

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – CAMPUS CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

**ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM BIOCARVÕES OBTIDOS A PARTIR DE COLMO DE
BAMBU**

MARIANA SBIZZARO

**CASCAVEL – PARANÁ - BRASIL
FEVEREIRO - 2016**

MARIANA SBIZZARO

**ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM BIOCARVÕES OBTIDOS A PARTIR DE COLMO DE
BAMBU**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Profº Dr. Sílvio César Sampaio.

Coorientador: Profº Dr. Ralpho Rinaldo dos Reis.

**CASCADEL – PARANÁ - BRASIL
FEVEREIRO - 2016**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S287a

Sbizzaro, Mariana

Adsorção de atrazina em biocarvões obtidos a partir de colmo de bambu./Mariana Sbizzaro. Cascavel, 2016.

19 p.

Orientador: Prof. Dr. Silvio César Sampaio

Coorientador: Prof. Dr. Ralpho Rinaldo dos Reis

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná,
Campus de Cascavel, 2016

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Agrícola

1. Isoterma de Freundlich. 2. Isoterma de Langmuir. 3. Estudo cinético. 4.
Phyllostachys aurea. I. Sampaio, Silvio César. II. Reis, Ralpho Rinaldo dos.
III. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. IV. Título.

CDD 21.ed. 630.205

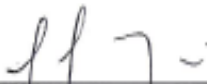
CIP-NBR 12899

Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Beijo – CRB 9ª/965

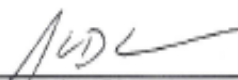
MARIANA SBIZZARO

**ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM BIOCARVÕES OBITIDOS A PARTIR DE COLMO
DE BAMBU**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação stricto sensu
em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do
título de Mestra em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos hídricos e
saneamento ambiental, linha de pesquisa Saneamento ambiental, APROVADO(A)
pela seguinte banca examinadora:


Orientador(a) - Silvio César Sampaio

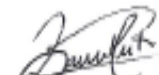
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Jonathan Dieter

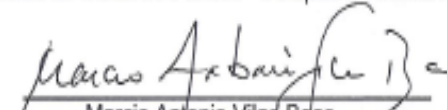
Universidade Federal do Paraná - Campus de Palotina (UFPR)


Ralpo Rinaldo dos Reis

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Danielle Medina Rosa

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Marcio Antonio Vilas Boas

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 12 de fevereiro de 2016

BIOGRAFIA

Mariana Sbizzaro nasceu em 16 de março de 1987, na cidade de Uberaba, Minas Gerais, Brasil e cursou Engenharia Ambiental na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Londrina, durante os anos de 2008 a 2013. Estagiou e trabalhou na indústria Confepar Agro-Industrial Cooperativa Central, no ano de 2013, como responsável pela área de Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais e Tratamento de Efluentes Agroindustriais. Ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI) na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), campus Cascavel, no primeiro semestre de 2014, como aluna regular do mestrado na área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, sob orientação do Professor Dr. Silvio César Sampaio, tendo bolsa de estudos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”.

(Cora Coralina)

Aos meus pais Márcia e Daniel, e toda
minha família, pelo amor, apoio e
incentivo.

DEDICO E OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pela valiosa oportunidade de crescimento, sempre ao meu lado, me protegendo e guiando minha caminhada.

Aos Professores Dr. Silvio César Sampaio e Dr. Ralpho Rinaldo dos Reis pelo incentivo, por todos os conhecimentos transmitidos e pela dedicada orientação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, da UNIOESTE, campus Cascavel, e ao corpo docente da instituição, pelo aprendizado e pela oportunidade de realização desta etapa.

À CAPES pela concessão da bolsa e auxílio financeiro.

À Professora Dra. Tatiane Cristina Dal Bosco, por guiar meus primeiros passos na trajetória acadêmica, pelo carinho em todos os momentos, pelos conselhos valiosos e, acima de tudo, por sua amizade.

À pesquisadora Dra. Cláudia M. B. F. Maia e a empresa Embrapa Florestas, pela concessão do material de trabalho.

À Universidade Federal do Paraná, campus Palotina, pela parceria nas análises.

Aos amigos do PGEAGRI, pelos inesquecíveis momentos juntos, pela convivência e por continuarem presentes sempre. Em especial a amiga Simone M. Dellagostin pela parceria e irmandade, tornando-se um pedaço da minha família em Cascavel, sempre com um sorriso de incentivo e apoio.

Aos amigos do laboratório Marcelo Bevilacqua Remor, Margaret S. Nardelli, Jefferson N. dos Santos, Kathleen J. Model, Francielle Beraldi, Mariângela C. Xâvier e Marina G. Rauber por tornarem o laboratório um ambiente agradável e fraterno.

Aos meus pais Daniel e Márcia pelo suporte emocional e espiritual, pelo grande apoio, cuidado, amor incondicional e amparo que recebi sempre que precisei. Agradeço por serem meus maiores incentivadores em tudo que tenho realizado. Ao meu irmão Daniel e cunhada Ludmilla que apesar da distância sempre estiveram na torcida.

Ao meu noivo Diego, pelo amor, carinho, apoio, companheirismo, por dividir comigo esta caminhada tornando-a mais fácil e prazerosa.

Meu muito obrigada a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para que fosse possível a conclusão desta etapa.

ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM BIOCARVÕES OBTIDOS A PARTIR DE COLMO DE BAMBU

RESUMO

O setor agrícola possui grande destaque na economia brasileira, a produção agrícola está associada ao uso de pesticidas durante o ciclo das culturas, como é o caso da atrazina, que pode causar a contaminação do ambiente, quando não atinge seu alvo. Sendo assim, alternativas que minimizem as contaminações e impactos negativos da prática agrícola são essenciais e urgentes. Desta forma, o presente estudo teve por objetivo avaliar a capacidade de três biocarvões, em adsorver o herbicida atrazina. Para tanto, foram utilizados três biocarvões, produzidos a partir do colmo de bambu, da espécie *Phyllostachys aurea* à 350°C, 450°C e 550°C, nomeados BE350, BE450 e BE550. Os biocarvões foram caracterizados quanto as propriedades físicas e químicas, por meio de análise elementar, caracterização de grupos funcionais (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR), avaliação da morfologia das superfícies (Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV), bem como, área superficial específica (ASE_{BET}) e porosidade. Estudo cinético foi realizado, visando determinar o tempo de equilíbrio do processo de adsorção, bem como, o mecanismo cinético que controla o processo. Também foram modeladas isotermas de Langmuir e Freundlich. A determinação da atrazina, após os ensaios de adsorção, foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Performance (CLAE). As análises realizadas apontaram que a capacidade de adsorção dos biocarvões diminuiu na ordem de BE 450 > BE 350 > BE 550, e tal capacidade está associada às características físicas e químicas dos biocarvões. Os três biocarvões são bem representados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Todos biocarvões exibiram elevada afinidade para a adsorção do herbicida atrazina, contudo, o biocarvão produzido à 450 °C demonstra maior capacidade de adsorção.

Palavras-chave: isoterma de Freundlich, isoterma de Langmuir, modelo cinético, *Phyllostachys aurea*.

ADSORPTION OF ATRAZINE IN BIOCHAR OBTAINED FROM BAMBOO CULM

ABSTRACT

The agricultural sector has great influence in Brazilian economy. Furthermore, agricultural yield has been associated with pesticides application during crop cycle, which atrazine is applied for example, since it can cause environmental contamination when it does not reach its target. Thus, there are some essential and imperative options that can minimize contamination and negative impacts during agricultural practices. So, present study aimed at evaluating the ability of three biochars in atrazine adsorption. Therefore, three biochars produced from bamboo culm were used, whose species is *Phyllostachys aurea*, and temperature ranged at 350 °C, 450 °C and 550 °C. The three studied biochars were named as BE350, BE450 and BE550. They were characterized based on their physical and chemical properties by elemental analysis, characterization of functional groups (Infrared Spectroscopy Fourier Transform - FTIR), surfaces morphology evaluation (Scanning Electron Microscopy - SEM) as well as specific surface area (ASE_{BET}) and porosity. A kinetic study was carried out to determine the equilibrium period of adsorption process and the kinetic mechanism that controls such process. Langmuir and Freundlich isotherms were also modeled during this trial. Atrazine determination, after the adsorption test, was carried out by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The obtained analyses showed that the adsorption capacity of biochars decreased in the following order: BE 450 > BE 350 > BE 550, and such capacity has been associated with the physical and chemical characteristics of biochars. The three studied biochars are well represented by the kinetic model of pseudo-second order. At last, all biochars have shown high affinity to adsorb atrazine; however, the biochar that was produced at 450 °C has shown the highest adsorption capacity.

Keywords: Freundlich isotherm, kinetic model, Langmuir isotherm, *Phyllostachys aurea*.

SUMÁRIO

ARTIGO - Adsorção de atrazina em biocarvões obtidos a partir de colmo de bambu (Proposta de artigo a ser enviado a Chemosphere – Classificação QUALIS/CAPES A1, nas Ciências Agrárias)

LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	2
2.1 Materiais	2
2.1.1 Produção e caracterização do biocarvão	2
2.2 Ensaio de adsorção	3
2.2.1 Estudo cinético.....	3
2.2.2 Isotermas de adsorção.....	4
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	6
3.1 Caracterização dos biocarvões	6
3.1.1 Propriedades físico-químicas	6
3.1.2 Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	7
3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	8
3.2 Testes preliminares.....	9
3.3 Estudo de equilíbrio cinético	9
3.3.1 Efeito da concentração inicial de atrazina e tempo de equilíbrio cinético	9
3.3.2 Modelos cinéticos	10
3.3.3 Isotermas de adsorção.....	12
4 CONCLUSÃO	14
REFERÊNCIAS	15

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades físico-químicas dos biocarvões	6
Tabela 2 Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem	11
Tabela 3 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção da atrazina nos três biocarvões (BE350, BE450 e BE550)	13

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para os três biocarvões (BE350, BE450 e BE550).	7
Figura 2 Imagens de microscopia eletrônica de varredura A) BE 350 B) BE 450 C) BE550, D) imagem ampliada BE350 E) imagem ampliada BE450 F) imagem ampliada BE550.	8
Figura 3 Cromatograma da amostra de atrazina e respectivo tempo de retenção.	9
Figura 4 Tempo de equilíbrio para adsorção de atrazina nos três biocarvões, nas concentrações iniciais de 2 mg L^{-1} , de atrazina.	10
Figura 5 Isotermas de adsorção da atrazina para os três biocarvões (BE350, BE450 e BE550), com concentrações iniciais de atrazina de 2 mg L^{-1} , 4 mg L^{-1} , 6 mg L^{-1} , 8 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1}	12

ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM BIOCARVÕES OBTIDOS A PARTIR DE COLMO DE BAMBU

1 INTRODUÇÃO

O avanço da agricultura acarretou um aumento da produção alimentícia e consequentemente o uso generalizado de pesticidas. No entanto, a elevada utilização de pesticidas constitui um risco para o meio ambiente. Diversos estudos apontam contaminações diretas e indiretas do solo (JENNINGS e LI, 2014), águas superficiais e subterrâneas (DELLAMATRICE e MONTEIRO, 2014; PALMA et al., 2014), alimentos (WU et al., 2011a; PANSERI, et al., 2014; BOADA et al., 2014), animais e seres humanos (KUMARI et al., 2015; BARNHOORN et al., 2015; RUIZ-SUÁREZ et al., 2015).

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamina-s-triazina) é um herbicida de ação seletiva de pré e pós-emergência, amplamente utilizado para controle de ervas daninhas de folhas largas e gramíneas em culturas agrícolas de milho, sorgo e cana-de-açúcar (BORRAS et al., 2010; MUDHOO e GARG, 2011). Tal herbicida é altamente móvel, sendo tóxico para os organismos aquáticos, plantas e seres humanos, quando não atinge seu alvo (LASSERRE et al., 2012)

Sendo assim, técnicas de remoção de pesticidas são necessárias para atender os requisitos de qualidade ambiental. A adsorção é uma dentre as técnicas para a remoção de triazinas (ROJAS et al., 2015). Esta técnica é considerada uma das mais eficazes para a remoção de contaminantes, já que, possui baixo custo e facilidade de aplicação (WENG et al., 2014; WANG et al., 2015).

O biocarvão é um produto proveniente do processo de pirólise da matéria orgânica em condições de pouca ou nenhuma presença de oxigênio, resultando em um produto rico em carbono, de granulação fina e porosa (SOHI et al., 2009; STOCKMANN, 2011), tal material vem sendo apontado como eficiente adsorvente de pesticidas, recebendo cada vez mais a atenção dos meios científicos (YANG et al., 2006; ZHANG et al., 2006; CAO et al., 2009; ZHENG et al., 2010; JONES et al., 2011; ZHANG et al., 2013; ZHAO et al., 2013; ZHU et al., 2014; LIU et al., 2015; REN et al., 2016).

Além da capacidade de reter contaminantes os biocarvões possuem diversas vantagens, melhorando as características físicas dos solos, sequestrando carbono, tratando efluentes e reduzindo a produção de gases do efeito estufa (LAIRD et al., 2010; CHEN et al., 2011b; DOYDORA et al., 2011).

Embora existam estudos nesta área, pesquisas ainda mais minuciosas a respeito da adsorção de pesticidas em biocarvões são fundamentais, afim de esclarecer questões como a interferência das características físico-químicas no processo de adsorção e ganhos relativos à sua aplicação tanto em solo, quanto em águas. Conhecendo-se os benefícios da utilização

do biocarvão como adsorvente de contaminantes e a utilização exacerbada da atrazina na agricultura moderna, o presente estudo tem por objetivo avaliar a capacidade de três biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise, em adsorver o herbicida atrazina.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

A atrazina ($C_8H_{14}ClN_5$), com pureza 99%, foi adquirida junto à Sigma-Aldrich Corporation e a solução estoque preparada em metanol na concentração de 500 mg L^{-1} .

Os biocarvões utilizados no presente estudo foram concedidos pela Embrapa Floresta, localizada no município de Colombo-PR. Estes materiais foram confeccionados por Maia et al. (2013) a partir do colmo da espécie de bambu *Phyllostachys aurea* (espécie exótica), proveniente da Floresta Nacional de Irati-PR.

2.1.1 Produção e caracterização do biocarvão

De acordo com protocolo proposto por Maia et al. (2013), para a produção do biocarvão, os colmos de bambu foram secos em estufa a 110°C pelo período de 24 horas. A pirólise foi realizada em forno mulfa, sob baixa concentração de oxigênio, à temperaturas de 350°C , 450°C e 550°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, durante o período de 1 h.

Três amostras foram produzidas a partir da espécie *Phyllostachys aurea*, nomeadas de BE350, BE450 e BE550. Foram realizadas, análise imediata para determinação de pH (RAJKOVICH et al., 2011), rendimento e análise elementar (C%, H%, O%, H/C, O/C).

Para a realização dos ensaios de adsorção e demais caracterizações as amostras (BE350, BE450 e BE550) foram moídas e peneiradas à $0,075 \text{ mm}$.

Os três biocarvões também foram caracterizados, por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e avaliados quanto características como: área superficial, diâmetro de poro, volume total de poro e volume de microporos por método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Para a análise em Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), as amostras foram compactadas em pastilhas de KBr na proporção de 1:100 (1,5 mg de amostra para 150 mg de KBr), adquirindo-se 64 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução espectral de 4 cm^{-1} , de acordo com metodologia proposta por Stevenson (1994).

Para a caracterização da área superficial, tamanho de poro, volume total de poro e volume de microporos, as amostras foram submetidas à pré tratamento em temperatura de 150°C por 3 h sob vácuo, sendo a medição efetuada por sorção de gás nitrogênio, método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) as amostras foram espalhadas sobre fita de carbono dupla face, posteriormente, secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície ("sputtering"). As micrografias foram obtidas no aumento de 1Kx, em módulo BSE ("backscattering").

2.2 Ensaios de adsorção

2.2.1 Estudo cinético

Inicialmente realizou-se testes preliminares objetivando determinar as condições favoráveis para ocorrência da adsorção, ou seja, definiu-se a melhor relação entre a massa dos biocarvões e a solução do herbicida atrazina, para realização do teste cinético.

Os ensaios cinéticos de adsorção foram realizados em batelada, com três repetições. Inicialmente preparou-se uma solução estoque (500 mg L⁻¹) de atrazina em metanol. Em cada ensaio, 20 mg de biocarvão foram colocados em frascos Falcon de 50 ml, e adicionados uma alíquota de 10 mL da solução de atrazina. A mistura foi agitada à 180 rpm, com temperatura controlada de 22 ± 0,5 °C. Os frascos de amostra foram retirados do agitador em horas predefinidas (3, 6, 12, 24, 48, 96, 144, 192, 240, 288 h) centrifugados à 3500 rpm, durante 1 h, e a mistura de cada frasco, foi imediatamente filtrada por filtro de membrana de 0,45 µm, ligado a uma seringa.

A concentração da atrazina no filtrado foi determinada utilizando o Cromatógrafo Shimadzu® Prominence, por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. As leituras foram realizadas sob as seguintes condições de uso: coluna C-18 (4,6 mm x 150 mm x 5 µm), fase móvel acetonitrila/água (50:50, v/v), detector UV – 270 nm, fluxo contínuo de 1 mL min⁻¹, temperatura do forno de 35 °C, corrida de 6 minutos e volume de injeção de 20 µL (LIU et al., 2015; ZHENG et al., 2010).

Todos os tratamentos experimentais foram realizados em triplicada. A quantidade de atrazina adsorvida nos biocarvões em cada ensaio foi calculada pela Equação (1):

$$Q_{ad} = \frac{(C_i - C_{eq}) \cdot V}{M} \quad (1)$$

Em que, Q_{ad} : representa a quantidade de atrazina adsorvida por grama de biocarvão (mg g⁻¹) no tempo t (h), V : é o volume da suspensão (L), C_{eq} : concentração de

equilíbrio de atrazina (mg L^{-1}), C_i : concentração inicial de atrazina concentração (mg L^{-1}), e M (g): massa de biocarvão.

O mecanismo cinético que controla o processo de adsorção foi avaliado empregando-se os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 2) e pseudo-segunda ordem (Equação 3). A validade dos modelos foi interpretada pela linearidade dos gráficos $\log(q_e - q_t)$ vs t e $\frac{t}{q_t}$ vs t respectivamente

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Em que, K_1 : representa a constante da velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem; K_2 : representa a constante da velocidade pseudo-segunda ordem; q_t : representa a quantidade adsorvida no tempo (t); e q_e : representa quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}).

2.2.2 Isotermas de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, um total de três adsorventes, isto é, BE350, BE450 e BE550, foram estudados. As isotermas de adsorção para cada adsorvente foram determinadas em cinco concentrações diferentes (2 mg L^{-1} , 4 mg L^{-1} , 6 mg L^{-1} , 8 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1}), com três repetições em cada ponto de concentração.

Uma alíquota de 20 mg de cada adsorvente foi pesada em frasco Falcon de 50 mL, seguido por 10 mL da solução de atrazina. Como determinado no equilíbrio cinético, a mistura foi agitada durante 10 dias, à 180 rpm, em temperatura controlada de $22 \pm 0,5^\circ\text{C}$, posteriormente centrifugadas à 3500 rpm, durante 1 h. Antes da análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência o sobrenadante foi filtrado em filtro de membrana de $0,45 \mu\text{m}$, ligado à uma seringa.

A concentração da atrazina no filtrado foi determinada utilizando o Cromatógrafo Shimadzu® Prominence, por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. As leituras foram realizadas sob as seguintes condições de uso: coluna C-18 ($4,6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$), fase móvel acetonitrila/água (50:50, v/v), detector UV – 270 nm, fluxo contínuo de 1 mL min^{-1} , temperatura do forno de 35°C , corrida de 6 minutos e volume de injeção de $20 \mu\text{L}$ (LIU et al., 2015; ZHENG et al., 2010). A quantidade de atrazina adsorvida no biocarvão em cada ensaio foi calculada pela Equação (1):

A partir dos resultados dos ensaios de adsorção determinou-se o modelo de isoterma que melhor representa o processo de adsorção da atrazina nos biocarvões, para tanto modelou-se isotermas de Langmuir e Freundlich.

Para avaliar o modelo de isoterma de Langmuir, utilizou-se a Equação 4.

$$Q_{ad} = \frac{K_L \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (4)$$

A linearização da Equação 4 pode ser descrita como Equação 5.

$$\frac{C_{eq}}{Q_{ad}} = \frac{1}{K_L \cdot q_{m\acute{a}x}} + \frac{C_{eq}}{q_{m\acute{a}x}} \quad (5)$$

Em que, Q_{ad} : representa a quantidade adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}); K_L : representa a constante de adsorção de Langmuir; $q_{m\acute{a}x}$: máxima capacidade de cobertura da monocamada (mg g^{-1}); C_{eq} : é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}).

Para o modelo de isoterma de Langmuir calculou-se a constante adimensional parâmetro de equilíbrio, definida pela Equação 6.

$$r = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (6)$$

Em que, K_L : representa a constante de adsorção de Langmuir; C_0 : é a maior concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}).

Para avaliar o modelo de isoterma de Freundlich, utilizou-se a Equação 7.

$$Q_{ad} = K_f \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

A linearização da Equação 7 pode ser descrita como Equação 8.

$$\ln Q_{ad} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (8)$$

Em que, C_{eq} é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}); K_f : constante de Freundlich referente a capacidade de adsorção; e n : expoente de Freundlich referente a eficiência do processo de adsorção.

A validade dos modelos foi interpretada pela linearidade dos gráficos $\frac{C_{eq}}{Q_{ad}}$ vs C_{eq} e $\ln Q_{ad}$ vs $\ln C_{eq}$, respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos biocarvões

3.1.1 Propriedades físico-químicas

Em relação a composição elementar observa-se que todos os biocarvões são ricos em carbono. O aumento da temperatura de pirólise, levou ao aumento dos teores de carbono e diminuição do rendimento (Tabela 1). De acordo com Sohi et al. (2009) o teor de carbono de biocarvões, está inversamente relacionado ao rendimento, e ambos os parâmetros estão relacionados ao aumento de temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura de pirólise, menor a porcentagem de rendimento e consequentemente maior o teor de carbono do biocarvão. Também é possível observar a redução das razões O/C e H/C com o aumento da temperatura pirolítica, tal fato revela, o processo de desfuncionalização da estrutura de carbono

Tabela 1 Propriedades físico-químicas dos biocarvões

	Biocarvões		
	BE350	BE450	BE550
ASE _{BET} (m ² g ⁻¹)	2,716	2,299	9,206
D _p (Å)	117,16	110,36	59,58
V _p (cm ³ g ⁻¹)	0,008	0,006	0,014
V _M (cm ³ g ⁻¹)	0,0007	0,016	0,003
pH	8,0	9,5	9,5
Rendimento	52,1	34,3	31,0
C (%)	68,46	70,90	73,75
H (%)	4,50	3,94	3,63
N (%)	0,33	0,25	0,25
O (%)	26,71	24,91	22,38
H/C	0,07	0,06	0,05
O/C	0,39	0,35	0,30

ASE_{BET}: representa área superficial específica, determinada por N₂, sorção usando método BET.

D_p: representa diâmetro médio dos poros.

V_p: representa volume total de poros determinado em P/P₀ 0,99.

V_M: representa volume dos microporos.

Avaliando as características físicas, é possível observar que os três biocarvões apresentaram área superficial específica relativamente baixa, contudo, a área superficial específica, está associada com a matéria-prima de produção, dados da literatura apontam diferentes valores de áreas superficiais para diferentes biomassas de produção (KIM et al., 2013; ZHANG et al., 2013; LIAN et al., 2014; ABDEL-FATTAH et al., 2014; LIU et al., 2015).

Tendo em vista que a porosidade dos biocarvões tem forte efeito sobre a adsorção da atrazina, é possível inferir que, a maioria dos poros dos três biocarvões encontra-se na classe dos mesoporos, já que, os poros de um adsorvente podem ser classificados em três classes de tamanho, baseado no diâmetro, as classes são: macroporos (> 500 Å), mesoporos (20 Å <diâmetro <500 Å, e microporos (<20 Å) (IUPAC, 1985), entretanto, esta classificação, não exclui a presença de macroporos e microporos. Os volumes totais de poros

encontram - se na faixa de $0,0014 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (BE550) e $0,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (BE450) e os volumes de microporos entre $0,016 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (BE450) e $0,0007 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (BE350) (Tabela 1).

3.1.2 Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Diferentes quantidades e intensidades de picos são observadas, para os três biocarvões, isso demonstra as composições complexas dos materiais, esta variedade de grupos funcionais, influencia o comportamento de adsorção da atrazina nos biocarvões (DUMANLI e WINDLE, 2012).

Nota-se que todos biocarvões possuem banda com alargamento significativo variando de $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, indicando presença de grupo hidroxilo $-\text{OH}$, sendo menos acentuada em BE450 e BE550 indicando, maior perda de água dos materiais produzidos à maiores temperaturas (LIU et al., 2105; ZHANG et al., 2013) (Figura 1).

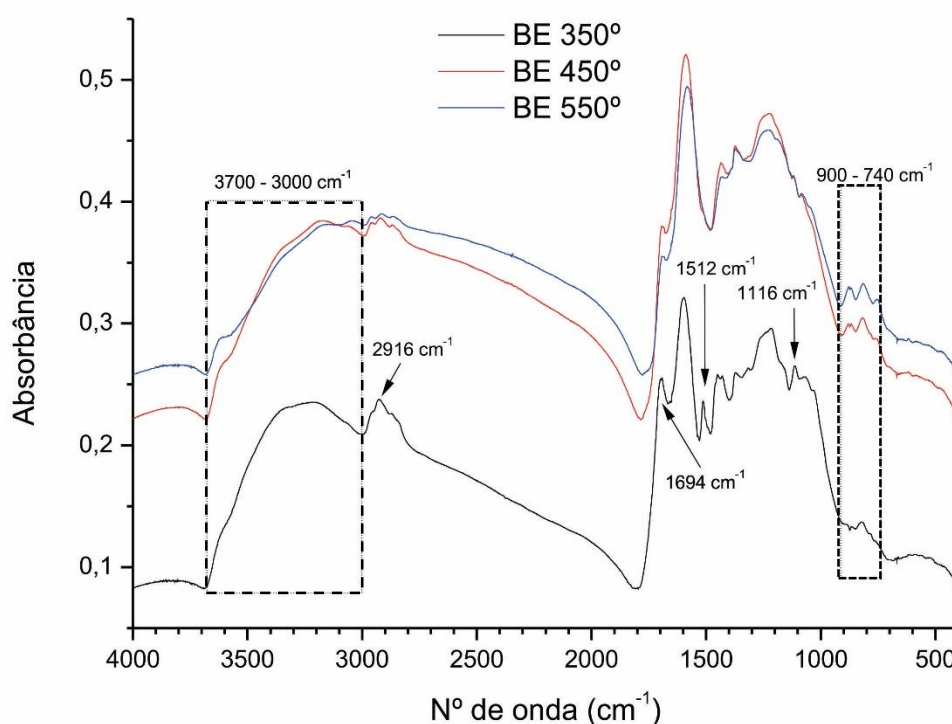


Figura 1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para os três biocarvões (BE350, BE450 e BE550).

No biocavão produzido a menor temperatura de pirólise (BE350) observa-se a presença mais expressiva dos seguintes picos: 2916 cm^{-1} , o qual representa bandas relacionadas aos estiramentos C-H de compostos alifáticos (ZHANG et al., 2013; KEILUWEIT et al., 2010); 1694 cm^{-1} , o qual sugere grupos carboxílicos (LENG et al., 2011); 1512 cm^{-1} ,

associado à banda atribuída ao C=C aromático (WU et al., 2011b); e 1116 cm^{-1} , atribuídos à grupos C-O (CHEN et al., 2011a). Isto ocorre porque, biocarvões produzidos a menores temperaturas, ou seja, por meio de combustão incompleta, preservam seus grupos funcionais e suas estruturas. Além disso, biocarvões produzidos a maiores temperaturas geralmente possuem menos grupos funcionais de troca iônica (LIAN et al., 2014), o que é evidenciado pelo espectro de FTIR dos biocarvões (Figura 1).

Bandas expressivas variando de $900 - 740\text{ cm}^{-1}$ são observadas nos biocarvões produzidos à maiores temperaturas (BE450 e BE550), estes espectros indicam a presença de C-H aromático (ZHANG et al., 2013; LENG et al., 2011; KEILUWEIT et al., 2010), compostos mais estáveis termicamente.

3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O conjunto de micrografias, apresenta as morfologias das superfícies dos biocarvões produzidos, em três temperaturas de pirólise. Observa-se que todos biocarvões apresentam textura de superfície irregular, com maior incidência de mesoporos (entre 20 Å - 500 Å) (Tabela 1) (Figura 2a, 2b, 2c).

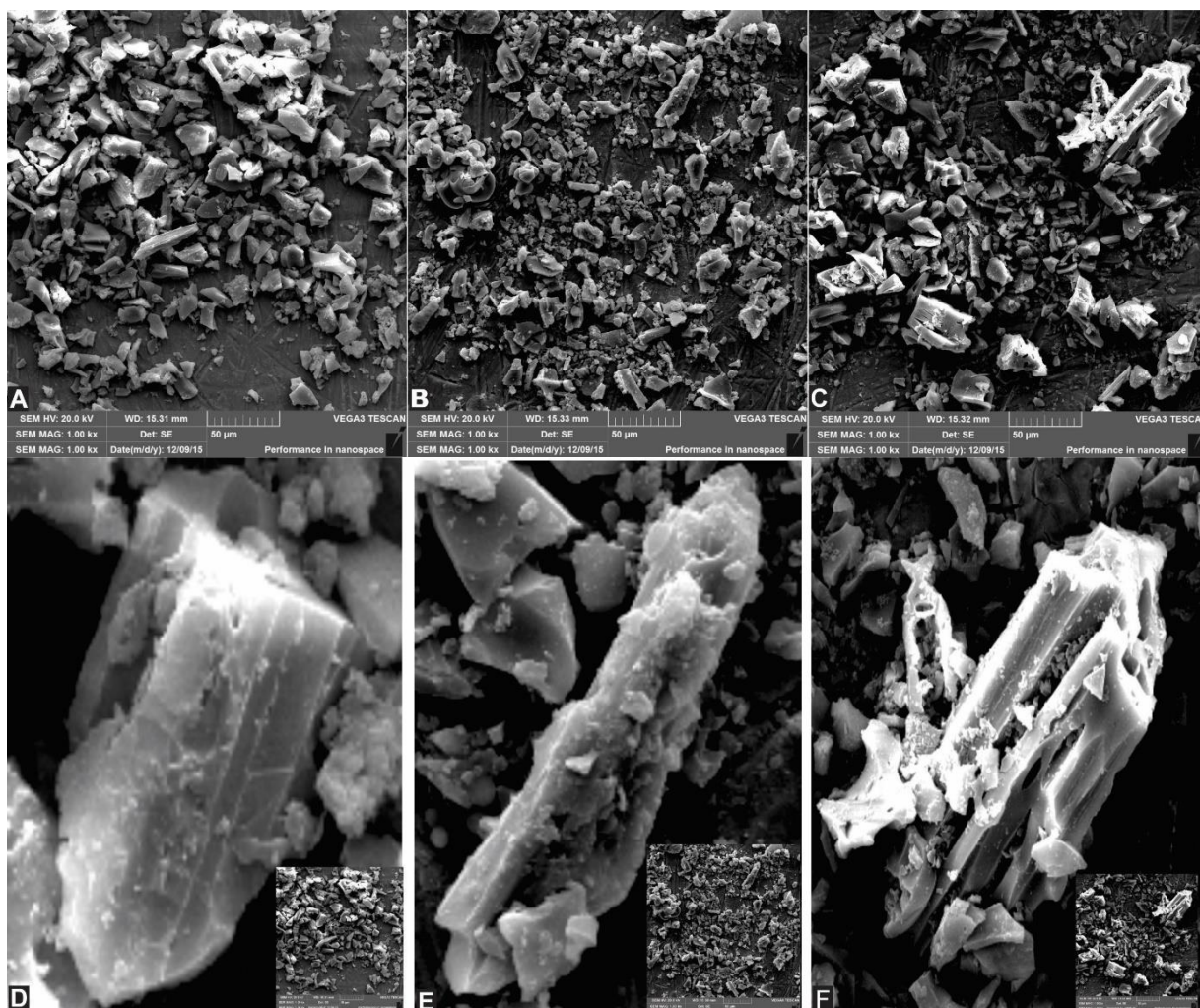


Figura 2 Imagens de microscopia eletrônica de varredura A) BE350 B) BE450 C) BE550, D) imagem ampliada BE350 E) imagem ampliada BE450 F) imagem ampliada BE550.

Nota-se que nos biocarvões BE350 e BE450, as estruturas não são totalmente definidas, devido à persistência de matéria orgânica em biocarvões produzidos em menores temperaturas de pirólise (REHRAHA et al., 2016) (Figura 2d e 2e). Já o BE550 apresentou melhor organização do material, formando melhores definições de estruturas, iniciando a formação de “colmeias”, evidenciando diferentes formações geométricas, e distinta disponibilidade com a superfície externa, sendo assim, observa-se tanto poros abertos, quanto fechados (Figura 2f).

3.2 Testes preliminares

Os testes preliminares subsidiaram a validação do método analítico no cromatógrafo, determinando que o tempo de retenção da atrazina é entre 4 min - 5 min (Figura 3).

Além disso, eles também avaliaram a melhor relação entre as massas dos biocarvões e as soluções do herbicida atrazina, definindo as condições favoráveis para ocorrência da adsorção, para tanto, verificou-se concentrações de 2 mg L^{-1} , $1,5 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mg L^{-1} , $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Os resultados apontaram que não houve detecção da atrazina pelo Cromatógrafo Shimadzu® Prominence, nas concentrações $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, as moléculas de atrazina foram adsorvidas quase que totalmente nos biocarvões, ficando abaixo do limite detectável, para tais concentrações. Logo, optou-se pela utilização de concentrações $\geq 2 \text{ mg L}^{-1}$, tanto para o estudo cinético, quanto para avaliação das isotermas.

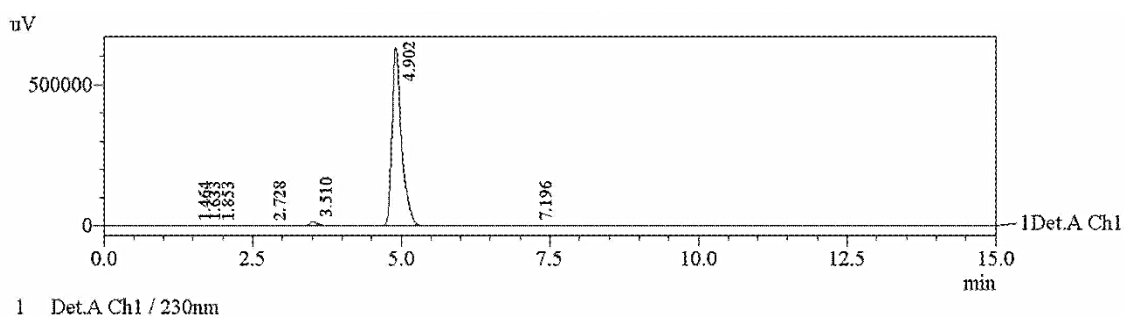


Figura 3 Cromatograma da amostra de atrazina e respectivo tempo de retenção.

3.3 Estudo de equilíbrio cinético

3.3.1 Efeito da concentração inicial de atrazina e tempo de equilíbrio cinético

O tempo de contato entre os adsorventes (BE350, BE450 e BE550) e o adsorvato (atrazina) desempenha um papel importante no processo de adsorção. É possível observar que a atrazina foi adsorvida mais rapidamente nas primeiras 24 horas para todos os testes, seguido por uma fase mais lenta de adsorção, alcançado o equilíbrio em 240 horas (Figura

4). Nas primeiras 24 horas, a remoção da atrazina foi de 44%, 59% e 46%, para BE350, BE450 e BE550, respectivamente.

Em geral, existem três passos no processo de adsorção, (1) uma fase instantânea adsorção, (2) uma fase subsequente de adsorção lenta, e (3) a fase de equilíbrio (LIU et al 2015). Sendo assim, é possível observar a diminuição da capacidade de adsorção ao longo do tempo, esta redução, pode ser causada principalmente pelo bloqueio gradual dos microporos e mesoporos, ou seja, ocorre uma ocupação gradual dos sítios de adsorção disponíveis dos biocarvões, pelas moléculas de atrazina (PATEL et al., 2015).

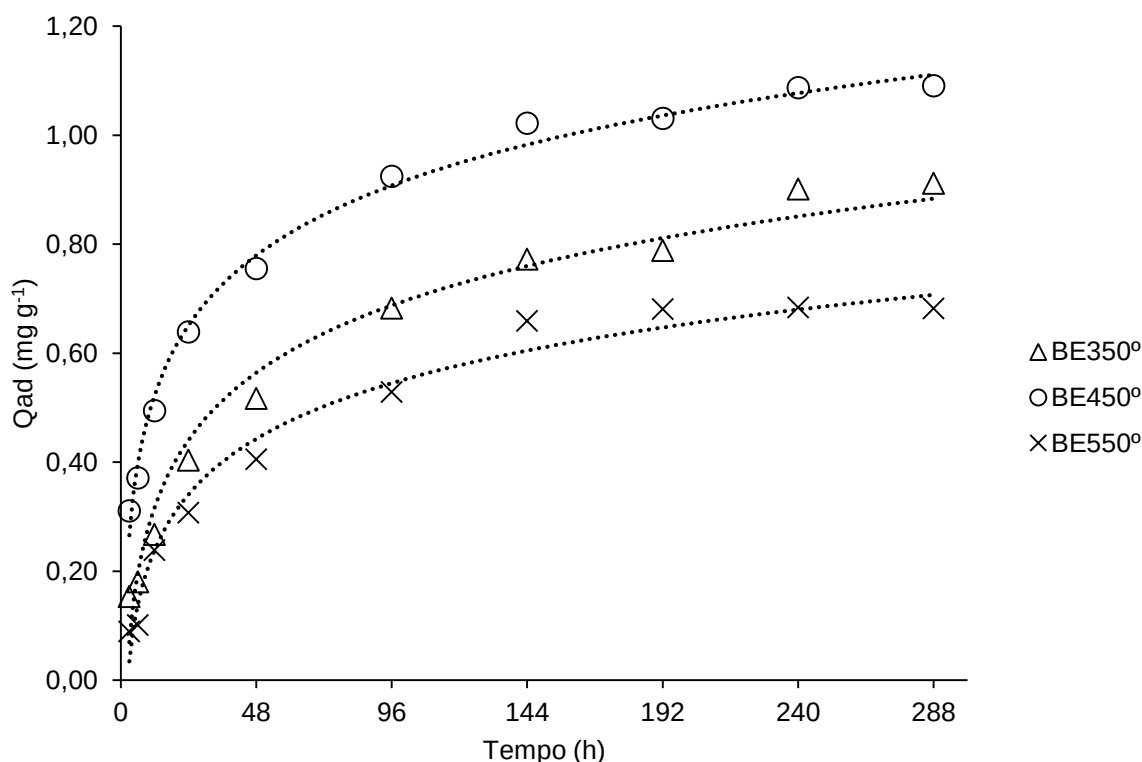


Figura 4 Tempo de equilíbrio para adsorção de atrazina nos três biocarvões, nas concentrações iniciais de 2 mg L^{-1} , de atrazina.

Liu et al. (2015) avaliaram cinco biocarvões produzidos a partir de resíduos agrícolas e observaram que o equilíbrio cinético foi alcançado em 196 horas, para todos biocarvões testados, tempo de equilíbrio muito próximo ao presente estudo, corroborando com os resultados encontrados.

3.3.2 Modelos cinéticos

Foram avaliados os modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. (2)) e pseudo-segunda ordem (Eq. (3)) para os três biocarvões. Segundo Tan et al. (2015) a maioria das pesquisas

envolvendo adsorção em biocarvões utilizaram modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Tabela 2 Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

Biocarvões	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
	q_e (mg g ⁻¹)***	K_1	R^2		q_e (mg g ⁻¹)***	K_2	R^2	
BE350	0,834	0,015	0,887	$y = -0,0063x - 0,0786$	0,986	0,031	0,990	$y = 1,0141x + 33,473$
BE450	0,848	0,019	0,921	$y = -0,0082x - 0,0714$	1,133	0,055	0,996	$y = 0,8823x + 14,188$
BE550	0,123	0,004	0,911	$y = -0,0017x - 0,0455$	0,788	0,036	0,991	$y = 1,2683x + 44,676$

K_1 : representa a constante da velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem.

K_2 : representa a constante da velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem.

q_e : representa quantidade calculada adsorvida no equilíbrio.

Os coeficientes de determinação (R^2) e as constantes de velocidade (K_2), foram mais elevados para os modelos de pseudo-segunda ordem, apontando que o modelo cinético que controla o processo de adsorção do herbicida atrazina nos três biocarvões é bem representado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Tabela 2) (HO E MCKAY, 1999; VITHANAGE et al., 2015). O ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem sugere a ocorrência do processo de quimiossorção, ou seja, a adsorção ocorre por forças de natureza química, sendo caracterizada pela transferência de elétrons, rompimento e formações de ligações (MEZZARI, 2002).

Baseado na constante de velocidade (K_2), é possível inferir que a atrazina foi adsorvida mais rapidamente no biocarvão produzido à 450°C, tal biocarvão também apresentou a maior quantidade de adsorção (Tabela 2). A cinética de adsorção demonstra uma forte relação com as características físicas e químicas dos biocarvões. Os resultados da cinética de adsorção influenciam o mecanismo de adsorção, que pode envolver transporte de massa e processos de reação química (KOLODYNSKA et al., 2012; BOUTSIKA et al., 2013).

Mubarik et al. (2016) avaliando a adsorção do pesticida 2,4,6-triclorofenol por biocarvão produzido a partir de do bagaço de cana-de-açúcar, também concluiu que o modelo cinético que controla o processo de adsorção de tal pesticida é de pseudo-segunda ordem.

Pesquisas envolvendo adsorção de metais pesados em biocarvão, apontam que o modelo cinético que controla os processos de adsorção em biocarvões é o de pseudo-segunda ordem (TANG et al., 2015; KHARE et al., 2013; LU et al., 2012; KOLODYNSKA et al., 2012). Estudos realizados por Sun et al. (2015), Mohan et al. (2014), Jia et al. (2013) e Sun et al. (2013) apontam que o modelo cinético mais adequado para descrever o processo de adsorção de contaminantes orgânicos em biocarvões é o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

3.3.3 Isotermas de adsorção

Os modelos de Langmuir (Eq. (5)) e Freundlich (Eq. (8)) foram utilizados para descrever a adsorção de atrazina para os três biocarvões na fase de equilíbrio. A validade foi interpretada pela linearidade dos gráficos $\frac{C_{eq}}{Q_{ad}}$ vs C_{eq} e $\ln Q_{ad}$ vs $\ln C_{eq}$, respectivamente.

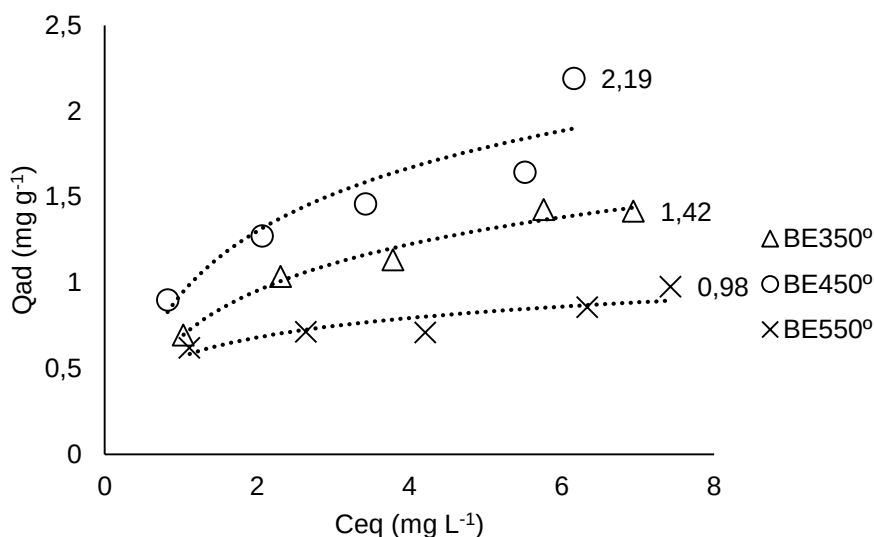


Figura 5 Isotermas de adsorção da atrazina para os três biocarvões (BE350, BE450 e BE550), com concentrações iniciais de atrazina de 2 mg L⁻¹, 4 mg L⁻¹, 6 mg L⁻¹, 8 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹.

A Figura 5 apresenta as isotermas de equilíbrio para adsorção da atrazina em diferentes biocarvões. Nota-se que a quantidade adsorvida de atrazina nos biocarvões, é diretamente proporcional ao aumento da concentração, sendo observado ao final do processo, $Q_{ad} = 1,42 \text{ mg g}^{-1}$ (BE350), $2,19 \text{ mg g}^{-1}$ (BE450), $0,98 \text{ mg g}^{-1}$ (BE550).

Tendo em vista os dados apresentados pela literatura, os resultados do presente estudo apontam que os três biocarvões são eficientes para a remoção da atrazina. Pesquisadores como Zheng et al. (2010) estudando a adsorção de atrazina em biocarvão produzido à 450°C, a partir da biomassa de resíduos verdes, encontrou ao final do processo $Q_{ad} = 1,2 \text{ mg g}^{-1}$. Liu et al. 2015 comparando diferentes bicarvões, derivados de resíduos agrícolas, quanto a remoção de atrazina, ao final do processo, obtiveram Q_{ad} variando de $3,7 \text{ mg g}^{-1}$ a $1,5 \text{ mg g}^{-1}$.

É possível observar que a capacidade de adsorção da atrazina nos biocarvões decresce na ordem BE450 > BE350 > BE550 (Figura 5). Cabe salientar que a capacidade de um adsorvente, está diretamente ligada às características como: tamanho de partícula, diâmetro de partícula, volume total de poros, volume de microporos, área superficial. Assim, para a correta interpretação dos resultados, tais características devem ser estudadas conjuntamente.

Avaliando os processos de adsorção, é possível observar que o biocarvão BE550 apresenta maior tamanho de partículas, melhor estruturação dos poros (Figura 2), maior volume total de poros ($0,014 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), e maior ASE_{BET} ($9,206 \text{ m g}^{-1}$) (Tabela 1), e ainda assim, o material exibe pior capacidade de adsorção da atrazina, fato explicado, pelo pequeno diâmetro de poro apresentado pelo material ($59,58 \text{ \AA}$ - aproximadamente 50% menor que os demais) (Tabela 1), ou seja, o material exibe características físicas favoráveis à melhor adsorção, contudo, o pequeno diâmetro, impede o acesso das moléculas de atrazina (tamanho da molécula de atrazina $\sim 35 \text{ \AA} - 40 \text{ \AA}$) aos poros, diminuindo assim a eficiência da adsorção. Além disso, a menor presença de grupos funcionais no biocarvão BE550, demonstrado pelo espectro de FTIR (Figura 1), faz com que haja menores possibilidades de ligação químicas entre as moléculas de atrazina e o adsorvente BE550°.

Comparando BE350 e BE450, em relação à eficiência de adsorção, é possível observar que ambos apresentam tamanhos de partículas e estruturação de poros similares (Figura 2), valores bem próximos de volume total de poros, ASE_{BET} , e diâmetro de poro (Tabela 1), todavia, o BE450° apresenta maior volume de microporos ($0,016 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ — volume $\sim 95 \%$ maior que BE350), o que confere-lhe, uma melhor eficiência de adsorção. Lehmann e Joseph (2009) apontam que os microporos são responsáveis para a ocorrência de altas capacidades de adsorção.

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear dos gráficos linearizados e estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção da atrazina nos três biocarvões (BE350, BE450 e BE550)

Biocarvões	Langmuir				Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	K_L	R^2	r	K_f	n	R^2
BE350	0,579	1,781	0,987	0,062	0,709	2,645	0,974
BE450	0,532	2,480	0,892	0,046	0,955	2,611	0,924
BE550	0,784	1,064	0,952	0,100	0,584	4,717	0,831

r: constante adimensional, que indica eficiência do processo de adsorção.

n: constante adimensional, que indica eficiência do processo de adsorção.

Uma série de modelos empíricos tem sido empregados para analisar os dados experimentais e descrever o equilíbrio de adsorção em biocarvões. Avaliando as pesquisas que envolvem adsorção em biocarvão é possível constatar que os modelos que mais se ajustam são os modelos de Langmuir e Freundlich.

Mubarik et al. (2016), Sun et al. (2013), Mahmoud et al. (2012); Ahmad et al. (2012), Xu et al. (2011) avaliando a adsorção de biocarvões produzidos a partir de diversas biomassas, obtiveram melhor ajuste para isotermas de Langmuir. Sun et al. (2016) avaliando a adsorção do fungicida propiconazole em biocarvões, sugeriram que a isoterma de Freundlich melhor se ajustava aos seus dados experimentais. Tais resultados são igualmente encontrados por White Jr et al. (2015), Cabrera et al. (2014), Jia et al. (2013), Yao et al. (2013).

A comparação dos coeficientes de determinação mostrados na Tabela 3 foi utilizado para avaliar o modelo que melhor descreve o processo de adsorção da atrazina nos biocarvões. Sendo assim, os mais elevados coeficientes de correlações sugerem que o modelo de isoterma de Langmuir se ajusta adequadamente aos dados experimentais nas amostras BE350 (R^2 0,987) e BE550 (R^2 0,952). Já para o biocarvão BE450 (R^2 0,924) os resultados apontam que o modelo de isoterma de Freundlich se ajusta adequadamente aos dados experimentais (Tabela 3).

No modelo de isoterma de Langmuir, o parâmetro “r” indica a eficiência do processo de adsorção, logo, é possível inferir que o processo de adsorção da atrazina nos biocarvões BE350 ($r=0,062$) e BE450 ($r=0,100$) é favorável (Tabela 3), pois valores de “r” na faixa $0 < r < 1$, indicam adsorção favorável (HAMEED et al., 2008).

No modelo de isoterma de Freundlich, o parâmetro “n” indica a eficiência do processo de adsorção, sendo assim, é possível inferir que o processo de adsorção da atrazina no biocarvão BE450 ($n=2,611$) é favorável (Tabela 3), já que, valores de “n” na faixa $1 < n < 10$, indicam adsorção favorável.

4 CONCLUSÃO

Os biocarvões produzidos a partir da biomassa de colmo de bambu da espécie *Phyllostachys aurea*, exibiram afinidade para a adsorção do herbicida atrazina, contudo, dentre os biocarvões estudados, o biocarvão produzido à 450 °C demonstrou maior capacidade de adsorção.

O estudo cinético demonstrou que o tempo de equilíbrio de adsorção da atrazina nos biocarvões é de 10 dias, e todos biocarvões são bem representados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Embrapa Florestas pela concessão dos biocarvões, à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e Tecnológico) pelo auxílio financeiro, à UFPR (Universidade Federal do Paraná – Campus Palotina) pela parceria nas análises de caracterização dos biocarvões, à UNIOESTE (Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Cascavel) e ao PGEAGRI (Pós-Graduação em Engenharia Agrícola).

REFERÊNCIAS

ABDEL-FATTAH, T.M.; MAHMOUD, M. E.; AHMED, S.B.; HUFF, M. D.; LEE, J. W.; KUMAE, S. Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2014.

AHMAD, M.; LEE, S.S.; DOU, X.; MOHAN, D.; SUNG, J.K.; YANG, E.J.; OK, S.Y. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 536–544, 2012.

BARNHOORN, I. E. J.; VAN DYK, J. C. B.; GENTHE, B.; HARDING, W.R; WAGENAAR, G.M.; BORNMAN, M.S. Organochlorine pesticide levels in *Clarias gariepinus* from polluted freshwater impoundments in South Africa and associated human health risks. **Chemosphere**, v. 120, p. 391–397, 2015.

BOADA, L.D.; SANGIL, M.; ÁLVAREZ-LEÓN, E.E, HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, G.; HENRÍQUEZ-HERNÁNDEZ, L.A.; CAMACHO, M.; ZUMBADO, M.; SERRA-MAJEM, L.; LUZARDO, O. P. Consumption of foods of animal origin as determinant of contamination by organochlorine pesticides and polychlorobiphenyls: Results from a population-based study in Spain. **Chemosphere**, v. 114, p.121–128, 2014

BORRÀS, N.; OLIVER, R.; ARIAS, C.; BRILLAS. E. Degradation of Atrazine by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a Boron-Doped Diamond Anode. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, p. 6613–6621, 2010.

BOUTSIKA, L. G.; KARAPANAGIOTI, H.K.; MANARIOTIS, L. D. Aqueous Mercury Sorption by Biochar from Malt Spent Rootlets. **Water Air Soil Pollution**, v. 225, p.1805, 2013.

CABRERA, A.; COXA, L.; SPOKAS, K.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J.; KOSKINEN, W.C. Influence of biochar amendments on the sorption–desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to na agricultural soil. **Science of the Total Environment**, v. 470–471, p. 438–443, 2014.

CAO, X.; MA, L.; GAO, B.; HARRIS, W. Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. **Environ. Sci. Technology**, v 43, p. 3285–3291, 2009.

CHEN, B.; CHEN, Z.; LV, S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 716–723, 2011a.

CHEN, X.; CHEN, G.; CHEN, L.; CHEN, Y.; LEHMANN, J.; MCBRIDE, M. B.; HAY, A. G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8877–8884, 2011b.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.18, n.12, p.1296–1301, 2014

DOYDORA, S.A.; CABRERA, M.L.; DAS, K.C.; GASKIN, J.W.; SONON, L.S.; MILLER,W.P. Release of nitrogen and phosphorus from poultry litter amended with acidified biochar. **International Journal of Environmental Research and Public Health, Basel**, v. 8, n. 5, p. 1491-1502, 2011.

DUMANLI, A.G.; WINDLE, A.H. Carbon fibres from cellulosic precursors: a review. **J. Mater. Sci.**, v.47, p. 4236–4250, 2012.

HAMEED, B.H.; MAHMOUD, D.K.; AHMAD, A.L. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 316, p. 78–84, 2008.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. Resources, **Conservation and Recycling**, v. 25, p. 171–193, 1999.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special reference to the Determination of Surface Area and Porosity, **Pure & Appl. Chem.** v. 57 p. 603-619, 1985.

JENNINGS, A. A.; LI, Z. Scope of the worldwide effort to regulate pesticide contamination in surface soils. **Journal of Environmental Management**, v.146, p. 420-443, 2014.

JIA, M.; WANG, F.; BIAN, Y.; JIN, X.; SONG, Y.; KENGARA, F.O.; XU, R.; JIANG, X. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. **Bioresour. Technol.**, v. 136, p. 87–93, 2013.

JONES, D.L.; EDWARDS-JONES, G.; MURPHY, D.V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. **Soil Biology & Biochemistry**, v.43, p. 804-813, 2011.

KEILUWEIT, M.; NICO, S.P.; JOHNSON, M.G.; KLEBER, M. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). **Environ. Sci. Technol.**, v.44, p.1247–1253, 2010.

KHARE, P.; DILSHAD, U.; ROUT, P.K.; YADAV, V.; JAIN, S. Plant refuses driven biochar: application as metal adsorbent from acidic solutions. **Arabian Journal of Chemistry**, 2013.

KIM, W.K.; SHIM, T.; KIM, Y.S.; HYUN, S.; RYU, C.; PARK, Y.K.; JUNG, J. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 266–270, 2013

KOŁODYŃSKA, D.; WNETRZAK, R.; LEAHY, J.J.; HAYES, M.H.B.; KWAPINSKI, W.; HUBICKI, Z. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v.197, p.295–305, 2012.

KUMARI, R, PATEL, D.K.; PANCHAL, S.; ASATI, A.; ANSARI, N.G.; PATHAK, M.K.; KESAVACHANDRAN, C.; MURTHY, R.C. Fast agitated directly suspended droplet micro extraction technique for the rapid analysis of eighteen organophosphorus pesticides in human blood. **Journal of Chromatography A**, v. 1377, p.27-34, 2015.

LAIRD, D.A.; FLEMING, P.; DAVIS, D.D.; HORTON, R.; WANG, B.; KARLEN, D.L. Impact of biochar amendments on the quality of a typical midwestern agricultural soil. **Geoderma**, v.158, p.443–449, 2010.

LASSERRE, J.P.; FACK, F.; SERCHI, T.; REVETS, D.; PLANCHON, S.; RENAUT, J.; HOFFMANN, L.; GUTLEB, A.C.; MULLER, C.P.; BOHN, T. Atrazine and PCB 153 and their effects on the proteome of subcellular fractions of human MCF-7 cells. **Biochim. Biophys. Acta**, v. 1824, p.833–841, 2012.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. 1 ed. Londres: Earthscan, 2009.

LENG, L. Y.; HUSNI, M. H. A.; SAMSURI, A.W. Comparison of the carbon-sequestering abilities of pineapple leaf residue chars produced by controlled combustion and by field burning. **Bioresour Tecnology**, v. 102, p. 10759-10762, 2011.

LIAN, F.; SUN, B.; SONG, Z.; ZHU, L.; QI, X.; XING, B. Physicochemical properties of herb-residue biochar and its sorption to ionizable antibiotic sulfamethoxazole. **Chemical Engineering Journal**, v.248, p. 128–134, 2014.

LIU, N.; CHARRUA, B.A.; WENG, C.H.; YUAN, X.; DING, F. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study. **Bioresour Tecnology**, v.198, p. 55–62,2015.

LU, H.; ZHANG, W.; YANHG, Y.; HUANG, X.; WANG, S.; QIU, R. Relative distribution of Pb2D sorption mechanisms by sludge-derived biochar. **Water research**, v. 46, p. 854 -862, 2012.

MAHMOUD, D.K.; SALLEH, M.A.M.; KARIM, W.A.W.A.; IDRIS, A.; ABIDIN, Z.Z. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chem. Eng. J.**, v.181, p. 449–457, 2012.

MAIA, C. M. B.; BARATTO, R. L.; GUIOTOKU, M.; SIQUEIRA, F. C.J.; MADARI, B. E.; LEAL, W. G. O.L. Efeito da temperatura de carbonização sobre características físico-químicas dos carvões de duas espécies de bambu. **X Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas**, 2013.

MEZZARI, A. I. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MOHAN, D.; SARSWAT, A.; OK, S.Y.; PITTMAN JR, U.C. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresour Tecnology*, v. 160, p. 191–202, 2014.

MUBARIK, S.; SAEED, A.; ATHAR, M.M.; IQBAL, M. Characterization and mechanism of the adsorptive removal of 2,4,6-trichlorophenol by biochar prepared from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.33, p. 115–121,2016.

MUDHOO, A.; GARG, V.K. Sorption, Transport and Transformation of Atrazine in Soils, Minerals and Composts: A Review. **Pedosphere**, v. 21, p. 11–25, 2011.

PALMA, P.; KOCK-SCHULMEYER, M.; ALVARENGA, P.; LEDO, L.; BARBOSA, I. R.; LÓPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D. Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal). **Science of the Total Environment**. v. 488, p. 208–219, 2014.

PANSERI, S.; CATALANO, A.; GIORGI, A.; ARIOLI, F.; PROCOPIO, A.; BRITTI, D.; CHIESA, L. M. Occurrence of pesticide residues in Italian honey from different areas in relation to its potential contamination sources . **Food Control**, v. 38, p. 150-156, 2014.

PATEL, S.; HAN, J.; GAO, W. Sorption of 17b-estradiol from aqueous solutions on to bone char derived from waste cattle bones: Kinetics and isotherms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.3, p. 1562–1569,2015.

RAJKOVICH, S.; ENDERS, A.; HANLEY, K.; HYLAND, C.; ZIMMERMAN, A.R.; LEHMANN, J. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to 31 a temperate soil. **Biology and Fertility of Soils**, 2011.

REHRAHA, D.; BANSODE, R.R.; HASSANB, O.; AHMEDNA, M. Physico-chemical characterization of biochars from solid municipalwaste for use in soil amendment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2016.

REN, X.; SUN, H.; WANG, F.; CAO, F. The changes in biochar properties and sorption capacities after being cultured with wheat for 3 months. **Chemosphere**, v. 144, p. 2257-2263, 2016.

ROJAS, R.; MORILLO, J.; USERO, J.; VANDERLINDEN, E.; EL BAKOURI, H. Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. **Journal Hydrology**, v.520, p. 461–472, 2015.

RUIZ-SUÁREZ, N.; BOADA, L.D.; HENRÍQUEZ-HERNÁNDEZ, L.; GONZÁLEZ-MOREO, F.; SUÁREZ-PÉREZ, A.; CAMACHO, M.; ZUMBADO, M.; ALMEIDA-GONZÁLEZ, M.; TRAVIESO-AJA, M.M.; LUZARDO, O.P. Continued implication of the banned pesticides carbofuran and aldicarb in the poisoning of domestic and wild animals of the Canary Islands (Spain). **Science of the Total Environment**, v.505, p.1093–1099, 2015.

SOHI, S.; LOEZ-CAPEL, E.; KRULL, E.; BOL, R. Biochar's roles in soil and climate change: A review of research needs. **Land and Water Science Report**, 2009.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. 2 ed. New York: John Wiley, 1994.

STOCKMANN, U. **Managing the soil-plant system to mitigate atmospheric CO₂. Discussion Paper for the Soil Carbon Sequestration Summit Jan 31 Feb 2, 2011**. Sydney: University of Sydney, Food, Agriculture and Natural Resources and the United States Centre at the University of Sydney. p. 55, 2011.

SUN, K.; KANG, M.; RO, S.M.; LIBRA, A. J.; ZHAO, Y.; XING, B. Variation in sorption of propiconazole with biochars: The effect of temperature, mineral, molecular structure, and nano-porosity. **Chemosphere**, v. 142, p. 56–63, 2016.

SUN, L.; CHEN, D.; WAN, S.; YU, Z. Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids. **Bioresource Technology**, v.198, p. 300–308, 2015.

SUN, L.; WAN, S.; LUO, W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. **Bioresource Technology**, v. 140, p. 406–413, 2013.

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous Solutions. **Chemosphere**, 2015.

TANG, J.; LV, H.; GONG, Y.; HUANG, Y. Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 355–363, 2015.

VITHANAGE, M.; MAYAKADUWA, S.S.; HERATH, I.; OK, Y.S.; MOHAN, D. Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks. **Chemosphere**, v. 150, p.781-789, 2015.

WANG, S.; WANG, K.; DAI, C.; SHI, H.; LI, J. Adsorption of Pb²⁺ on amino-functionalized core–shell magnetic mesoporous SBA-15 silica composite. **Chemical Engineering Journal**, v.262, p. 897–903, 2015.

WENG, C.H.; LIN, Y.T.; HONG, D.Y.; SHARMA, Y.C.; CHEN, S.C.; TRIPATHI, K. Effective removal of copper ions from aqueous solution using base treated black tea waste. **Ecol. Eng.**, v.67, p.127–133, 2014.

WHITE JR, M. P.; POTTER, L.T.; LIMA, M.I. Sugarcane and pinewood biochar effects on activity and aerobic soil dissipation of metribuzin and pendimethalin. **Industrial Crops and Products**, v.74, p.737–744, 2015.

WU, G.; BOA, X.; ZHAO, S.; WU, J., HAN, A.; YE, Q. Analysis of multi-pesticide residues in the foods of animal origin by GC–MS coupled with accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography cleanup. **Food Chemistry**, v.126, p. 646–654, 2011a.

WU, H.; ZHAO, Y.; LONG, Y.; ZHY, Y.; WANG, H.; LU, W. Evaluation of the biological stability of waste during landfill stabilization by thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. **Bioresource Technology**, v.102, p. 9403-9408, 2011b.

XU, R.K.; XIAO, S.C.; YUAN, J.H.; ZHAI, A.Z. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. **Bioresource Technology**, v. 102, p.10293–10298, 2011.

YANG, Y.; SHENG, G.; HUANG, M. Bioavailability of diuron in soil containing wheat-straw-derived char. **Science of the Total Environment**, v.354, p. 170–178, 2006.

YAO, H.; LU, J.; WU, J.; LU, Z.; WILSON, P.C.; SHEN, Y. Adsorption of fluoroquinolone antibiotics by wastewater sludge biochar: role of the sludge source. **Water, Air, Soil Pollut.**, v. 224, p.1–9, 2013.

ZHANG, P.; SHENG, G.; FENG, Y.; MILLER, D.M. Predominance of char sorption over substrate concentration and soil pH in influencing biodegradation of benzonitrile. **Biodegradation**, v. 17, p.1–8, 2006.

ZHANG, P.; SUN, H.; YU, L.; SUN, T. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244, p. 217– 224, 2013.

ZHAO, X.; OUYANG, W.; HAO, F.; LIN, C.; WANG, F.; HAN, S.; GENG, X. Properties comparison of biochars from corn straw with diferente pretreatment and sorption behaviour of atrazine. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 338–344, 2013.

ZHENG, W.; GUO, M.; CHOW, T.; BENNETT, D. N.; RAJAGOPALAN, N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal Hazard Mater**, v. 181, p. 121-126, 2010.

ZHU, X.; LIU, Y.; ZHOU, C.; LUO, G.; ZHANG, S.; CHEN, J. A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline. **Carbon**, 2014.