exhibited almost immediate breakthrough and saturation at approximately 25 min, while the 1% hydrochar column presented breakthrough at 97.52 min and the 2% column at 220.45 min, demonstrating a significant performance improvement with higher adsorbent content. Mathematical modeling confirmed this trend: the Thomas model indicated adsorption capacities of $q = 7620.56$ mg/g (1%) and 15232.3 mg/g (2%), with high determination coefficients ($R^2 = 0.9885$ and 0.9936) and the lowest mean squared error in the 2% column ($MSE = 0.0036$), reflecting the best fitting accuracy. The Yoon–Nelson model also supported these findings, with the parameter τ , associated with the time required for 50% breakthrough, increasing from 36.78 min to 73.51 min as hydrochar content increased. In conclusion, the results demonstrate that rice husk hydrochar substantially enhances column lifespan and adsorption capacity in continuous-flow systems, standing out as a viable alternative for metribuzin removal from water; however, further improvements such as automated flow control, shorter sampling intervals, additional physicochemical characterizations, and tests with real water matrices are recommended to deepen and expand the understanding of the material's performance.

Keywords: Hydrochar; herbicide; fixed-bed adsorption; hydrothermal carbonization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura Metribuzin | 17 |
| Figura 2 - Composição da casca de arroz, porcentagem em massa | 18 |
| Figura 3 - Coluna de adsorção em leito fixo | 22 |
| Figura 4 - Fluxograma do processo..... | 25 |
| Figura 5 - Varredura Metribuzin | 26 |
| Figura 6 - Reator Hidrotérmico..... | 28 |
| Figura 7 - Hidrochar | 28 |
| Figura 8 - Coluna de Leito fixo com hidrochar (esquerda) e sem hidrochar (direita) | 30 |
| Figura 9 - Curva de calibração | 33 |
| Figura 10 - Rendimento Peneiramento | 35 |
| Figura 11 - Distribuição do tamanho das partículas | 36 |
| Figura 12 - Rendimento de cada hidrochar..... | 38 |
| Figura 13 - Curva de Ruptura | 39 |
| Figura 14 - Modelo de Thomas para hidrochar 1%..... | 40 |
| Figura 15 - Modelo de Yonn-Nelson para hidrochar 1% | 40 |
| Figura 16 - Modelo de Thomas para hidrochar 2%..... | 41 |
| Figura 17 - Modelo de Yonn & Nelson para hidrochar 2%..... | 41 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Equação da reta e coeficiente de determinação | 34 |
| Tabela 2 - Diâmetro Médio de partículas..... | 36 |
| Tabela 3 - Parâmetros dos modelos ajustados | 41 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|-----------|
| Quadro 1 - Classificação toxicológica de pesticidas segundo a Agência Nacional | 15 |
|---|-----------|

SUMÁRIO

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 | OBJETIVOS | 14 |
| 2.1 | Objetivo geral..... | 14 |
| 2.2 | Objetivos específicos..... | 14 |
| 3 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 15 |
| 3.1 | Agrotóxicos e pesticidas | 15 |
| 3.2 | Hidrocarvão (Hidrochar) | 17 |
| 3.3 | Adsorção | 19 |
| 3.3.1 | Adsorção em batelada..... | 20 |
| 3.3.2 | Adsorção em leito fixo | 20 |
| 3.3.3 | Modelos matemáticos empíricos | 22 |
| 3.4 | Remoção de poluentes emergentes com hidrochar | 24 |
| 4 | PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS..... | 25 |
| 4.1 | Curva de calibração Metribuzin..... | 25 |
| 4.2 | Preparação do hidrochar assistido por ácido..... | 27 |
| 4.3 | Preparação da biomassa | 28 |
| 4.4 | Construção do leito fixo | 29 |
| 4.5 | Parâmetros de alimentação | 30 |
| 4.6 | Tratamento de dados | 31 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 33 |
| 5.1 | Curva de calibração do corante | 33 |
| 5.2 | Tamanho de partícula | 34 |
| 5.3 | Rendimento do hidrocarvão | 37 |
| 5.4 | Curva de ruptura e modelos matemáticos | 38 |
| 6 | CONCLUSÃO | 44 |
| | REFERÊNCIAS..... | 46 |
| | APÊNDICE A – CÓDIGO DO MODELO MATEMÁTICO PARA 1% DE HIDROCHAR..... | 53 |
| | APÊNDICE B – CÓDIGO DO MODELO MATEMÁTICO PARA 2% DE HIDROCHAR..... | 55 |
| | APÊNDICE C – DADOS DA COLUNA DE CONTROLE | 58 |
| | APÊNDICE D – DADOS DA COLUNA COM 1% DE HIDROCHAR..... | 60 |
| | APÊNDICE E – DADOS DA COLUNA COM 2% DE HIDROCHAR | 62 |

1 INTRODUÇÃO

O Brasil, com a quinta maior extensão territorial do mundo e biomas favoráveis ao cultivo de diversos grãos, destaca-se como uma potência agrícola global. Em 2023, ocupou a 4ª posição no ranking mundial de produção agrícola, movimentando aproximadamente US\$ 573 bilhões (Instituto do Agronegócio, 2023). Esse crescimento, impulsionado pela demanda crescente por alimentos, tem como consequência o aumento do uso de pesticidas. Entre 2003 e 2021, a produção nacional de agrotóxicos saltou de 183 mil para quase 720 mil toneladas, um incremento de 393% (Paz; Rezende; Gameiro, 2023).

Entre esses pesticidas, o herbicida Metribuzin é amplamente utilizado no controle de plantas daninhas eudicotiledôneas, tanto em pré quanto pós-emergência, em culturas como aspargo, batata, cenoura, café e cana-de-açúcar, em dosagens de 144 g.ha⁻¹ a 1920 g.ha⁻¹ (Rodrigues; Almeida, 2011). Seu mecanismo de ação consiste na inibição do transporte de elétrons no Fotossistema II durante a etapa fotoquímica da fotossíntese. Apesar da eficácia agrícola, o Metribuzin apresenta alta mobilidade e persistência, atingindo águas superficiais e subterrâneas devido à sua estabilidade à hidrólise e baixa degradação na presença de luz (Fairchild; Ruessler; Carlson, 1998). Essa característica representa risco significativo ao ecossistema e à saúde humana, levando o Ministério da Saúde a estabelecer um limite máximo de 25,00 µg L⁻¹ para pesticidas em água potável (Portaria GM/MS nº 888/2021).

O uso crescente de pesticidas na agricultura tem levado à contaminação de corpos d'água, e o Metribuzin, por não se degradar espontaneamente e apresentar baixa eficiência nos processos físico-químicos convencionais, torna-se um desafio para o tratamento (Jatoi *et al.*, 2021). Nesse contexto, torna-se essencial desenvolver métodos eficazes e sustentáveis para a remoção desse composto. Uma alternativa promissora é o uso de hidrochar, obtido por carbonização hidrotérmica (CHT) de biomassa, que apresenta potencial para adsorção de poluentes. A CHT utiliza água quente sob alta pressão para transformar biomassa em hidrochar, geralmente em temperaturas entre 180-250°C, resultando em um produto rico em carbono e com propriedades interessantes para diversas aplicações (Wang *et al.*, 2018). Estudos indicam que a ativação do hidrochar com ácido aumenta sua área superficial, porosidade e afinidade eletrônica, melhorando a eficiência de remoção (Luo *et al.*, 2024).

Resíduos agroindustriais, como a casca de arroz, são abundantes e economicamente viáveis para essa finalidade. Segundo a CONAB (2024), a produção de arroz no Brasil para a safra 2023/2024 é de aproximadamente 10,7 milhões de toneladas, representando um aumento de 5,5% em relação à safra anterior. Esse crescimento reforça a disponibilidade da casca de arroz como subproduto, que pode ser transformado em material funcional para aplicações ambientais (Pereira *et al.*, 2016). Comparado com outros materiais à base de carbono, o hidrochar possui porosidade e área de superfície relativamente baixas, mostrando taxas de adsorção aparentemente menores; contudo, pode ser modificado ou ativado para melhorar sua performance (Rodriguez-Narvaez *et al.*, 2023).

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a dinâmica de adsorção em leito fixo para a remoção do herbicida metribuzin em meio aquoso utilizando hidrochar de casca de arroz obtido por carbonização hidrotérmica assistida por ácido. Para alcançar esse objetivo, estabelecem-se como objetivos específicos: avaliar o rendimento da síntese do hidrochar produzido pela rota hidrotérmica ácida; construir colunas de leito fixo empregando materiais de baixo custo; analisar a influência da porcentagem de hidrochar na configuração do leito quanto à eficiência de remoção do metribuzin; determinar a capacidade de adsorção do hidrochar durante a operação em leito fixo; e desenvolver curvas de ruptura experimentais, ajustando modelos empíricos não lineares para representar o comportamento adsorptivo ao longo do processo.

2 OBJETIVOS

Nesta seção abordam-se os objetivos do trabalho.

2.1 Objetivo geral

Avaliar a dinâmica de adsorção em leito fixo para a remoção do herbicida metribuzin em meio aquoso por hidrochar de casca de arroz obtido com carbonização hidrotérmica assistida por ácido.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o rendimento da síntese do hidrochar de casca de arroz obtido por carbonização hidrotérmica assistida por ácido;
- Construir as colunas de leito fixo a partir de material de baixo custo;
- Avaliar a configuração da coluna de leito fixo quanto a % de hidrochar para remoção do metribuzin por meio do adsorvente;
- Avaliar a capacidade de remoção do metribuzin em leito fixo utilizando o hidrochar da casca de arroz;
- Construir curvas de ruptura experimentais e ajustar modelos de adsorção em leito fixo empíricos não-lineares;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta os fundamentos científicos necessários para embasar o desenvolvimento experimental do trabalho. São abordados temas relacionados aos pesticidas, às propriedades do metribuzin, aos princípios da carbonização hidrotérmica, às características do hidrochar e aos mecanismos de adsorção em sistemas de batelada e leito fixo. Também são discutidos os principais modelos matemáticos utilizados para descrever a cinética de adsorção em fluxo contínuo, além de estudos recentes que empregam hidrochars para remoção de poluentes emergentes.

3.1 Agrotóxicos e pesticidas

Os pesticidas são amplamente utilizados na agricultura moderna com a finalidade de combater pragas, doenças e inibir o crescimento de plantas daninhas. O termo pesticida abrange uma infinidade de compostos manufaturados visando combater os problemas citados acima, incluindo os inseticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, fumigantes, reguladores de crescimento, dessecantes, entre outros. (Scorza, 2006).

O sistema de classificação brasileiro visa distinguir os pesticidas de acordo com seu potencial de causar danos à saúde humana. Em 2019, a ANVISA implementou uma reclassificação considerando os efeitos toxicológicos em humanos. De acordo com esse novo modelo, os agroquímicos foram divididos em seis classes e cada um recebeu uma cor para representar sua toxicidade, conforme o Quadro 1 (ANVISA, 2019)

Quadro 1 - Classificação toxicológica de pesticidas segundo a Agência Nacional

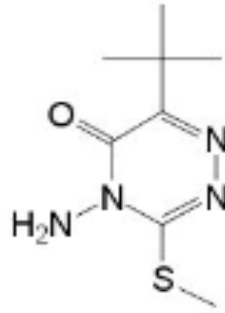
| CATEGORIA | Descrição | Faixa de Cor |
|------------------|--|---------------------|
| I | Produto Extremamente Tóxico | Vermelha |
| II | Produto Altamente Tóxico | Vermelha |
| III | Produto Moderadamente Tóxico | Amarela |
| IV | Produto Pouco Tóxico | Azul |
| V | Produto Improvável de Causar Dano Agudo | Azul |
| VI | Não Classificado - Produto Não Classificado | Verde |

Fonte: Adaptado de ANVISA, 2019

O metribuzin é um herbicida seletivo pertencente ao grupo das triazinonas, amplamente utilizado no controle de plantas daninhas de folhas largas e algumas gramíneas, atuando tanto em pré, quanto em pós-emergência em culturas como batata, soja e tomate. Seu mecanismo de ação baseia-se na inibição do transporte de elétrons no Fotossistema II, interrompendo a etapa fotoquímica da fotossíntese e levando à morte das plantas suscetíveis. Esse composto apresenta absorção tanto pelas raízes quanto pelas folhas, o que confere eficiência no manejo e atividade residual no solo. (Fairchild; Ruessler; Carlson, 1998).

O metribuzin é registrado sob o MAPA nº 04114 como um agrotóxico de classificação toxicológica categoria 4, ou seja, é pouco tóxico e é considerado um produto muito perigoso para o meio ambiente (AGRO IMPORT, 2022). O herbicida mencionado pertence ao grupo químico triazinonas, e possui o nome químico 4-amino-6-terc-butil-4,5-di-hidro-3-metil-1,2,4-triazin-5-ona (Rodrigues; Almeida, 2011). Na Figura 1 observa-se a estrutura química do metribuzin.

Figura 1 - Estrutura Metribuzin



Fonte: IBAMA (2020)

O estudo de Samir, Om Selma e Asma (2020) relata que o metribuzin tem diversos efeitos negativos na saúde do ser humano. O pesticida pode afetar a fertilidade do homem, através da toxicidade testicular, e para as mulheres afeta o crescimento fetal e a possibilidade de mortalidade intrauterina.

Além dos problemas na fertilidade e reprodução, o metribuzin também apresenta índice de intoxicação aguda, levando a problemas respiratórios e sonolência. Já as altas exposições podem causar mal-estar estomacal, fadiga e depressão do sistema nervoso central, podendo causar tremores, fraqueza e problemas na coordenação (Samir; Om Selma; Asma, 2020).

3.2 Hidrocarvão (Hidrochar)

Os hidrochars ou hidrocarvões são materiais ricos em carbono e em diversos grupos funcionais oxigenados (Nizamuddin *et al.* 2017). A produção de hidrochar é feita a partir de biomassa úmida, ou seja, não há uma necessidade de pré-secagem antes da conversão. O processo de síntese ocorre a partir da carbonização hidrotérmica (CHT), em temperaturas relativamente moderadas (Nogueira, 2020) e em pressões autógenas (2 - 16 MPa) (Mohan *et al.*, 2014; Huang; Mohamed; Li, 2022).

Hidrochars obtidos a partir da carbonização hidrotérmica, possuem inúmeras utilidades, como aditivos para melhoramento de solos, combustíveis sólidos e, em especial, adsorventes de poluentes aquáticos (Lynam *et al.*, 2014).

Durante a reação exotérmica dentro do reator autoclave selado e isolado, a umidade/água presente na matéria-prima se transforma em vapor d'água, aumentando o nível de carbonização. As moléculas de água também sofrem ionização, resultando na formação de íons H_3O^+ e OH^- (Azzaz *et al.*, 2020). Além do

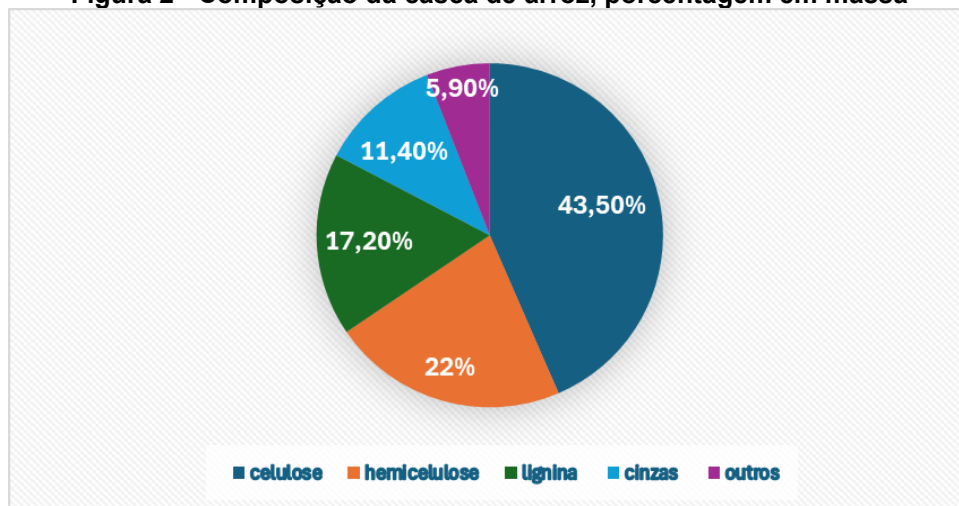
hidrochar, o CHT também produz gases, em especial o dióxido de carbono (Martinez *et al.*, 2021) e bio-óleo (Azzaz *et al.*, 2020).

Biomassas utilizadas como precursoras na CHT são as mais variadas possíveis, podendo ser a partir do talo de algodão (Zhu *et al.*, 2019), lodo de esgoto (Lai *et al.*, 2018), microalgas (Masoumi; Boahene; Dalai, 2020), bagaço da maçã (Li *et al.*, 2013), resíduos verdes (Shao *et al.*, 2020), resíduos de café (Khataee *et al.*, 2016), serragem de pinho (Gai *et al.*, 2016), casca de arroz (Ding *et al.*, 2012), entre outros.

Oryza sativa é o nome científico do popular arroz. É um produto abundante no mundo e na América. O Brasil conta com a 9ª posição dos países que mais produzem arroz no mundo, sendo que na América do Sul é produzida cerca de 30% da produção total do continente em relação ao mundo. O Brasil produz cerca de 1,5% (CONAB, 2024). A casca de arroz corresponde a 20% da sua massa (Muraro; Camelo; Denis, 2018) e o arroz apresenta 11,4% de cinzas e grandes quantidades de celulose, hemicelulose e lignina (Ferreira, 2005). Na figura 2 é representada a composição do arroz.

Como a casca de arroz é um subproduto rico em celulose, lignina e hemicelulose, ela se torna uma matéria-prima possível para a produção de hidrochar (Wang *et al.*, 2010; Jian *et al.*, 2018).

Figura 2 - Composição da casca de arroz, porcentagem em massa



Fonte: Adaptado Ferreira (2005).

Os hidrochars produzidos a partir da casca de arroz exibem várias propriedades interessantes. A forma predominante das partículas de hidrochar é esférica, possuindo diâmetros em torno de 500 nm quando elaborada com

concentrações de ácido sulfúrico de 42% e 52%. Contudo, ao empregar concentrações mais elevadas (62% e 72%), a estrutura se converte em aglomerados de carbono desiguais, formados por nanopartículas menores. Esses materiais possuem uma composição elementar que varia de 61,81% a 64,25% de carbono, 4,23% a 4,52% de hidrogênio, 31,01% a 33,61% de oxigênio e 0,32% a 0,45% de nitrogênio. Os hidrochars têm aplicações com grande potencial. Depois de serem ativadas, as partículas apresentam grande área de superfície específica (por exemplo, 2700 m²/g) e um desempenho eletroquímico. Essas propriedades tornam os hidrochars adequados para usos como catalisadores, materiais adsorventes e para aplicações de separação em indústrias químicas e médicas (Wang *et al.* 2010).

3.3 Adsorção

A contaminação química das águas a partir de diversos poluentes orgânicos e inorgânicos, desencadeou uma grande necessidade de desenvolver tecnologias para remover esses contaminantes encontrados nos resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias normalmente não se degradam de forma eficaz com os métodos de tratamento físico-químicos ou por degradação biológica (Nascimento *et al.*, 2020).

A partir desse pressuposto, a adsorção tornou-se um dos métodos mais utilizados para a remoção de contaminantes de resíduos líquidos e gasosos. Desde o início do século, os cientistas se interessam pelo método, o qual apresenta importância na tecnologia, na biologia e na proteção ambiental (Cooney, 1999; Dabrowski, 2001; Crini, 2005).

A adsorção é um processo físico-químico de interação superficial entre um adsorvente e um adsorvato, no qual um adsorvato é atraído para a superfície de um adsorvente sólido por interações físicas ou químicas, sendo que as moléculas adsorvidas se encontram na superfície do adsorvente (Foo; Hameed, 2010). O adsorvente normalmente tem a característica porosa por necessitar de alta área superficial para que atinja maior eficiência (Nascimento *et al.*, 2020).

A adsorção é dividida em dois tipos, em adsorção física que também é conhecida como fisissorção e a adsorção química, que também é conhecida como quimissorção. A fisissorção envolve uma ligação mais fraca, que pode ser denominada pelas forças de van der Waals (Nascimento *et al.*, 2020). Além disso, a fisissorção é uma reação reversível, ou seja, é possível remover o adsorvato do adsorvente (Anantharaman; Begum, 2013). A quimissorção é uma ligação bem mais

forte por se tratar de nova ligação resultante essencialmente da troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, sendo assim, a quimissorção é um processo irreversível (Nascimento *et al.*, 2020).

Para que o processo de adsorção ocorra de maneira eficiente, existem alguns fatores a se levar em consideração. A temperatura é um dos fatores importantes, pois afeta diretamente a velocidade de adsorção; a área superficial do adsorvente e as propriedades do adsorvente, visto que a adsorção é um fenômeno físico-químico de que acontece na superfície; as propriedades do adsorvato, uma vez que é o adsorvato que irá percorrer até o adsorvente, afetando a velocidade de adsorção; e por fim o pH, sendo que é o fator que determina as cargas de superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (Nascimento *et al.*, 2020).

3.3.1 Adsorção em batelada

A adsorção em batelada consiste em colocar uma quantidade de adsorvente sólido junto com a solução contendo a espécie a ser removida, em um determinado tempo (Oliveira, 2007).

A configuração em batelada é uma unidade adsorvedora mais simples, nesta configuração o adsorvente é misturado com o adsorvato até que o adsorvente fique saturado, após isso, são separados para que aconteça a dessorção e o adsorvente seja reutilizado (Oliveira, 2014).

A adsorção em batelada tem algumas desvantagens, uma delas é o volume limitado, não sendo possível tratar grandes volumes, o que conseqüentemente, proporciona em uma baixa eficiência. A adsorção em batelada normalmente é priorizada em escala laboratorial para a determinação de isotermas de adsorção (Oliveira, 2014).

3.3.2 Adsorção em leito fixo

A coluna em leito fixo é composta por uma coluna cilíndrica, a qual é empacotada pelo adsorvente, onde o fluxo da água residual é constante. O fluxo pode ser ascendente ou descendente, em que as partículas sólidas irão adsorver os compostos que estão presentes no líquido (Geanklopis, 1983). Normalmente é mais utilizada a versão ascendente, pois evita a formação de caminhos preferenciais

(Nascimento *et al.*, 2020). O caminho descendente é mais utilizado quando o adsorvente é frágil (McCabe; Smith; Harriott, 1993). Os caminhos preferenciais foram minimizados por meio da utilização de um leito com granulometria homogênea, obtida após trituração e peneiramento da biomassa; pela utilização de areia previamente lavada e peneirada para garantir empacotamento uniforme; pelo emprego de fluxo descendente, que promove distribuição mais regular do fluido; pelo uso de brita e rede de nylon como suporte para estabilização do leito; e pela operação em baixa vazão, reduzindo gradientes de pressão que poderiam induzir formação de canais preferenciais.

A corrente fluida passa pela coluna até que se alcance a saturação do leito ou até alcançar um valor estipulado. Normalmente usam-se duas colunas em série, uma para operação e a outra para quando precisar recuperar o adsorvente (Oliveira, 2014).

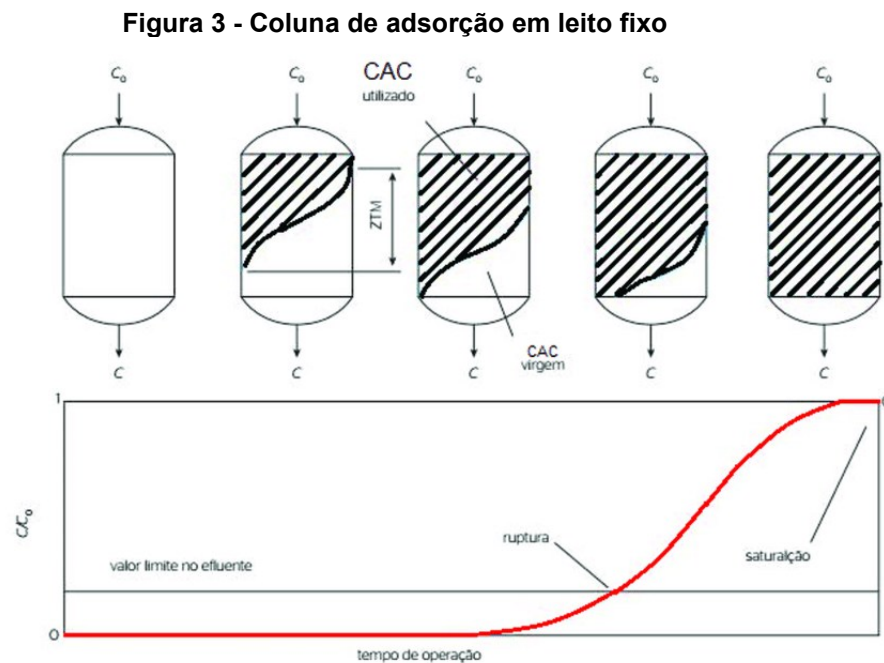
A coluna em leito fixo destaca-se por sua simplicidade operacional, alta eficiência na remoção de contaminantes e facilidade de dimensionamento, permitindo o “*scale-up*”, que é transição do laboratório para aplicações em escala industrial (Borba *et al.*, 2008).

A análise da dinâmica do processo é feita com base no desenvolvimento, bem como a análise da chamada curva de ruptura ou “*breakthrough*”, essa análise tem a finalidade de avaliar o tempo de contato e o uso do leito (García-mateos *et al.*, 2015).

O tempo de trabalho de uma coluna de leito fixo é determinado pela capacidade de adsorção que o adsorvente suporta. Por conseguinte, cada adsorvente tem capacidade adsortiva e tempo de trabalho distintos. O tempo de operação de uma coluna de leito fixo pode ser definido por meio da curva de ruptura. Essa curva relaciona a concentração do adsorvato no efluente tratado com o volume de eluição ou o tempo (Nogueira, 2010). A curva de ruptura é representada por um gráfico de concentração *versus* tempo ou volume (Nascimento *et al.*, 2020) e normalmente tem um formato de “S”, embora ela possa ser em degrau, relativamente plana e, em alguns casos, consideravelmente deformada (Peruzzo, 2003).

O tempo de ruptura é diminuído de acordo com diferentes fatores, como o decréscimo da altura do leito, o aumento do tamanho dos adsorventes, o aumento da velocidade do fluido e o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação (Oliveira 2014). O ponto de ruptura, chamado de C_b , é determinado como o ponto onde a ruptura ocorre, isto é, quando a quantidade de adsorvato na saída da coluna equivale a 5 % da concentração inicial (Nascimento *et al.*, 2020).

A Figura 3 mostra o funcionamento de uma coluna de adsorção em leito fixo ao longo do tempo. Na parte superior, observa-se o avanço da zona de transferência de massa dentro da coluna: inicialmente o adsorvente está virgem, depois a região saturada (hachurada) cresce e a zona de transferência de massa se desloca em direção ao fundo até que ocorre a ruptura, momento em que o contaminante começa a aparecer no efluente. Na parte inferior, a curva de ruptura representa a razão C/C_0 em função do tempo, começando próxima de zero, aumentando gradualmente até ultrapassar o limite permitido no efluente e, por fim, atingindo $C/C_0 = 1$, indicando saturação completa do leito.



Fonte: Araújo *et al.* (2017)

Em processos de adsorção, a zona de transferência de massa (ZTM) é uma área crucial que ilustra a transferência do adsorvato da fase fluida para a superfície do adsorvente. Em sistemas de leito fixo, essa área representa a transição entre a área onde o adsorvente já se esgotou e a área onde ainda não foi empregado. A ZTM demonstra a eficácia do processo de adsorção, afetando diretamente a configuração da curva de ruptura e a performance do sistema (Nascimento *et al.*, 2020).

3.3.3 Modelos matemáticos empíricos

A modelagem matemática tem um processo importante no aumento de escala, desde testes em laboratórios até a escala industrial. Ela é fundamental para

interpretar e explicar dados experimentais, identificar os mecanismos mais relevantes para o processo, prever alterações sob diferentes condições operacionais e otimizar a eficiência global do sistema (Borba *et al.*, 2008).

Além disso, os modelos matemáticos têm sido usados para calcular constantes cinéticas, a capacidade de adsorção e prever o desempenho da coluna de leito fixo (Cruz-Olivares *et al.*, 2013).

O modelo de Thomas é um dos modelos usados para se avaliar o desempenho da coluna. O modelo prevê a curva de ruptura e captação máxima do adsorvente frente ao soluto. O modelo assume que a taxa de adsorção obedece a equação de Langmuir e de pseudo-segunda ordem e nenhuma dispersão axial na coluna (Franco *et al.*, 2017). O modelo é apresentado na Equação 1:

$$\frac{C_T}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th}}{Q} \cdot (q_{th} \cdot W - C_0 \cdot Q \cdot t)\right)} \quad (1)$$

em que, K_{th} é a constante de Thomas em $\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$, W é a massa de adsorvente no leito em g, Q é a vazão volumétrica em mL min^{-1} , q_{th} é a capacidade de adsorção em mg g^{-1} e t é o tempo em minutos, C_t é a concentração de adsorvato em determinado volume em mg mL^{-1} , C_0 é a concentração inicial do efluente em mg mL^{-1} (Batistel, 2018).

O modelo de Yoon & Nelson apresenta uma maneira mais simples, pois não há necessidade de dados detalhados sobre o adsorvente, adsorvato e a coluna de leito fixo. Segundo a proposta experimental do modelo, a probabilidade de adsorção do adsorvato é proporcional tanto à sua capacidade de adsorção quanto à probabilidade de ocorrência de ruptura (Farias *et al.*, 2021). O modelo pode ser representado pela Equação 2:

$$\frac{C_T}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_2 \times (\tau - t))} \quad (2)$$

De forma que K_2 (min^{-1}) é a constante de velocidade do modelo, o τ é o tempo necessário para a ruptura de 50% de adsorvente e t é o tempo total de análise (Canteli, 2013).

3.4 Remoção de poluentes emergentes com hidrochar

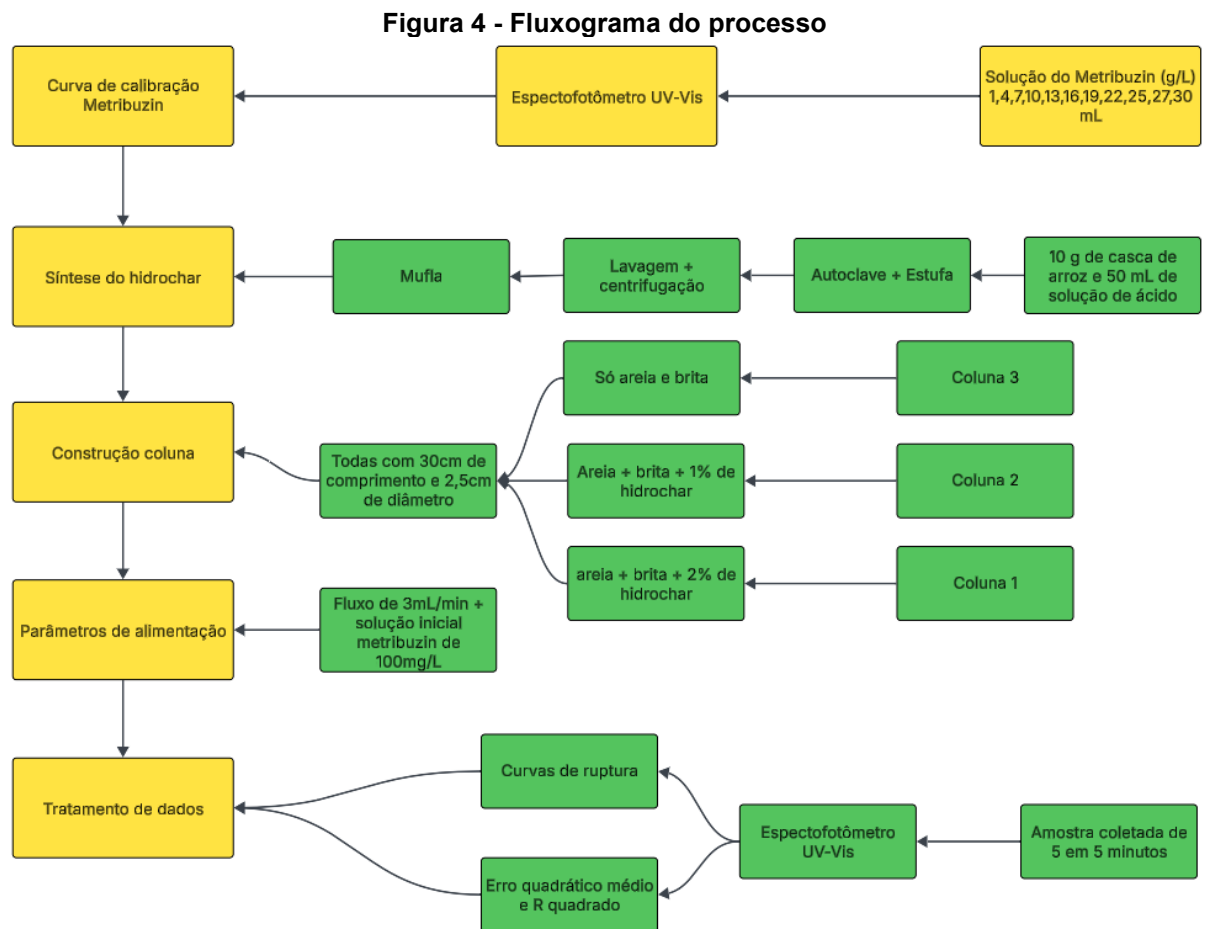
Luo *et al.* (2023) estudaram a remoção de levofloxacino, um fármaco antibiótico, utilizando hidrochar derivado de casca de arroz tratado com ácido clorídrico (HCl) em uma coluna de biorretenção. O tratamento ácido, em especial com 5 mol L^{-1} , aumentou significativamente a área superficial do adsorvente e o volume dos poros, alcançando uma adsorção máxima de 107 mg g^{-1} . As colunas de biorretenção utilizadas no estudo apresentaram dimensões de 30 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro, preenchidas com uma mistura de areia e 0,1% do hidrochar tratado com HCl. O fluxo de alimentação foi controlado em uma taxa de 2 mL min^{-1} , condição que favoreceu a eficiência do sistema. O estudo demonstrou que essas colunas foram capazes de melhorar significativamente a remoção de levofloxacino de águas pluviais, destacando o potencial prático deste material em sistemas de tratamento ambiental.

Santos *et al.* (2024) avaliaram a eficiência do hidrocarvão ativado com dióxido de carbono para a remoção de cafeína e acetaminofeno em leito fixo. No experimento foi utilizado uma coluna de vidro (0,5 cm de diâmetro interno e 2,1 cm de altura), com 0,2 gramas de adsorvente, que foi operada a 24° C e fluxo de 3 mL min^{-1} . Foram monitorados os tempos de ruptura e de saturação. Os dados foram ajustados aos modelos de Thomas e de Yoon-Nelson e, como resultado, revelaram capacidade máxima de adsorção de $82,23 \text{ mg/g}$ (acetaminofeno) e $45,60 \text{ mg g}^{-1}$ (cafeína), destacando o potencial do hidrochar para remediação ambiental em larga escala.

Zhong *et al.* (2025) estudaram como a carbamazepina (CBZ) é removida através do hidrochar modificado por ativador duplo, obtido a partir da serragem de pinho. O material, produzido através de carbonização hidrotérmica utilizando H_3PO_4 e ativação com K_2CO_3 , exibiu uma área superficial de $1265,08 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e uma capacidade máxima de adsorção de $376,11 \text{ mg g}^{-1}$. No sistema de leito fixo, que possui uma coluna de 10 cm de comprimento, 1,6 cm de diâmetro interno e um fluxo de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$, a capacidade dinâmica atingiu $296,98 \text{ mg.g}^{-1}$, resultando em um tempo de ruptura de 1053 minutos. A adsorção foi regida por interações π - π , preenchimento de poros e interações hidrofóbicas. O material demonstrou alta eficiência em águas reais e boa reutilização após quatro ciclos, sendo uma ótima alternativa ambiental.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

O Capítulo 3 descreve os procedimentos metodológicos empregados no desenvolvimento deste TCC, abrangendo desde a elaboração da curva de calibração do Metribuzin até o tratamento final dos dados obtidos. Inicialmente, apresenta-se a metodologia utilizada para a construção da curva analítica, seguida das etapas de preparação do hidrochar assistido por ácido e do pré-tratamento da biomassa. Em seguida, detalha-se a montagem do leito fixo utilizado nos experimentos e os parâmetros adotados nas condições de alimentação. Por fim, são expostos os métodos aplicados ao processamento e análise dos dados experimentais. A Figura 4 expressa resumidamente o processo planejado.



Fonte: Autoria própria (2024)

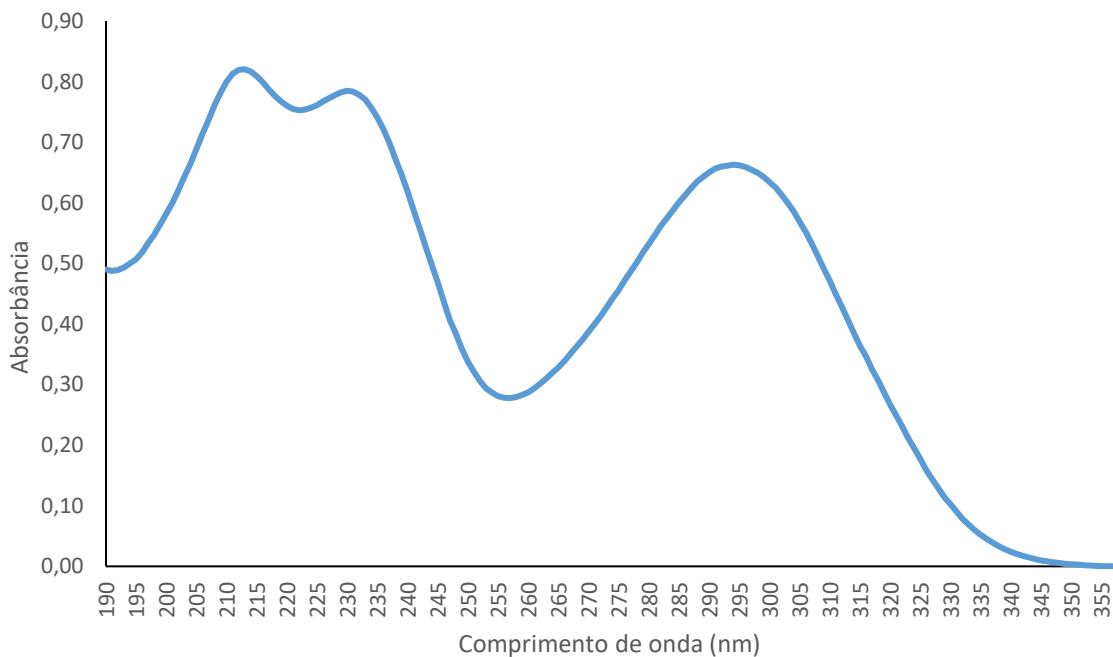
4.1 Curva de calibração Metribuzin

A curva de calibração do metribuzin foi elaborada com base no procedimento descrito por Dall Agnol (2021), com adaptações para as condições experimentais deste estudo. Inicialmente, foi preparada uma solução padrão do herbicida metribuzin

a partir do reagente comercial em água destilada, na concentração de 100 mg L^{-1} , garantindo completa dissolução do composto por meio de agitação magnética por aproximadamente 10 minutos. A partir dessa solução estoque, foram realizadas diluições sucessivas para obtenção das soluções de trabalho nas concentrações de 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 27 e 30 mg L^{-1} .

As leituras de absorvância foram realizadas utilizando o espectrofotômetro UV-Vis da marca Thermo Electron Corporation, modelo Aquamate, calibrado previamente com branco de água destilada. O equipamento possui faixa espectral de 150 a 900 nm, permitindo a varredura completa do espectro de absorção do composto. Por meio dessa varredura, identificou-se o comprimento de onda máximo de absorção do metribuzin, correspondente a 292 nm, conforme a Figura 5, valor que coincide com aquele reportado na literatura (Dall Agnol, 2021) e que foi utilizado para todas as medições subsequentes.

Figura 5 - Varredura Metribuzin



Fonte: Autoria própria (2024)

As leituras obtidas foram plotadas em gráfico de concentração versus absorvância, resultando em uma relação linear descrita pela equação da reta na forma $y = ax+b$, onde y representa a absorvância e x a concentração da solução. O coeficiente de determinação (R^2) foi utilizado como parâmetro de qualidade do ajuste linear, permitindo avaliar a precisão da curva e a reprodutibilidade do método analítico.

Essa curva de calibração foi empregada como referência para a quantificação das amostras coletadas nos ensaios de adsorção em leito fixo, possibilitando a determinação das concentrações residuais de metribuzin ao longo do tempo e, conseqüentemente, a construção das curvas de ruptura.

4.2 Preparação do hidrochar assistido por ácido

O método de carbonização hidrotérmica (CHT) assistido por ácido fosfórico foi adaptado a partir de Luo et al. (2024), com alterações nas condições de operação e no processo de purificação do produto sólido obtido. Para a realização do procedimento, a biomassa foi previamente misturada com 50 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4). Utilizou-se ácido fosfórico PA, com pureza $\geq 85\%$ (marca Êxodo), a fim de assegurar a impregnação uniforme do agente ativante na biomassa e iniciar as reações de hidrólise e despolimerização dos componentes lignocelulósicos.

A mistura foi agitada manualmente por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, a suspensão foi transferida para um reator do tipo autoclave, confeccionado em aço inoxidável, com revestimento interno de Teflon e volume útil de 100 mL. O reator, conforme ilustrado na Figura 6 foi inserido em uma estufa modelo SL-100 (SOLAB), com potência de 1,5 kW, onde a temperatura foi ajustada até atingir 180 °C. Nessas condições, o sistema foi mantido em regime de aquecimento estático por um período de 12 horas.

Figura 6 – Reator Hidrotérmico



Fonte: WT Indústria (2018)

Após o término do processo, o reator foi retirado da estufa e mantido em repouso até o resfriamento completo à temperatura ambiente. O produto obtido foi constituído por uma fase líquida e um sólido de coloração escura, conforme ilustrado na Figura 7. Posteriormente, o sólido foi submetido ao processo de lavagem visando à neutralização do pH e à remoção de impurezas. Na primeira etapa de lavagem, utilizaram-se 200 mL de etanol (marca Êxodo, pureza 85 %) e 250 mL de água destilada, com o objetivo de remover frações orgânicas residuais e reduzir a acidez do material.

Figura 7 - Hidrochar



Fonte: Aatoria própria (2025)

As lavagens subsequentes foram realizadas apenas com água destilada, utilizando-se volumes de 250 mL em cada ciclo, até que o pH do filtrado, medido na água que percolava abaixo do filtro atingisse valores iguais ou superiores a 4, indicando a neutralização adequada do material.

Após as lavagens, o material sólido foi submetido à secagem em estufa a 105 °C por um período de 1 hora, visando à remoção completa da umidade residual. O hidrochar seco foi, então, armazenado em um dessecador até sua utilização nos ensaios experimentais subsequentes.

4.3 Preparação da biomassa

Para preparar a biomassa, primeiramente foi necessário retirar a umidade presente nela, para isso foi inserido 167,08 g de casca de arroz em uma forma de 261,13 g, com uma altura de aproximadamente 1 cm de biomassa, em uma estufa a

70 °C, e só foi retirado da estufa quando se atingiu uma massa constante, de aproximadamente 148,81 g de massa, perdendo em torno 10,94% de sua massa inicial. Após a secagem, a biomassa foi triturada para diminuir sua granulometria para obter-se um tamanho de partícula semelhante ao do trabalho de Luo *et al.* (2024). Para isso, utilizou-se um liquidificador, o qual a massa de 148,81 g foi inserida no equipamento e ligado por 7 min em média.

Depois de triturada a biomassa, fez-se o seu peneiramento para a seleção da granulometria de interesse, utilizando-se uma mesa agitadora de peneiras (marca Bertel), com potenciômetro no nível 7, por 10 min, e os tamanhos das partículas foram separados com peneiras Tyler de tamanhos de 1,00 mm (18 mesh), 0,600 mm (30 mesh), 0,425 mm (40 mesh), 0,300 mm (50 mesh) e 0,250 mm (60 mesh), além de prato fechado (fundo) para a coleta da fração mais fina.

4.4 Construção do leito fixo

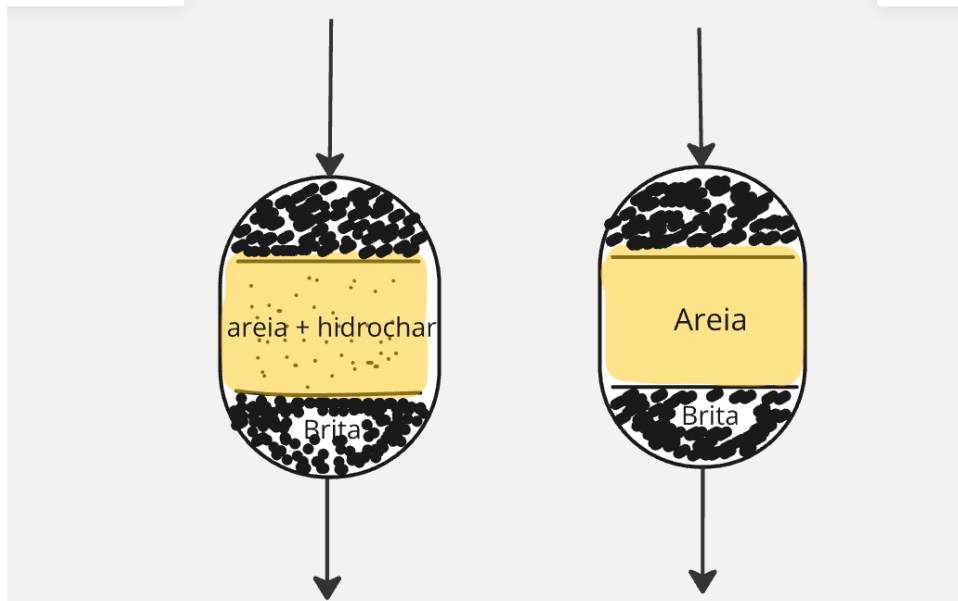
As colunas foram construídas conforme o procedimento descrito por Luo *et al.* (2024), com as devidas adaptações às condições experimentais deste estudo. Foram confeccionadas três colunas de leito fixo utilizando tubos de PVC rígido com 30 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro interno, variando-se a quantidade de hidrochar no interior de cada uma delas. No interior das colunas foi inserida uma camada de brita na base, atuando como material de suporte e drenagem, a fim de evitar o arraste de partículas finas durante a operação. Acima dessa camada, adicionou-se areia previamente peneirada, com granulometria entre 0,5 e 1,0 mm, que foi lavada com solução diluída de ácido clorídrico (HCl) para remoção de impurezas e posteriormente enxaguada com água destilada até atingir pH neutro.

O material adsorvente foi incorporado à areia conforme a proporção estabelecida para cada coluna. A primeira coluna foi utilizada como controle, contendo apenas areia e brita, totalizando 170 g de areia. Na segunda coluna, preparada com 1 % (m/m) de hidrochar, a massa total foi de 170 g, composta por 1,7 g de hidrochar e 168,3 g de areia. Já a terceira coluna, contendo 2 % (m/m) de hidrochar, também apresentou massa total de 170 g, sendo constituída por 3,4 g de hidrochar e 166,6 g de areia. Essa variação na quantidade de adsorvente teve como objetivo avaliar a influência do teor de hidrochar sobre a eficiência do sistema na remoção do herbicida metribuzin.

Para evitar a perda de material sólido e assegurar a integridade do leito durante a operação, uma rede de nylon foi instalada na extremidade inferior de cada coluna, funcionando como suporte físico para as camadas de brita e areia e permitindo, simultaneamente, a passagem do efluente tratado sem causar obstruções. A alimentação das colunas foi realizada de forma descendente, garantindo melhor distribuição do fluxo e evitando a formação de canais preferenciais no interior do leito. Para o fornecimento da solução contaminada, foi utilizado um tanque de água destilada acoplado a uma torneira reguladora de vazão, que permitiu o controle preciso do fluxo de entrada. O sistema foi montado de modo a assegurar um fluxo contínuo e homogêneo, promovendo o contato efetivo entre o efluente e o material adsorvente.

A Figura 8 apresenta de maneira esquemática a estrutura das colunas de leito fixo utilizadas neste experimento, representando tanto a configuração contendo o hidrochar quanto a coluna controle composta apenas por areia.

Figura 8 - Coluna de Leito fixo com hidrochar (esquerda) e sem hidrochar (direita)



Fonte: Autoria própria (2024)

4.5 Parâmetros de alimentação

Os parâmetros de alimentação foram definidos com base no estudo de Luo *et al.* (2024), com as devidas adaptações às condições disponíveis no laboratório. O sistema foi operado com vazão média de 4 mL min^{-1} , valor obtido a partir de testes preliminares de calibração do fluxo. Embora o estudo de referência tenha utilizado

uma bomba peristáltica para o controle de vazão, neste trabalho o ajuste foi realizado de forma manual, utilizando uma torneira reguladora acoplada ao reservatório de alimentação, devido à ausência da bomba.

Para garantir a reprodutibilidade e estabilidade da vazão durante os experimentos, foi realizado um monitoramento volumétrico ao longo de cada ensaio. Esse controle foi efetuado por meio da pesagem da água coletada em três momentos distintos: no início, no meio e no final de cada experimento. As massas obtidas foram convertidas em volume, considerando a densidade da água à temperatura ambiente, permitindo calcular a vazão média real de operação. Dessa forma, assegurou-se que o fluxo de alimentação permanecesse próximo do valor de referência de 4 mL min⁻¹ em todas as colunas avaliadas.

A solução de alimentação utilizada nas colunas de adsorção foi preparada a partir de água destilada contaminada com o herbicida metribuzin, em concentração inicial de 100 mg L⁻¹. As amostras do efluente tratado foram coletadas a intervalos regulares de cinco minutos durante todo o experimento, sendo posteriormente analisadas quanto à absorvância no espectrofotômetro UV-Vis da marca Thermo Electron Corporation, modelo Aquamate, com comprimento de onda de 292 nm.

4.6 Tratamento de dados

Para a elaboração das curvas de ruptura foram usados os dados experimentais de C_T/C_0 em função do tempo e em seguida os modelos de Thomas e Yoon-Nelson, mencionados nas equações 4 e 5, respectivamente, foram aplicados aos dados experimentais, utilizando o *software Wolfram® Mathematica* v14.3, através de licença gratuita fornecida pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, que contém comandos fundamentais para a obtenção dos parâmetros da adsorção, além dos parâmetros estatísticos como o erro quadrático médio e o coeficiente de determinação.

O erro quadrático médio (MSE) foi calculado a partir da Equação 4:

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_i (Y_i - Y_o)^2 \quad (4)$$

em que n é o número de experimentos, Y_i é o valor observado e o Y_o é o valor previsto (Petroli *et al.*, 2024).

O coeficiente de determinação (R^2) foi calculado a partir da Equação 5:

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SS_{tot}} \quad (5)$$

em que o SSE é o somatório dos desvios quadrados dos pontos da curva de regressão e o SS_{tot} somatório total dos desvios quadrados (Tellinghuisen; Bolster, 2011).

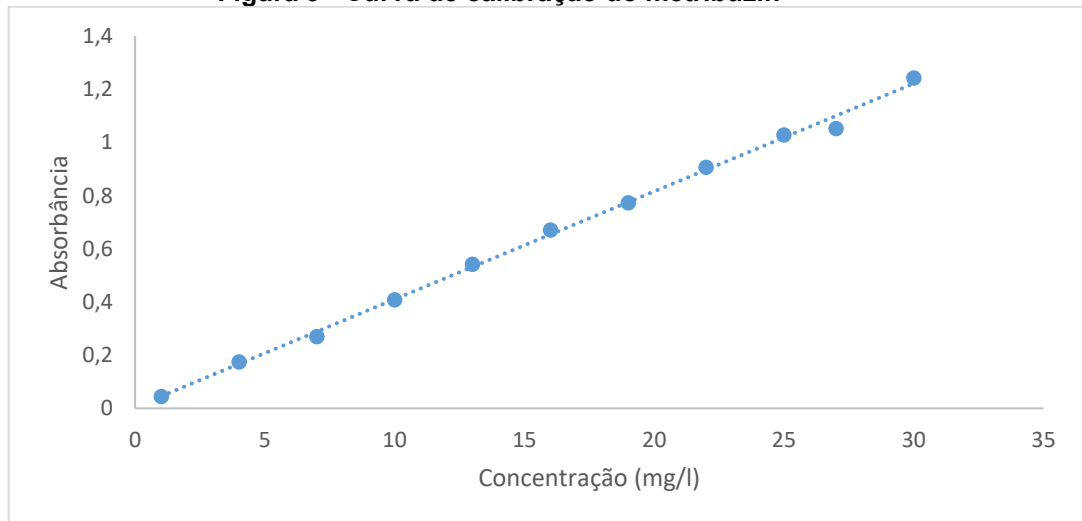
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos durante a execução experimental, abrangendo desde a caracterização dos materiais utilizados até o desempenho adsorptivo das colunas. Os dados são comparados com a literatura e discutidos com base em conceitos teóricos apresentados no capítulo anterior, permitindo avaliar a eficiência do hidrochar e a consistência dos modelos matemáticos aplicados.

5.1 Curva de calibração do corante

A Figura 9 exibe a curva de calibração elaborada com base em soluções padrão que contêm concentrações conhecidas de metribuzin, correlacionando os valores de absorvância (eixo y) com suas respectivas concentrações (eixo x). Nota-se uma relação linear entre as variáveis, o que evidencia a adequação do método analítico utilizado e a eficácia da resposta instrumental alcançada.

Figura 9 - Curva de calibração do metribuzin



Fonte: Autoria própria (2025)

A partir dos dados experimentais, foi determinada a equação da reta correspondente à curva de calibração, expressa na forma geral.

Os parâmetros da equação, bem como o coeficiente de determinação (R^2), foram calculados e estão apresentados na Tabela 1. O valor de R^2 obtido evidencia um excelente ajuste dos pontos experimentais ao modelo linear, demonstrando a confiabilidade e reprodutibilidade do método espectrofotométrico. Valores elevados de R^2 indicam uma forte correlação entre a concentração e a absorbância, confirmando a precisão dos resultados obtidos.

A obtenção dessa curva é fundamental para as etapas seguintes do estudo, uma vez que possibilita a determinação quantitativa das concentrações desconhecidas do herbicida nas amostras examinadas. Dessa forma, a curva de calibração é um passo essencial na validação do método utilizado, garantindo a precisão, exatidão e linearidade requeridas para as análises de Metribuzin em diversas matrizes.

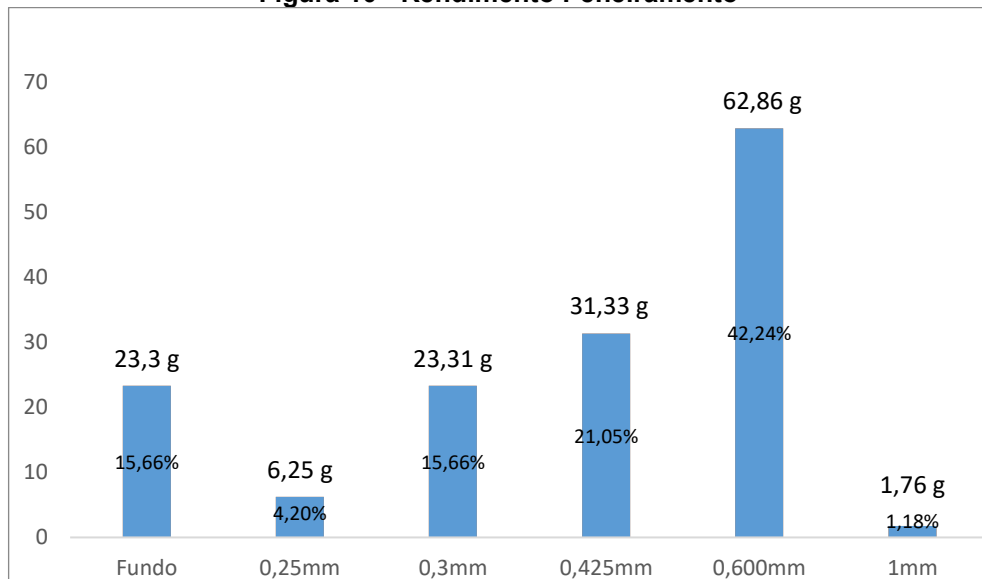
| Tabela 1 - Equação da reta e coeficiente de determinação | |
|---|------------------------|
| Medida | Resposta |
| Equação da Reta | $y = 0,0405x + 0,0048$ |
| Coeficiente de determinação (R^2) | 0,9976 |

Fonte: Autoria própria (2025)

5.2 Tamanho de partícula

O material retido em cada peneira foi submetido à pesagem individualmente em balança analítica, resultando em uma eficiência de peneiramento representado pela Figura 10.

Figura 10 - Rendimento Peneiramento

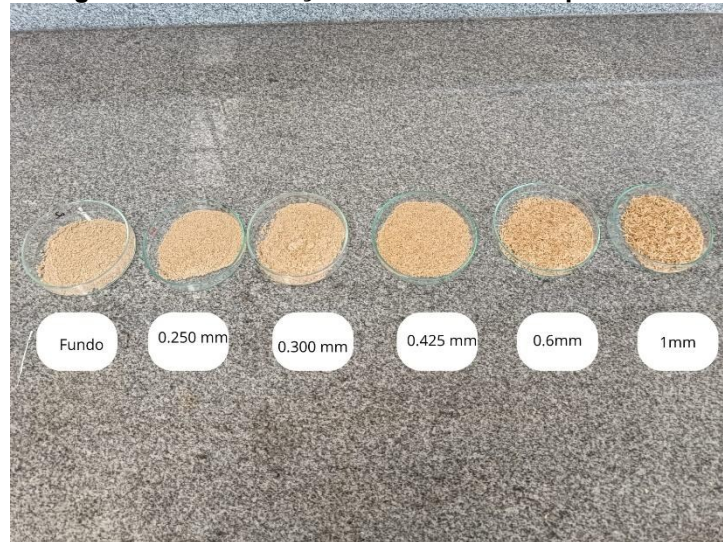


Fonte: Autoria própria (2025)

A Figura 9 apresenta a distribuição granulométrica da biomassa triturada após o processo de peneiramento, evidenciando que a maior parte do material ficou concentrada nas peneiras intermediárias, especialmente entre 0,425 mm e 0,600 mm, enquanto frações mais grossas (1,0 mm) e mais finas (prato fechado) representaram percentuais menores. Esse comportamento indica que a trituração foi eficiente em produzir partículas relativamente homogêneas, sem gerar excesso de partículas muito grandes ou excessivamente finas. A predominância de tamanhos médios é favorável tanto para a etapa de carbonização hidrotérmica quanto para a preparação do leito fixo, pois partículas muito finas dificultariam a filtração e poderiam causar compactação do leito, enquanto partículas muito grandes reduziram a área de contato com o ácido durante a síntese do hidrochar. Assim, a distribuição observada assegura boa permeabilidade ao fluxo, maior estabilidade operacional, melhor formação da zona de transferência de massa e maior reprodutibilidade dos experimentos, além de ser coerente com faixas granulométricas utilizadas na literatura para síntese de hidrochar, reforçando a adequação da preparação da biomassa.

O aspecto da biomassa em relação à sua granulometria é apresentado na Figura 11, permitindo uma visualização clara da distribuição das partículas conforme suas diferentes faixas de tamanho.

Figura 11 - Distribuição do tamanho das partículas



Fonte: Autoria própria (2025).

Foi calculado o diâmetro médio de partícula, A partir dos resultados obtidos na análise granulométrica por peneiramento, foi elaborado o Tabela 2, no qual se apresenta o cálculo do diâmetro médio de partícula do material analisado. O cálculo foi realizado por meio da média ponderada, considerando a fração mássica retida em cada faixa granulométrica e o diâmetro médio correspondente a cada classe, determinado a partir da média entre as aberturas das peneiras consecutivas. Para a fração retida no fundo, adotou-se como aproximação metade da menor abertura de peneira utilizada. Os valores apresentados no quadro permitem visualizar a contribuição de cada classe granulométrica para o valor final do diâmetro médio, possibilitando uma análise mais detalhada da distribuição do tamanho de partículas do material.

Tabela 2 – iâmetro médio de partículas

| Faixa (mm) | % retirada | X_i | $D_i * X_i$ |
|----------------------|------------|--------|-------------|
| 1,00 – 0,600 | 1,18 | 0,0118 | 0,094 |
| 0,600 – 0,425 | 42,24 | 0,4224 | 0,2164 |
| 0,425 – 0,300 | 21,05 | 0,2105 | 0,0763 |
| 0,300 – 0,250 | 15,66 | 0,1566 | 0,0431 |
| 0,250 – fundo | 4,20 | 0,0420 | 0,0053 |
| Fundo | 15,66 | 0,1566 | 0,0196 |
| Total | 100 | 1 | 0,3701 |

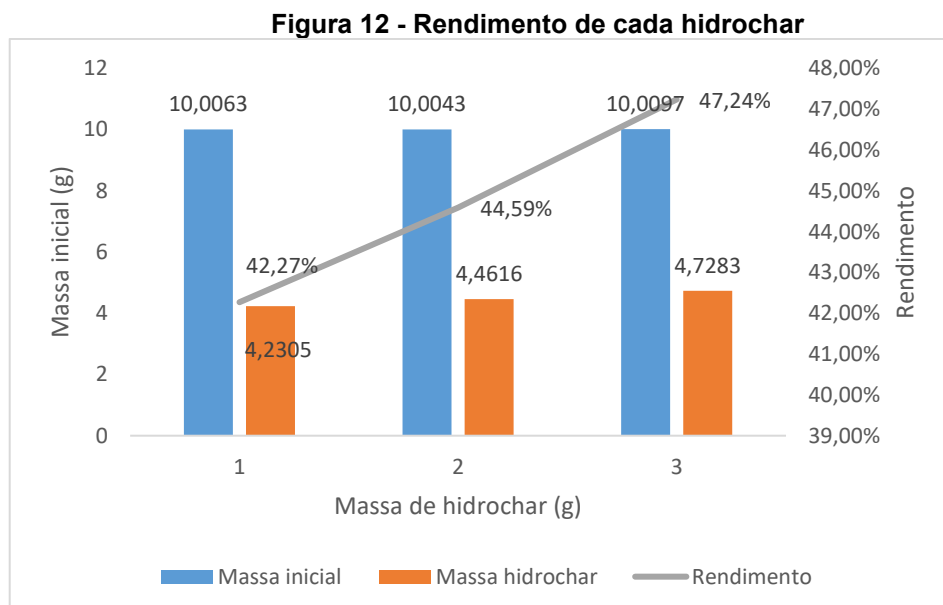
Fonte: A autoria própria (2025)

Onde X_i é a fração mássica da amostra retida na classe granulométrica i e D_i é o diâmetro médio da classe granulométrica i .

A Tabela 2 apresenta o detalhamento do cálculo do diâmetro médio de partícula do material, realizado a partir dos resultados da análise granulométrica por peneiramento. Para cada faixa granulométrica, foi considerada a fração mássica retida e o respectivo diâmetro médio da classe, obtido pela média entre as aberturas das peneiras consecutivas. A partir desses dados, aplicou-se o método da média ponderada, no qual cada classe contribui proporcionalmente ao valor final do diâmetro médio de partícula. Esse procedimento permite representar de forma mais fiel o tamanho médio das partículas do material analisado, levando em conta a distribuição real de massa entre as diferentes classes granulométricas.

5.3 Rendimento do hidrocarvão

O rendimento do processo de carbonização hidrotérmica assistida por ácido foi avaliado com base na relação entre a massa de hidrochar obtida após o processo e a massa inicial de casca de arroz utilizada em cada ensaio. A Figura 12 apresenta os valores obtidos experimentalmente para as três sínteses realizadas, representando a massa inicial da biomassa, a massa final de hidrochar e o rendimento correspondente.



Fonte: Autoria própria (2025).

Observa-se que a massa inicial de casca de arroz utilizada em todos os ensaios foi de 10 g, enquanto as massas de hidrochar obtidas variaram entre 4,2 g e 4,7 g. Consequentemente, os rendimentos calculados situaram-se na faixa de 42% a 47%. Esse resultado é condizente com a literatura, que relata valores típicos de rendimento entre 35% e 55% para hidrochars produzidos a partir de resíduos lignocelulósicos submetidos à carbonização hidrotérmica em temperaturas entre 180 °C e 250 °C (Wang *et al.*, 2018; Nogueira, 2020).

O aumento gradual do rendimento ao longo das três sínteses pode estar associado à estabilização operacional do procedimento, à homogeneização mais eficiente da biomassa com o ácido fosfórico e à oscilação da temperatura na estufa, uma vez que quando a temperatura da estufa diminui, a taxa de reação também é reduzida, levando a uma menor conversão de material lignocelulósico em hidrochar, que pode reduzir perdas mecânicas de material. Além disso, a composição da casca de arroz, rica em lignina, celulose e hemicelulose, contribui para a formação de um hidrochar mais denso e com menor degradação volátil durante a carbonização, resultando em rendimentos mais elevados em comparação com biomassas de menor teor lignocelulósico.

De acordo com Luo *et al.* (2024), o tratamento ácido promove o aumento do rendimento devido à formação de estruturas aromáticas mais condensadas e estáveis, além da redução da solubilização de compostos intermediários no meio reacional. Esse comportamento foi coerente com o observado neste trabalho, indicando que as condições de carbonização utilizadas (180 °C por 6 horas, com ácido fosfórico 5 mol/L) foram adequadas para promover a conversão da biomassa em hidrochar de forma eficiente, sem perdas excessivas por decomposição.

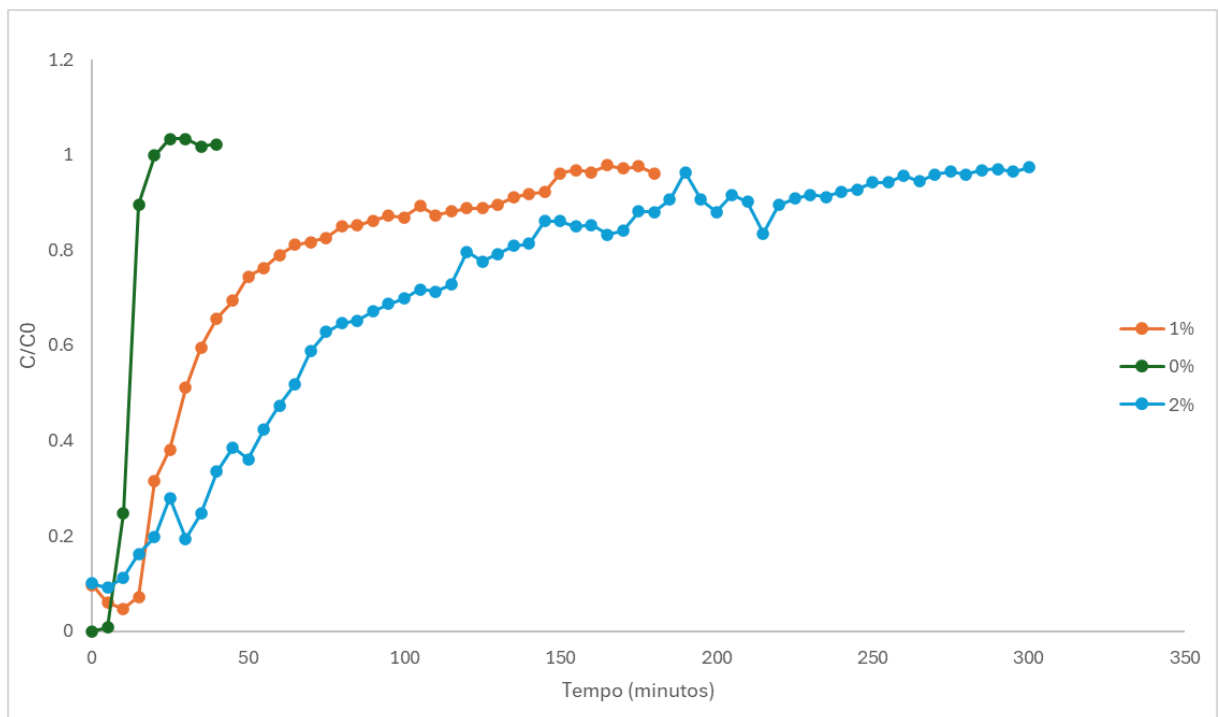
Dessa forma, os resultados obtidos confirmam a viabilidade do processo de carbonização hidrotérmica assistida por ácido fosfórico para a produção de hidrochar a partir de casca de arroz, alcançando rendimentos satisfatórios e compatíveis com os valores reportados na literatura.

5.4 Curva de ruptura e modelos matemáticos

A curva de ruptura do processo pode ser observada por meio da Figura 9, da qual compreende-se a comparação entre uma coluna somente com areia e as colunas

com 1% e 2% de hidrochar em massa. Observa-se na Figura 13 que a coluna que contém somente areia apresenta sua saturação em cerca de 25 minutos. Ao comparar as colunas que contém 1% e 2% de hidrochar em massa, pode-se observar que a coluna que contém 1% tende a estabilizar a partir de 150 minutos, enquanto a coluna que contém 2% demonstra um comportamento mais lento, estabilizando-se a partir de aproximadamente 250 minutos, o que demonstra que a saturação da coluna apresenta um perfil proporcional à saturação, indicando que quanto maior a porcentagem de hidrochar na areia, mais lenta é sua saturação.

Figura 13 - Curva de Ruptura

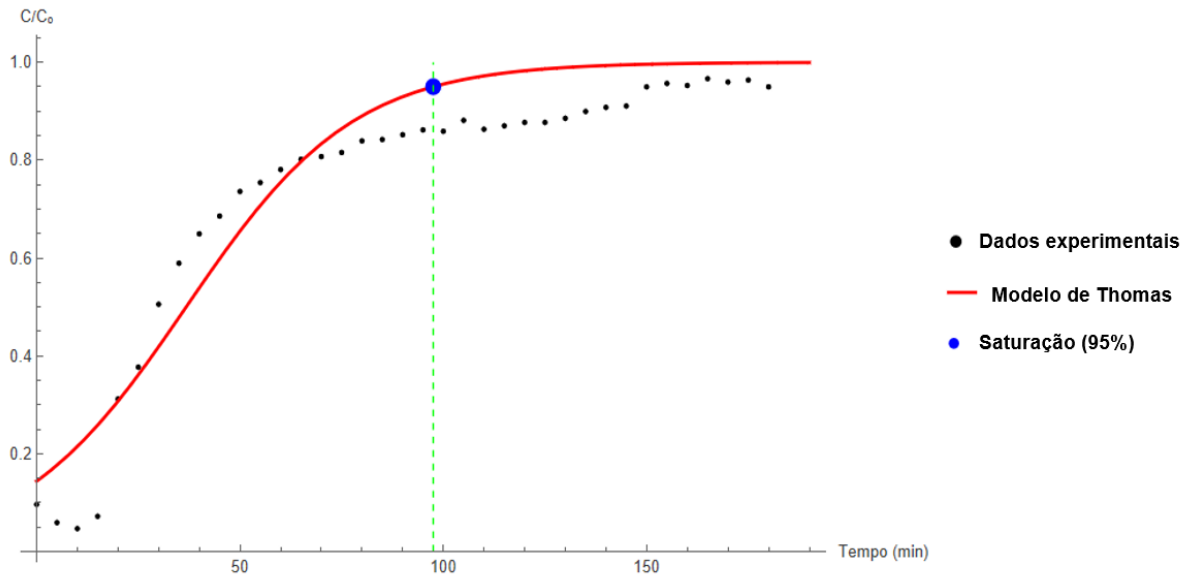


Fonte: Autoria Própria (2025)

Com relação aos modelos matemáticos, observa-se na Figura 14 uma comparação do modelo matemático de Thomas com os resultados obtidos para a coluna com 1% de hidrochar com tempo de ruptura 5% e saturação 95%.

Observa-se que a concentração no tempo zero já tem um valor maior que o ponto de ruptura, isto ocorre porque a amostra inicial já representa a coluna em plena operação, e não o instante de entrada do fluido, deslocando artificialmente o início da curva para cima (Aslim e Özdemir, 2022).

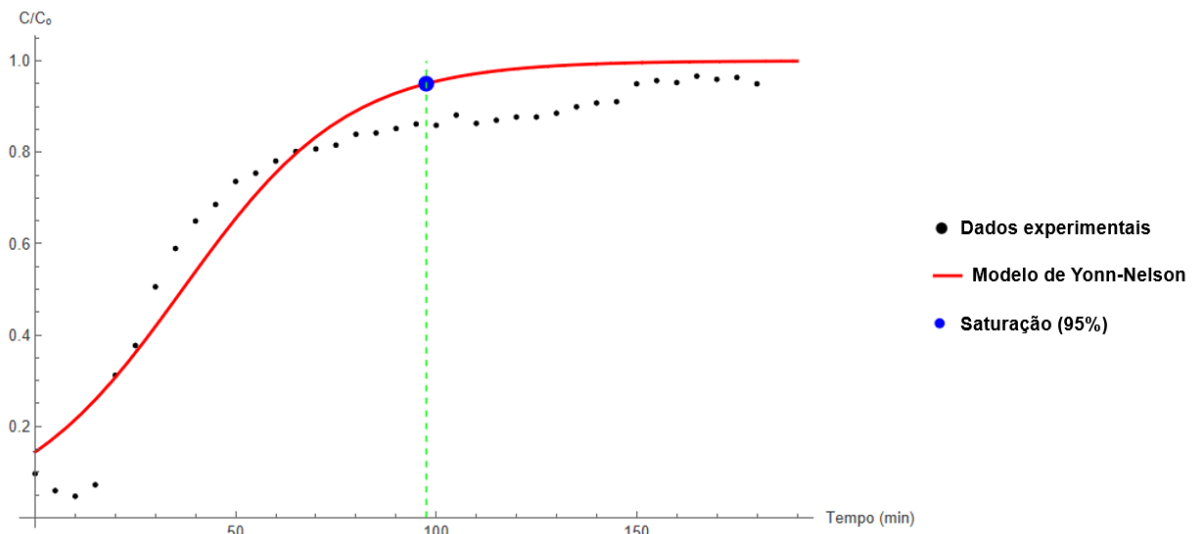
Figura 14 - Modelo de Thomas para hidrochar 1%



Fonte: Autoria Própria (2025)

Aplicando o modelo de Yonn-Nelson, avalia-se a Figura 15.

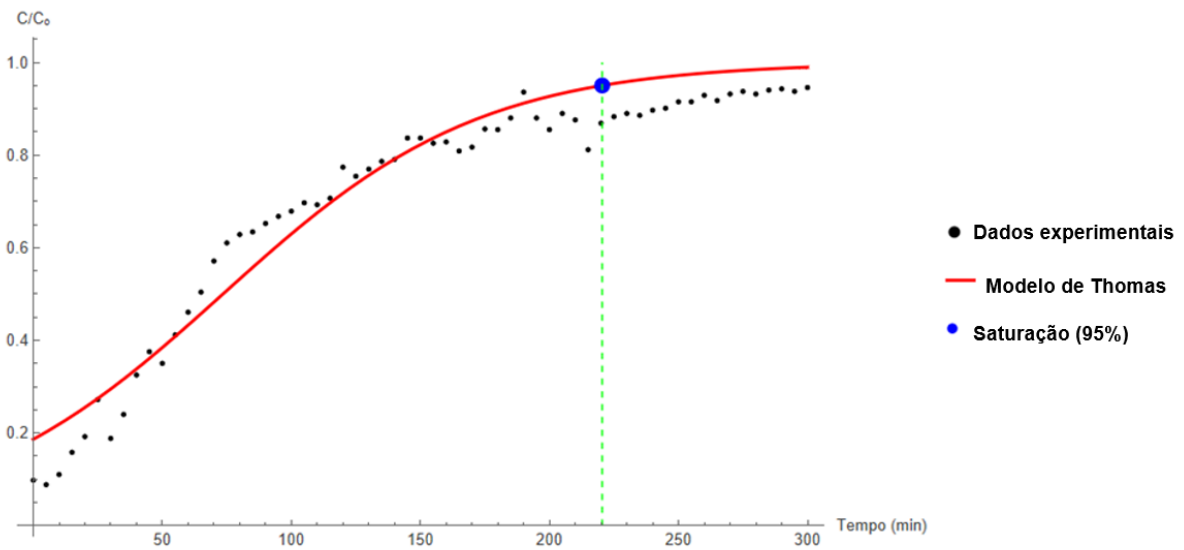
Figura 15 - Modelo de Yonn-Nelson para hidrochar 1%



Fonte: Autoria Própria (2025)

Quando avaliada a coluna contendo 2% de hidrochar, observa-se a Figura 16 para o modelo matemático de Thomas.

Figura 16 - Modelo de Thomas para hidrochar 2%

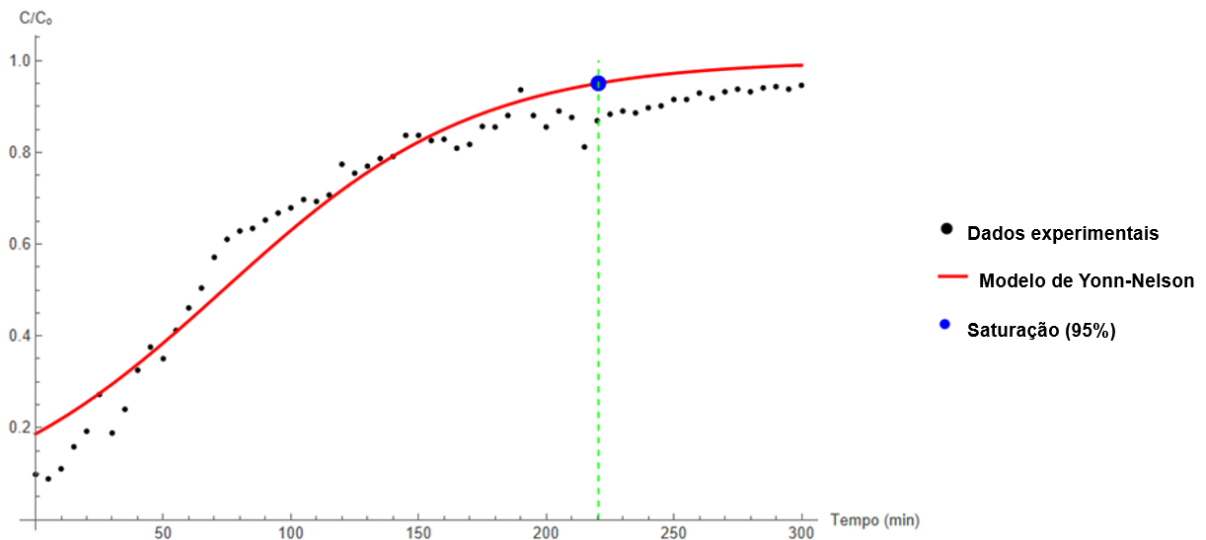


Fonte: Autoria Própria (2025)

E, quando submetida ao modelo de Yonn-Nelson, compreende-se a Figura

17.

Figura 17 - Modelo de Yonn & Nelson para hidrochar 2%



Fonte: Autoria Própria (2025)

Todos os parâmetros dos gráficos acima podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos ajustados

| | R^2 | q (mg/g) | K (min^{-1}) | τ (min) | MSE | Ponto de saturação (min) |
|----------------|--------|------------|---------------------------|--------------|--------|--------------------------|
| Thomas 1% | 0,9885 | 7620,56 | 0,000550 | - | 0,0070 | 97,52 |
| Yonn Nelson 1% | 0,9885 | - | 0,048473 | 36,7788 | 0,0070 | 97,52 |
| Thomas 2% | 0,9936 | 15232,3 | 0,000228 | - | 0,0036 | 220,45 |

| | | | | | | |
|-------------------------------|--------|---|----------|---------|--------|--------|
| Yonn Nelson 2% | 0,9936 | - | 0,020040 | 73,5149 | 0,0036 | 220,45 |
|-------------------------------|--------|---|----------|---------|--------|--------|

Fonte: Autoria própria (2025)

Em ambos os modelos, pode-se observar um comportamento da curva semelhante, confirmando que a análise dos modelos matemáticos aplicados às curvas de ruptura permite verificar a adequação da cinética de adsorção ao comportamento experimental observado nas colunas. Tanto o modelo de Thomas quanto o modelo de Yoon-Nelson apresentaram coeficientes de determinação (R^2) elevados para ambas as porcentagens de hidrochar avaliadas (1% e 2%), indicando excelente aderência aos dados. Essa concordância entre os dois modelos sugere que o processo de adsorção nas colunas ocorre de forma progressiva e controlada pela dinâmica de transferência de massa ao longo do leito fixo.

Quanto ao erro quadrático médio, ambos os modelos para 2% de hidrochar apresentaram o menor valor de erro quadrático médio, sendo este o que melhor representa os dados experimentais, indicando maior capacidade de previsão e menor discrepância entre os valores observados e os valores ajustados pelo modelo.

As Figuras 13 e 14 apresentam curvas de rupturas experimentais juntamente com os modelos de Thomas e Yonn-Nelson para hidrochar 1%. O ponto de ruptura, definido como o instante em que $C_t/C_0 = 0,05$, ocorre aproximadamente em 98 min, indicando o início da perda significativa de eficiência da coluna. Após esse tempo, a razão C_t/C_0 aumenta progressivamente até se aproximar de 1, caracterizando a saturação do leito. Quanto as Figuras 15 e 16, estas que apresentam as curvas de ruptura e saturação experimentais para ambos os modelos, demonstram que o ponto de saturação ocorre aproximadamente em 221 min.

Os parâmetros ajustados corroboram o efeito positivo do aumento da quantidade de hidrochar no prolongamento do tempo até a ruptura e, conseqüentemente, na maior capacidade de adsorção. No modelo de Thomas, o aumento do parâmetro q para a coluna com 2% de hidrochar indica maior capacidade limite de adsorção, enquanto o parâmetro k menor sugere um avanço mais gradual da zona de transferência de massa. De maneira semelhante, no modelo de Yoon-Nelson, o maior valor de τ para a coluna com 2% confirma o atraso do ponto de ruptura, reforçando que o aumento da fração mássica de hidrochar melhora significativamente o desempenho do sistema (Sonobe, 2018).

Assim, a congruência observada entre os dois modelos evidencia que o comportamento cinético das colunas não é dependente de um modelo específico, mas representa de fato a dinâmica real do processo. A forte correlação entre modelos e dados experimentais valida os resultados e demonstra que o hidrochar produzido apresenta boa consistência operacional, sendo capaz de remover o metribuzin de maneira eficaz em sistemas de fluxo contínuo.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram de forma consistente que o hidrochar de casca de arroz produzido via carbonização hidrotérmica assistida por ácido fosfórico apresenta potencial significativo para a remoção do herbicida metribuzin em sistemas de leito fixo. O rendimento do hidrochar permaneceu entre 42% e 47%, valor em concordância com a literatura especializada, reforçando a viabilidade da casca de arroz como biomassa precursora e indicando boa estabilidade operacional na síntese ao longo das replicações experimentais.

A curva de calibração apresentou elevada linearidade ($R^2 = 0,9976$), o que assegurou precisão na quantificação do metribuzin nas amostras e permitiu a construção confiável das curvas de ruptura.

Nos ensaios em coluna, foi possível observar diferenças expressivas entre os três sistemas avaliados (0%, 1% e 2% de hidrochar). A coluna controle (0%) apresentou ruptura imediatamente após os primeiros minutos e atingiu saturação em aproximadamente 25 minutos, evidenciando ausência de capacidade adsortiva relevante. Em contraste, as colunas contendo hidrochar apresentaram desempenhos significativamente superiores, tal que a coluna com 1% de HC apresentou ruptura experimental em 97,52 min, enquanto a coluna com 2% de HC apresentou ruptura experimental em 220,45 min. A saturação, como esperado, ocorreu apenas de forma posterior à ruptura — em torno de 150 min para 1% e aproximadamente 250 min para 2% — evidenciando que o avanço da zona de transferência de massa foi mais lento nos leitos contendo maiores proporções de hidrochar.

Esses tempos de ruptura, extraídos dos ajustes matemáticos, confirmam que o incremento de hidrochar no leito prolonga a vida útil da coluna e reduz a taxa de avanço da zona de transferência de massa, permitindo maior volume tratado antes da perda de eficiência.

A análise dos modelos matemáticos reforçou essa conclusão: tanto Thomas quanto Yoon–Nelson apresentaram R^2 elevados (0,9885 para 1% e 0,9936 para 2%), indicando forte consistência entre modelagem e comportamento experimental. A coluna com 2% de HC apresentou, para ambos os modelos, os menores valores de MSE (0,0036), representando o melhor ajuste e a menor discrepância entre valores observados e previstos. Além disso, o parâmetro q (modelo de Thomas) dobrou ao passar de 1% (7.620,56 mg/g) para 2% (15.232,3 mg/g), demonstrando aumento

substancial na capacidade máxima de adsorção dinâmica. No modelo de Yoon–Nelson, o parâmetro τ aumentou de 36,78 min (1 %) para 73,51 min (2 %), indicando atraso significativo na ruptura, coerente com o comportamento observado experimentalmente.

Outro ponto importante foi a relação entre a forma das curvas de ruptura e a estabilidade do processo. As colunas contendo hidrochar apresentaram perfis sigmóides típicos, com transição relativamente estreita e ausência de oscilações abruptas em C_t/C_0 , evidenciando regime de fluxo razoavelmente uniforme mesmo sem o uso de bomba peristáltica. Apesar disso, pequenas instabilidades foram registradas nos primeiros minutos de operação, sugerindo que a alimentação manual da vazão pode ter contribuído para variações locais na taxa de transferência de massa.

Em síntese, os dados obtidos demonstram a efetividade do hidrochar como adsorvente, a proporcionalidade direta entre a porcentagem de hidrochar e o desempenho do sistema, o bom ajuste dos modelos cinéticos e a consistência experimental entre ruptura, saturação e parâmetros ajustados.

Essas evidências comprovam a capacidade do hidrochar de casca de arroz em remover metribuzin de forma eficiente em sistemas de fluxo contínuo, consolidando sua aplicação como solução promissora, sustentável e de baixo custo para o tratamento de efluentes contendo herbicidas.

Como recomendações para trabalhos futuros, sugere-se aprimorar o controle experimental por meio do uso de bomba peristáltica para estabilizar a vazão, realizar coletas em intervalos menores para definir com maior precisão a curva de ruptura e aplicar técnicas de caracterização do hidrochar, como BET e análise de grupos funcionais, para correlacionar estrutura e desempenho adsorativo. Recomenda-se também repetir os ensaios em triplicata para reduzir incertezas, avaliar diferentes alturas de leito e vazões de operação, testar a regeneração e reutilização do hidrochar e, por fim, aplicar o sistema em águas reais para compreender interferências presentes em matrizes ambientais complexas.

REFERÊNCIAS

- AGRO IMPORT DO BRASIL LTDA. **Metribuzim 480 SC Agroimport: bula do produto**. Porto Alegre: Agro Import, 2022. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2022-08/metribuzim480scagroimport.pdf. Acesso em: 11 dez. 2024.
- DALL AGNOL, P. **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. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2021. Disponível em: <http://educapes.capes.gov.br/handle/capes/655554>. Acesso em: 20 dez. 2024
- ANANTHARAMAN; BEGUM. **Mass Transfer: Theory and Practice**. Tiruchirappalli: PHI Learning Private Limited, 2013. E-book (445 p.). ISBN 978-81-203-4169-2. Disponível em: https://moys.gov.iq/attachments/Mass_transfer_Theory_and_Practice.pdf. Acesso em: 6 fev. 2025.
- ANVISA. **Publicada reclassificação toxicológica de agrotóxicos. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Anvisa**, 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/publicada-reclassificacao-toxicologica-de-agrotoxicos>. Acesso em: 10 dez. 2024.
- ASLIM, B.; ÖZDEMİR, U. Fixed-bed adsorption of dyes onto modified biochar: breakthrough behavior and modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 4, p. 108–123, 2022.
- AZZAZ, Ahmed Amine et al. Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 127, p. 109882, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109882>. Acesso em: 28 nov. 2024.
- BATISTEL, Nathali Ribeiro. **Estudo de adsorção de Cr (VI) em coluna de leito fixo utilizando rejeito de carvão de beneficiamento de Moatize**. 2018. Dissertação (Mestrado em engenharia) - Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/194583>. Acesso em: 18 dez. 2024.
- BORBA, Carlos Eduardo et al. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 366-372, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.005>. Acesso em: 9 dez. 2024.
- CANTELI, AMD. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018. Disponível em: <http://www.sbicafe.ufv.br/handle/123456789/8653>. Acesso em: 20 dez.2024

CONAB. **Último levantamento da safra 2023/2024 estima produção de grãos em 298,41 milhões de toneladas**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/5728-ultimo-levantamento-da-safra-2023-2024-estima-producao-de-graos-em-298-41-milhoes-de-toneladas>>. Acesso em: 10 dez. 2024.

COONEY, Thomas J. Conceptualizing teachers' ways of knowing. **Educational studies in mathematics**, v. 38, n. 1, p. 163-187, 1999. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1003504816467>. Acesso em: 7 fev. 2025.

CRINI, Grégorio. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in polymer science**, v. 30, n. 1, p. 38-70, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>. Acesso em: 7 fev.2025.

CRUZ-OLIVARES, J. et al. Modeling of lead (II) biosorption by residue of allspice in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 21-27, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.101>. Acesso em: 12 dez. 2024.

DĄBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8). acesso em: 7 fev.2025.

DE FARIAS, M. B. et al. Fixed-bed adsorption of bisphenol A onto organoclay: Characterisation, mathematical modelling and theoretical calculation of DFT-based chemical descriptors. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 106103, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106103>. Acesso em: 19 dez. 2024.

DE FRANCO, Marcela Andrea Espina et al. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. **Journal of cleaner production**, v. 161, p. 947-956, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.197>. Acesso em: 14 dez. 2024.

DING, Lili et al. A novel hydrochar and nickel composite for the electrochemical supercapacitor electrode material. **Materials Letters**, v. 74, p. 111-114, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.070>. Acesso em: 2 dez. 2024.

DOS SANTOS, Débora et al. Removal of Emerging Contaminants from Water by Using Carbon Materials Derived from Tingui Shells. **Separations**, v. 11, n. 7, p. 215, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/separations11070215>. Acesso em: 22 jan. 2024.

FAIRCHILD, James F.; RUESSLER, D. Shane; CARLSON, A. Ron. Comparative sensitivity of five species of macrophytes and six species of algae to atrazine, metribuzin, alachlor, and metolachlor. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 17, n. 9, p. 1830-1834, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/etc.5620170924>. Acesso em: 19 nov. 2024.

FERREIRA, Carlos Sergio. **Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza da casca de arroz**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/30382838.pdf>. Acesso em: 2 dez. 2024.

FOO, Keng Yuen; HAMEED, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>. Acesso em: 4 dez. 2024.

GAI, Chao et al. Facile one-pot synthesis of iron nanoparticles immobilized into the porous hydrochar for catalytic decomposition of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 566-576, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.005>. Acesso em: 2 dez. 2024.

GARCÍA-MATEOS, Francisco J. et al. Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. **Chemical engineering journal**, v. 279, p. 18-30, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.144>. Acesso em: 9 dez. 2024.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 2. ed. Harlow, England: Longman Higher Education, 1983.

HUANG, Carol; MOHAMED, Badr A.; LI, Loretta Y. Comparative life-cycle assessment of pyrolysis processes for producing bio-oil, biochar, and activated carbon from sewage sludge. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 181, p. 106273, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106273>. Acesso em: 25 nov. 2024.

IBAMA. Disponível em:

<https://www.ibama.gov.br/component/phocadownload/file/8229-2020-12-03-ibama-perfil-ambiental-metribuzin-pdf>. Acesso em: 23 nov. 2024.

IMPrensa NACIONAL. **PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021 - DOU**

- **Imprensa Nacional**. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562#:~:text=consumo%20de%20SAC.,Art.,e%20demais%20disposições%20deste%20Anexo.&text=II%20-%20> Acesso em: 12 dez. 2024.

INSTITUTO DO AGRONEGÓCIO. **Brasil deve manter a 4ª posição dentre os 10 maiores produtores do mundo**. Disponível em: <https://pensaragro.com.br/brasil-deve-manter-a-4a-posicao-dentre-os-10-maiores-produtores-do-mundo/>. Acesso em: 15 nov. 2024.

JIAN, Xiumei et al. Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis. **Environmental Technology & Innovation**, v. 10, p. 27-35, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.01.004>. Acesso em: 4 dez. 2024.

KHATAEE, Alireza et al. Ultrasound-assisted removal of Acid Red 17 using nanosized Fe₃O₄-loaded coffee waste hydrochar. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 35, p. 72-80, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.09.004>. Acesso em: 1 dez. 2024.

LAI, Fa-ying et al. Liquefaction of sewage sludge in ethanol-water mixed solvents for bio-oil and biochar products. **Energy**, v. 148, p. 629-641, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.01.186>. Acesso em: 1 dez. 2024.

LI, Changjun et al. Hydrothermal liquefaction of desert shrub *Salix psammophila* to high value-added chemicals and hydrochar with recycled processing water. **BioResources**, v. 8, n. 2, 2013. Disponível em: <https://abrir.link/EgqJX>. Acesso em: 1 dez. 2024.

LUO, Yidan et al. Rice husk hydrochar prepared by hydrochloric acid assisted hydrothermal carbonization for levofloxacin removal in bioretention columns. **Bioresource Technology**, v. 393, p. 130105, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.130105>. Acesso em: 20 nov. 2024.

LYNAM, Joan G. et al. Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 102, n. 10, p. 6192-6199, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.035>. Acesso em: 28 nov. 2024.

MARTINEZ, Clara Lisseth Mendoza et al. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic agro-forest based biomass residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 147, p. 106004, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106004>. Acesso em: 30 nov. 2024

MASOUMI, Shima; BOAHENE, Philip E.; DALAI, Ajay K. Biocrude oil and hydrochar production and characterization obtained from hydrothermal liquefaction of microalgae in methanol-water system. **Energy**, v. 217, p. 119344, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119344>. Acesso em: 1 dez. 2024.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. McGraw-hill, 1993.

MOHAN, Dinesh et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. **Bioresource technology**, v. 160, p. 191-202, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120>. Acesso em: 25 nov. 2024.

MURARO, P.; CAMELO, C.; DENIS, F. Aproveitamento e valorização da casca de arroz: uma revisão bibliométrica. **VI Simpósio da Ciência do Agronegócio. Faculdade de Agronomia, Porto Alegre**, 2018. Disponível em: https://www.ufrgs.br/cienagro/wp-content/uploads/2018/10/Aproveitamento-e-Valorização-da-Casca-de-Arroz-CA_Uma-Revisão-Bibliométrica-Caeverton-Camelo.pdf. Acesso em: 2 dez. 2024.

NACIONAL, I. **PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021 - DOU - Imprensa Nacional**. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 20 nov. 2024.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 4 dez. 2024.

NOGUEIRA, Geraldo Daniel Ribeiro. **Carbonização hidrotérmica de resíduos de acerola (Malpighia emarginata D.C.): estudo de otimização, caracterização do hidrocarvão e aplicação**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/28921>. Acesso em: 25 nov. 2024.

NOGUEIRA, M. W. **O uso do carvão ativado produzido a partir da casca da Moringa oleifera, como adsorvente na remoção de metais pesados presentes na água**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/3294>. Acesso em: 10 dez. 2024.

OLIVEIRA, Elisangela Antonieta de. **Estudo do potencial de utilização da biomassa de Luffa cylindrica na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis**. 2007. Tese (Doutorado em ciências) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/3925>. Acesso em 7 dez. 2024.

OLIVEIRA, Letícia Raquel de. **Remoção de alumínio em sistema contínuo por adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado**. 2014. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15225>. Acesso em: 7 dez. 2024.

PAZ, Juliana Vieira; REZENDE, Vanessa Theodoro; GAMEIRO, Augusto. **Agrotóxicos no Brasil: entre a produção e a segurança alimentar**. [S. l.], 11 dez. 2023. Disponível em: <https://jornal.usp.br/artigos/agrotoxicos-no-brasil-entre-a-producao-e-a-seguranca-alimentar/>. Acesso em: 18 nov. 2025,

PERUZZO, Lucile Cecília. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/85622>. Acesso em 10. dez. 2024.

Publicada reclassificação toxicológica de agrotóxicos. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/publicada-reclassificacao-toxicologica-de-agrotoxicos>. Acesso em: 23 nov. 2024.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. L. S. **Guia de herbicidas**. 6. ed., Londrina: Edição dos autores, 2011. 697 p.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, Oscar M. et al. Engineered hydrochar production methodologies, key factors influencing agriculture wastewater treatment, and life cycle analysis: A critical review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 56, p. 104483, 20. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104483>. Acesso em: 21 nov. 2024.

SAMIR, Derouiche; SELMA, Rezzag Mohcem Om; ASMA, Serouti. The effect of herbicide metribuzin on environment and human: A systematic review. **Pharmaceutical and Biosciences Journal**, p. 10-15, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.20510/ukjpb/8/i4/1593522789>. Acesso em: 23 nov. 2024.

SCORZA JÚNIOR, R. P. Pesticidas, agricultura e recursos hídricos. **Embrapa Agropecuária Oeste. Circular técnica**, v. 12, 2006. Disponível em: www.embrapa.com.br. Acesso em: 27 jan. 2025.

SHAO, Yuchao et al. Synthesis of improved hydrochar by microwave hydrothermal carbonization of green waste. **Fuel**, v. 266, p. 117146, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117146>. Acesso em: 1 dez. 2024.

SONOBE, Henrique Gamon. Remoção de microcistina por filtros de carvão ativado granular: aplicação de modelos matemáticos para obtenção de parâmetros de dimensionamento. 2018. 97 f. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

TELLINGHUISEN, Joel; BOLSTER, Carl H. Using R2 to compare least-squares fit models: When it must fail. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 105, n. 2, p. 220-222, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2011.01.004>. Acesso em: 27 jan. 2025.

WANG, Lili et al. A new route for preparation of hydrochars from rice husk. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 24, p. 9807-9810, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.031>. Acesso em: 4 dez. 2024.

WANG, Tengfei et al. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 223-247, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>. Acesso em: 21 nov. 2024.

WT INDÚSTRIA. **Produtos e equipamentos**. São Carlos: WT Indústria, [s.d.]. Disponível em: <https://wtindustria.com.br/>. Acesso em: 13 dez. 2025

ZHONG, Hua et al. Efficient adsorption removal of carbamazepine from water by dual-activator modified hydrochar. **Separation and Purification Technology**, v. 353, p. 128287, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128287>. Acesso em: 23 jan. 2024.

ZHU, Guangkuo et al. Characterization and pelletization of cotton stalk hydrochar from HTC and combustion kinetics of hydrochar pellets by TGA. **Fuel**, v. 244, p. 479-491, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.039>. Acesso em: 30 nov. 2024.

APÊNDICE A – CÓDIGO DO MODELO MATEMÁTICO PARA 1% DE HIDROCHAR

Apêndice A – Código do modelo matemáticos para 1% de Hidrochar

```

concentracao1 = {8.483036, 5.210305, 4.127597, 6.342227, 27.455033, 33.187555,
44.506775, 51.888875, 57.17938, 60.37829, 64.80755, 66.407005, 68.74467,
70.590195, 71.082335, 71.820545, 73.91214, 74.15821, 75.019455, 75.8807,
75.63463, 77.60319, 76.003735, 76.61891, 77.234085, 77.234085, 77.972295,
79.202645, 79.940855, 80.186925, 83.631905, 84.24708, 83.877975, 85.108325,
84.49315, 84.862255, 83.631905}; conc1 = {0.096332455, 0.05916767,
0.046872553, 0.072021656, 0.311776437, 0.376874347, 0.505414206,
0.589244549, 0.649322962, 0.685649444, 0.735947649, 0.75411089, 0.780657166,
0.801614751, 0.807203441, 0.815586475, 0.839338406, 0.84213275, 0.851912957,
0.861693164, 0.858898819, 0.881253577, 0.863090336, 0.870076198, 0.87706206,
0.87706206, 0.885445094, 0.899416818, 0.907799852, 0.910594197, 0.949715024,
0.956700886, 0.952509369, 0.966481092, 0.959495231, 0.963686748,
0.949715024}; tempo1 = {0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75,
80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150, 155, 160, 165,
170, 175, 180}; dados1 = Transpose[{tempo1, conc1}]; modelo1 = 1/(1 + Exp[(k/4) (q
1.7 - 88.06*4 t)]); ajuste = NonlinearModelFit[dados1, modelo1, {{k, 1}, {q, 13}}, t];
Show[ListPlot[dados1, PlotStyle -> Black, PlotMarkers -> {Automatic, 6.25},
PlotLegends -> {"Dados Experimentais"}], Plot[ajuste[t], {t, -20, 300}, PlotStyle ->
Red, PlotLegends -> {"Modelo"}], PlotRange -> {{-20, 300}, {0, 1}}, AxesLabel ->
{"Tempo (s)", "Concentração (mg/L)"}, PlotLabel -> "Modelo Logístico", GridLines ->
Automatic, ImageSize -> Large, AxesOrigin -> {0, 0}] ajuste["ANOVATable"]
Grid[Transpose[{#, ajuste[#]} &[{"AdjustedRSquared", "AIC", "BIC", "RSquared",
"BestFitParameters"}]], Alignment -> Left]
{Transpose[{ajuste["ParameterEstimates"]][All]

```

Fonte: Autoria própria (2025)

APÊNDICE B – CÓDIGO DO MODELO MATEMÁTICO PARA 2% DE HIDROCHAR

Apêndice B – Código do modelo matemáticos para 1% de Hidrochar

```

concentracao1 = {8.630678, 7.79404, 9.713386, 13.94579, 16.923237, 23.960839,
16.57783, 21.130125, 28.63526, 33.06452, 30.84989, 36.26343, 40.569655,
44.38374, 50.28942, 53.7344, 55.333855, 55.825995, 57.42545, 58.778835,
59.763115, 61.36257, 60.993465, 62.223815, 68.129495, 66.407005, 67.76039,
69.23681, 69.605915, 73.66607, 73.66607, 72.68179, 72.92786, 71.20537,
71.94358, 75.38856, 75.265525, 77.480155, 82.401555, 77.480155, 75.265525,
78.3414, 77.11105, 71.45144, 76.495875, 77.726225, 78.3414, 77.972295,
78.956575, 79.32568, 80.55603, 80.55603, 81.78638, 80.8021, 82.03245, 82.52459,
82.03245, 82.77066, 83.01673, 82.52459, 83.2628}; conc1 =
{0.09800906200317965, 0.08850828980240745, 0.11030417896888485,
0.15836690892573246, 0.19217848058142176, 0.27209674085850555,
0.18825607540313422, 0.23995145355439473, 0.3251789688848512,
0.3754771746536453, 0.35032807176924824, 0.41180365659777424,
0.46070468998410175, 0.5040170338405633, 0.5710813081989553,
0.6102021349080172, 0.6283653758800818, 0.6339540654099478,
0.6521173063820123, 0.6674862025891438, 0.6786635816488757,
0.6968268226209402, 0.6926353054735408, 0.7066070292982058,
0.7736713036565979, 0.7541108903020668, 0.7694797865091983,
0.7862458550987963, 0.7904373722461957, 0.8365440608675904,
0.8365440608675904, 0.8253666818078583, 0.8281610265727912,
0.8086006132182603, 0.8169836475130593, 0.8561044742221213,
0.8547073018396547, 0.8798564047240518, 0.9357433000227118,
0.8798564047240518, 0.8547073018396547, 0.8896366114013172,
0.8756648875766524, 0.8113949579831934, 0.8686790256643198,
0.8826507494889848, 0.8896366114013172, 0.8854450942539178,
0.8966224733136499, 0.9008139904610494, 0.9147857142857144,
0.9147857142857144, 0.9287574381103793, 0.9175800590506472,
0.9315517828753123, 0.9371404724051784, 0.9315517828753123,
0.9399348171701114, 0.9427291619350443, 0.9371404724051784,
0.9455235066999773}; tempo1 = {0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65,
70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150, 155,
160, 165, 170, 175, 180, 185, 190, 195, 200, 205, 210, 215, 220, 225, 230, 235, 240,
245, 250, 255, 260, 265, 270, 275, 280, 285, 290, 295, 300}; dados1 =
Transpose[{tempo1, conc1}]; modelo1 = 1 / (1 + Exp[(k / 4) (q 1.7 - 88.06 × 4 t)]);
ajuste = NonlinearModelFit[dados1, modelo1, {{k, 1}, {q, 13}}, t];
Show[ListPlot[dados1, PlotStyle Black, PlotMarkers {Automatic, 6.25}, PlotLegends
{"Dados Experimentais"}], Plot[ajuste[t], {t, -20, 300}, PlotStyle Red, PlotLegends
{"Modelo"}], PlotRange {{-20, 300}, {0, 1}}, AxesLabel {"Tempo (s)", "Concentração
(mg/L)"}, PlotLabel "Modelo Logistico", GridLines Automatic, ImageSize Large,
AxesOrigin {0, 0}] ajuste["ANOVATable"] Grid[Transpose[#, ajuste[#]]
&[{"AdjustedRSquared", "AIC", "BIC", "RSquared", "BestFitParameters"}]], Alignment
Left] {Transpose[ajuste["ParameterEstimates"]][All, "ConfidenceInte

modelo2 = 1 - 1 + 88.06 × 4 t q 3.4 a ; ajuste2 = NonlinearModelFit[dados1,
modelo2, {{q, 50}, {a, 0.5}}, t]; Show[ListPlot[dados1, PlotStyle Black, PlotMarkers
{Automatic, 6.25}, PlotLegends {"Dados Experimentais"}], Plot[ajuste2[t], {t, -20,

```

```

300}, PlotStyle Red, PlotLegends {"Modelo"}], PlotRange {{-20, 300}, {0, 1}},
AxesLabel {"Tempo (s)", "Concentração (mg/L)"}, PlotLabel "Modelo Logistico",
GridLines Automatic, ImageSize Large, AxesOrigin {0, 0}] ajuste2["ANOVATable"]
Grid[Transpose[{#, ajuste2[#]} &[{"AdjustedRSquared", "AIC", "BIC", "RSquared",
"BestFitParameters"}]], Alignment Left]
{Transpose[{ajuste2["ParameterEstimates"]][All, "Confide

{{Missing[][All, ConfidenceInterval]}, Missing[][All, Parameter]} 4 TCCGiovani.nb
In[646]:= modelo3 = 1 / (1 + Exp[-k (t - τ)]); ajuste3 = NonlinearModelFit[dados1,
modelo3, {{k, 0.01}, {τ, 20}}, t]; Show[ListPlot[dados1, PlotStyle Black, PlotMarkers
{Automatic, 6.25}, PlotLegends {"Dados Experimentais"}], Plot[ajuste3[t], {t, -20,
300}, PlotStyle Red, PlotLegends {"Modelo"}], PlotRange {{-20, 300}, {0, 1}},
AxesLabel {"Tempo (s)", "Concentração (mg/L)"}, PlotLabel "Modelo Logistico",
GridLines Automatic, ImageSize Large, AxesOrigin {0, 0}] ajuste3["ANOVATable"]
Grid[Transpose[{#, ajuste3[#]} &[{"AdjustedRSquared", "AIC", "BIC", "RSquared",
"BestFitParameters"}]], Alignment Left]
{Transpose[{ajuste3["ParameterEstimates"]][All, "Confid

```

Fonte: Aatoria própria (2025)

APÊNDICE C – DADOS DA COLUNA DE CONTROLE

Apêndice C - Dados coluna de controle

| Tempo | Concentração(mg/L) |
|-------|--------------------|
| 0 | -0.670768 |
| 5 | 0.756438 |
| 10 | 21.622265 |
| 15 | 77.972295 |
| 20 | 86.830815 |
| 25 | 89.90669 |
| 30 | 89.90669 |
| 35 | 88.553305 |
| 40 | 88.92241 |

Fonte: Autoria própria (2025)

APÊNDICE D – DADOS DA COLUNA COM 1% DE HIDROCHAR

Apêndice D - Dados coluna de controle

| Tempo(minutos) | Concentração (mg/L) |
|----------------|---------------------|
| 0 | 8.483036 |
| 5 | 5.210305 |
| 10 | 4.127597 |
| 15 | 6.342227 |
| 20 | 27.455033 |
| 25 | 33.187555 |
| 30 | 44.506775 |
| 35 | 51.888875 |
| 40 | 57.17938 |
| 45 | 60.37829 |
| 50 | 64.80755 |
| 55 | 66.407005 |
| 60 | 68.74467 |
| 65 | 70.590195 |
| 70 | 71.082335 |
| 75 | 71.820545 |
| 80 | 73.91214 |
| 85 | 74.15821 |
| 90 | 75.019455 |
| 95 | 75.8807 |
| 100 | 75.63463 |
| 105 | 77.60319 |
| 110 | 76.003735 |
| 115 | 76.61891 |
| 120 | 77.234085 |
| 125 | 77.234085 |
| 130 | 77.972295 |
| 135 | 79.202645 |
| 140 | 79.940855 |
| 145 | 80.186925 |
| 150 | 83.631905 |
| 155 | 84.24708 |
| 160 | 83.877975 |
| 165 | 85.108325 |
| 170 | 84.49315 |
| 175 | 84.862255 |
| 180 | 83.631905 |

Fonte: Autoria própria (2025)

APÊNDICE E – DADOS DA COLUNA COM 2% DE HIDROCHAR

Apêndice E - Dados coluna de controle

| Tempo(minutos) | Concentração (mg/L) |
|----------------|---------------------|
| 0 | 8.630678 |
| 5 | 7.79404 |
| 10 | 9.713386 |
| 15 | 13.94579 |
| 20 | 16.923237 |
| 25 | 23.960839 |
| 30 | 16.57783 |
| 35 | 21.130125 |
| 40 | 28.63526 |
| 45 | 33.06452 |
| 50 | 30.84989 |
| 55 | 36.26343 |
| 60 | 40.569655 |
| 65 | 44.38374 |
| 70 | 50.28942 |
| 75 | 53.7344 |
| 80 | 55.333855 |
| 85 | 55.825995 |
| 90 | 57.42545 |
| 95 | 58.778835 |
| 100 | 59.763115 |
| 105 | 61.36257 |
| 110 | 60.993465 |
| 115 | 62.223815 |
| 120 | 68.129495 |
| 125 | 66.407005 |
| 130 | 67.76039 |
| 135 | 69.23681 |
| 140 | 69.605915 |
| 145 | 73.66607 |
| 150 | 73.66607 |
| 155 | 72.68179 |
| 160 | 72.92786 |
| 165 | 71.20537 |
| 170 | 71.94358 |
| 175 | 75.38856 |
| 180 | 75.265525 |
| 185 | 77.480155 |
| 190 | 82.401555 |
| 195 | 77.480155 |
| 200 | 75.265525 |

| | |
|-----|-----------|
| 205 | 78.3414 |
| 210 | 77.11105 |
| 215 | 71.45144 |
| 220 | 76.495875 |
| 225 | 77.726225 |
| 230 | 78.3414 |
| 235 | 77.972295 |
| 240 | 78.956575 |
| 245 | 79.32568 |
| 250 | 80.55603 |
| 255 | 80.55603 |
| 260 | 81.78638 |
| 265 | 80.8021 |
| 270 | 82.03245 |
| 275 | 82.52459 |
| 280 | 82.03245 |
| 285 | 82.77066 |
| 290 | 83.01673 |
| 295 | 82.52459 |
| 300 | 83.2628 |