

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM CONSERVAÇÃO E  
MANEJO DE RECURSOS NATURAIS – NÍVEL MESTRADO

MARCELO FRUEHWIRTH

ADSORÇÃO DE ATRAZINA POR BIOCARVÕES PRODUZIDOS A PARTIR DE  
SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA MADEIREIRA

CASCABEL-PR

Fevereiro/2019

MARCELO FRUEHWIRTH

ADSORÇÃO DE ATRAZINA POR BIOCARVÕES PRODUZIDOS A PARTIR DE  
SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA MADEIREIRA

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Conservação e Manejo de Recursos Naturais – Nível Mestrado, do Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, da Universidade estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Conservação e Manejo de Recursos Naturais

Área de Concentração: Ciências Ambientais

Orientador: \_\_\_\_\_

Ralphe Rinaldo dos Reis

Co-orientador: \_\_\_\_\_

Hélder Lopes Vasconcelos

CASCADEL-PR

Fevereiro/2019

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço inicialmente a CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro;*

*Ao Dr. Ralpho Rinaldo dos Reis, que confiou em mim como aluno e pesquisador, estando presente em todos os momentos;*

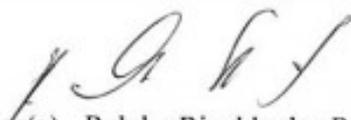
*Agradeço a Universidade Estadual do Oeste do Paraná, e ao Programa de Pós Graduação Stricto Sensu em Conservação e Manejo de Recursos Naturais.*

*A todos que me auxiliaram, direta ou indiretamente, muito obrigado.*

## MARCELO FRUEHWIRTH

### " Adsorção de atrazina por biocarvões produzidos a partir de subprodutos da Indústria Madeireira "

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Conservação e Manejo de Recursos Naturais em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Conservação e Manejo de Recursos Naturais, área de concentração Ciências Ambientais, linha de pesquisa Biologia Aplicada e Indicadores de Qualidade No Ambiente Terrestre, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Ralfo Rinaldo dos Reis

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



Marcelo Bevilacqua Remor

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



Cláudinei Mesquita da Silva

Faculdade Assis Gurgacz - Campus de Cascavel (FAG)

Cascavel, 19 de fevereiro de 2019.

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Fruehwirth, Marcelo  
ADSORÇÃO DE ATRAZINA POR BIOCARVÕES PRODUZIDOS A PARTIR  
DE SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA MADEIREIRA / Marcelo  
Fruehwirth; orientador(a), Ralpo Rinaldo dos Reis, 2019.  
27 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste  
do Paraná, Campus de Cascavel, Centro de Ciências  
Biológicas e da Saúde, Programa de Pós-Graduação em  
Conservação e Manejo de Recursos Naturais, 2019.

1. Química. 2. Modelos Cinéticos. 3. Agrotóxicos. 4.  
Contaminação. I. Reis, Ralpo Rinaldo dos. II. Título.

## SUMÁRIO

*Artigo de acordo com as normas da revista Química Nova, dispostas no Anexo I.*

<b>ABSTRACT</b> .....	3
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	4
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	5
<b>Materiais</b> .....	5
<b>Caracterização do biocarvão</b> .....	5
<b>Ensaio Cinético</b> .....	5
<b>Isotermas de adsorção</b> .....	6
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	7
<b>Caracterização dos biocarvões</b> .....	7
<i>Propriedades físicas e químicas</i> .....	7
<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	8
<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	10
<b>Estudos Cinéticos</b> .....	10
<i>Determinação do tempo de equilíbrio do processo de adsorção</i> .....	10
<i>Modelos Cinéticos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem</i> .....	12
<b>Isotermas de Adsorção</b> .....	12
<b>CONCLUSÃO</b> .....	15
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	15
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	15
<b>Anexo 1</b> .....	19

## RESUMO

Este trabalho avaliou a capacidade de três biocarvões produzidos a partir de subprodutos da indústria madeireira em adsorver o herbicida atrazina e seu processo de adsorção. Os três biocarvões foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e avaliados quanto às características: área superficial, diâmetro do poro, volume total de poros e volume microporos pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Avaliando as características físicas, foi possível observar que BM350 possui área superficial específica menor ( $0,973 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) se comparado ao BM450 e BM550 ( $2.879 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Uma maior variedade de grupos funcionais foi detectada em BM350, influenciando diretamente na adsorção da atrazina. O processo de adsorção atingiu o equilíbrio em 480 horas para o BM350, melhor explicado pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem, 317 horas para o BM450 e BM550, se enquadrado no modelo cinético de pseudo-segunda ordem. O modelo que descreve o processo de adsorção da atrazina é representado pelo modelo de isoterma de Freundlich. Os resultados indicam que o biocarvão produzido a partir de subprodutos da indústria madeireira não é adequado para a remoção do herbicida atrazina, sendo sua capacidade de adsorção inferior a outros materiais descritos em literatura.

Palavras-chave: Água contaminada; Isotermas; Grupos funcionais; Modelos cinéticos.

# ADSORÇÃO DE ATRAZINA POR BIOCARVÕES PRODUZIDOS A PARTIR DE SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA MADEIREIRA

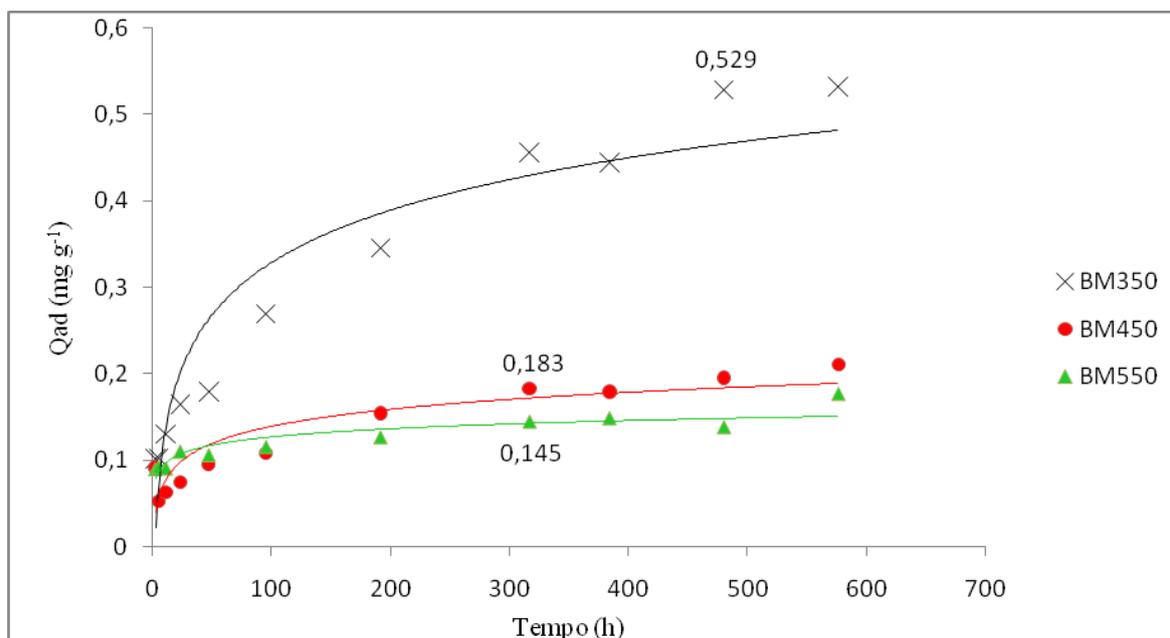
Marcelo Fruehwirth<sup>a,\*</sup>, Mariana Sbizzaro<sup>a</sup>, Danielle Medina Rosa<sup>a</sup>, Silvio Cesar Sampaio<sup>a</sup>, Ralpo Rinaldo dos Reis<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Grupo de pesquisa em Ciências Agro-Ambientais (PECAA), Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, CEP: 85819-110, Campus Cascavel – PR, Brasil.

\*e-mail: marcelo\_fru@hotmail.com

## GRAPHICAL ABSTRACT

Atrazine adsorption equilibrium in the biochars produced at 350° C, 450° C and 550° C, at the initial concentrations of 4 mg L<sup>-1</sup>



## ABSTRACT

ADSORPTION OF ATRAZINE BY BIOCHAR PRODUCED FROM BY-PRODUCTS OF THE WOOD INDUSTRY. The present study evaluated the adsorption process and the ability of three biochars produced from wood at different pyrolysis temperatures to adsorb the herbicide atrazine. The three biochars were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and evaluated for characteristics: surface area, pore diameter, total pore volume and micropore volume by Brunauer- Emmett-Teller (BET). Evaluating the physical characteristics, it is possible to observe that BM350 has a relatively low specific surface area ( $0,973 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) compared to BM450 and BM550 ( $2,879 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). A greater variety of functional groups was detected in BM350, directly influencing the adsorption of atrazine. The adsorption process reached equilibrium at 480 hours for BM350, better explained by the pseudo first order model, 317 hours for BM450 and BM550, if framed in the kinetic model of pseudo-second order. The model that describes the atrazine adsorption process is better represented by the Freundlich isotherm model. Biochar produced from by-products of the wood industry is not suitable for the removal of the herbicide atrazine, its adsorption capacity being lower than other materials described in the literature.

Keywords: Water contamination; Isotherm; Functional groups; Kinetics models

## INTRODUÇÃO

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamina-s-triazina) é um herbicida de ação seletiva, amplamente utilizado para controle de pragas em culturas agrícolas de milho, sorgo e cana-de-açúcar.<sup>1-2</sup> Esse composto pode ser tóxico para os organismos quando disseminado no meio ambiente sem o devido controle.<sup>3</sup>

Em seres humanos, a atrazina possui capacidade de interagir com o sistema endócrino e reprodutivo,<sup>4</sup> podendo alterar a estrutura da proteína albumina sérica.<sup>5</sup> Além disso, é classificado como potencialmente carcinogênico por vários estudos.<sup>6-8</sup> Na fauna, pesquisas com roedores indicam problemas na morfologia do sistema genital masculino devido ao contato com a atrazina,<sup>9</sup> aumento de estrogênio e diminuição da progesterona,<sup>10</sup> além de diversos problemas descritos em outros animais, como lagostas,<sup>11</sup> peixes<sup>12-14</sup> e anfíbios.<sup>15-16</sup>

A adsorção é um dos processos mais versáteis e efetivos na remoção de contaminantes, e quando utilizados adsorventes de baixo custo ou resíduos industriais, torna-se uma alternativa economicamente e ambientalmente viável.<sup>17</sup> Com o aumento da utilização de produtos vegetais pela indústria, pesquisas que aproveitem os subprodutos de maneira sustentável têm ganho maior atenção.<sup>18</sup>

Alternativas para o aproveitamento de subprodutos da indústria madeireira são importantes para o meio ambiente. Alguns exemplos são a utilização de maravalha na avicultura e suinocultura,<sup>19</sup> confecção de aglomerado com as serragens,<sup>20</sup> e também a produção de biocarvão, podendo ser utilizado para a remoção de metais pesados e agrotóxicos do meio ambiente.<sup>18,21-22</sup>

As propriedades do biocarvão, como sua composição elementar, estrutura e estabilidade química dependem da sua matéria prima e da temperatura de pirólise,<sup>23</sup> resultando em um produto rico em carbono, de granulação porosa e fina,<sup>24-25</sup> com elevada área superficial específica,<sup>26</sup> o que o torna eficiente na adsorção de pesticidas.<sup>27-</sup>

29

Considerando os benefícios da utilização do biocarvão como adsorvente e o potencial contaminante da atrazina, o presente estudo tem por objetivo avaliar o processo e a capacidade de adsorção de três biocarvões produzidos a partir de resíduos da indústria madeireira em diferentes temperaturas de pirólise (350° C, 450° C e 550° C) em adsorver o herbicida atrazina em meio aquoso.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Materiais**

Os biocarvões utilizados no presente estudo foram cedidos pela Embrapa Floresta, localizada no município de Colombo-PR, confeccionados a partir de subprodutos de serrarias localizadas em Rio Branco – AC, na região Amazônica, com temperatura de pirólise de 350 °C (BM350) 450 °C (BM450) e 550 °C (BM550).

A solução estoque de atrazina ( $C_8H_{14}ClN_5$ ) foi preparada em metanol na concentração de 500 mg L<sup>-1</sup>, com pureza de 99% (Sigma-Aldrich®).

### **Caracterização do biocarvão**

As amostras de Biocarvão da Madeira BM350, BM450 e BM550 foram moídas e peneiradas a 0,075 mm para a realização dos ensaios de adsorção e demais caracterizações.

Os três biocarvões também foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando o equipamento Thermo® Nicolet™ IR 200 FT-IR, de acordo com a metodologia proposta por Stevenson;<sup>30</sup> Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento Tescan® VEGA3™; e avaliados quanto às características: área superficial, diâmetro de poro, volume total de poro e volume de microporos por método Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando o equipamento Quantachrome® NovaWin™.

### **Ensaio Cinético**

Os ensaios cinéticos de adsorção foram realizados em triplicata e em sistema de batelada. Em cada ensaio, 20 mg de biocarvão foram acondicionados em tubos cônicos de 10 mL com tampa, e adicionados 10 mL da solução de atrazina a 4 mg L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada à 180 rpm, com temperatura controlada de 22 ± 0,5 °C. Os tempo de contato foram 3, 6, 12, 24, 48, 96, 192, 317, 384, 480 e 576 horas. Em seguida, as amostras foram centrifugadas à 3500 rpm durante 15 minutos, e o sobrenadante foi imediatamente filtrado em membrana de 0,45 µm.

A concentração da atrazina no sobrenadante foi determinada por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, utilizando o Cromatógrafo Shimadzu®

Prominence GC-2010, de acordo com metodologia proposta por Liu *et al.*<sup>27</sup> e Zheng *et al.*<sup>31</sup> A quantidade de atrazina adsorvida nos biocarvões em cada ensaio foi calculada pela Equação 1.

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

$Q_{ad}$ : Quantidade de atrazina adsorvida por grama de biocarvão ( $mg\ g^{-1}$ ) no tempo  $t$  (h);  
 $V$ : Volume da suspensão (L);  
 $C_{eq}$ : Concentração de equilíbrio de atrazina ( $mg\ L^{-1}$ );  
 $C_i$ : Concentração inicial de atrazina ( $mg\ L^{-1}$ );  
 $M$ : Massa de biocarvão (g).

A partir dos resultados dos ensaios cinéticos, foram avaliados os mecanismos que controlam o processo de adsorção, utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem descrito na Equação 2 e pseudo-segunda ordem, descrito na Equação 3.

$$(2) \quad \log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (3) \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

$K_1$ : constante da velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem;  
 $K_2$ : constante da velocidade pseudo-segunda ordem;  
 $q_t$ : quantidade adsorvida no tempo ( $t$ );  
 $q_e$ : quantidade adsorvida no equilíbrio ( $mg\ g^{-1}$ );

### Isotermas de adsorção

Os ensaios de adsorção para determinação das isotermas foram realizados em triplicata e em sistema de batelada, nas seguintes concentrações:  $2\ mg\ L^{-1}$ ,  $4\ mg\ L^{-1}$ ,  $6\ mg\ L^{-1}$ ,  $8\ mg\ L^{-1}$  e  $10\ mg\ L^{-1}$ . Os ensaios seguiram a mesma metodologia do estudo cinético. O tempo de contato foi estipulado pelo ponto de equilíbrio no estudo cinético, sendo 317 horas para BM450 e BM550 e 480 horas para BM350. Em seguida as amostras foram centrifugadas à 3500 rpm durante 15 minutos, e o sobrenadante foi imediatamente filtrado em membrana de  $0,45\ \mu m$ .

A concentração da atrazina no sobrenadante foi determinada por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.<sup>27,31</sup> A quantidade de atrazina adsorvida nos biocarvões em cada ensaio foi calculada pela Equação 1.

A partir dos resultados dos ensaios cinéticos, foram empregados os modelos de isotermas de Langmuir<sup>32</sup> e Freundlich.<sup>33</sup> O modelo de isoterma de Langmuir foi calculado conforme a Equação 4. A linearização da equação está descrita na Equação 5.

$$(4) Q_{ad} = \frac{K_L \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (5) \frac{C_{eq}}{Q_{ad}} = \frac{1}{K_L \cdot q_{m\acute{a}x}} + \frac{C_{eq}}{q_{m\acute{a}x}}$$

$Q_{ad}$ : Quantidade adsorvida na fase s33lida ( $mg\ g^{-1}$ );  
 $K_L$ : Constante de adsor3333o de Langmuir;  
 $q_{m\acute{a}x}$ : M3333xima capacidade de cobertura da monocamada ( $mg\ g^{-1}$ );  
 $C_{eq}$ : Concentra3333o de equil3333brio na fase l3333quida ( $mg\ L^{-1}$ ).

Os c3333lculos do modelo de isoterma de Freundlich est3333o descritos na Equa3333o 6. A lineariza3333o da equa3333o est3333a descrita na Equa3333o 7.

$$(6) Q_{ad} = K_f \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (7) \ln Q_{ad} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq}$$

$C_{eq}$ : Concentra3333o de equil3333brio na fase l3333quida ( $mg\ L^{-1}$ );  
 $K_f$ : Constante de Freundlich referente a capacidade de adsor3333o;  
 $n$ : expoente de Freundlich referente a efici3333ncia do processo de adsor3333o.

A validade dos modelos foi interpretada pela linearidade dos gr3333ficos  $\frac{C_{eq}}{Q_{ad}}$  vs  $C_{eq}$  e  $\ln Q_{ad}$  vs  $\ln C_{eq}$ , respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSS3333O

### Caracteriza3333o dos biocarv3333es

#### *Propriedades f3333sicas e qu3333micas*

Na Tabela 1 s3333o apresentadas as propriedades f3333sicas e qu3333micas dos biocarv3333es estudados. O aumento da temperatura de pir3333lise elevou os teores de carbono, o que segundo Sohi *et al.*,<sup>24</sup> quanto maior o teor de carbono, menor o rendimento em gramas do biocarv3333o. Tamb3333m 3333 poss3333vel observar a redu3333o das raz3333es O/C e H/C com o aumento da temperatura, revelando o processo de desfuncionaliza3333o da estrutura do carbono.

**Tabela 1.** Propriedades físicas e químicas dos biocarvões de 350° C, 450° C e 550° C

	Biocarvões		
	BM350	BM450	BM550
$ASE_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	0,973	2,879	2,879
$D_p$ (Å)	29,08	39,51	40,01
$V_p$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,006	0,013	0,013
$V_M$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,0004	0,001	0,0015
C (%)	58,00	68,70	73,30
H (%)	5,00	4,00	3,50
N (%)	0,30	0,30	0,30
O (%)	36,80	27,30	23,10
H/C	0,09	0,06	0,05
O/C	0,63	0,40	0,32
pH	5,80	7,00	7,70
Rendimento	72,10	44,70	36,90

$ASE_{BET}$ : área superficial específica, determinada por método BET;

$D_p$ : diâmetro médio dos poros;

$V_p$ : volume total de poros determinado em  $P/P_0$  0,99;

$V_M$ : volume dos microporos.

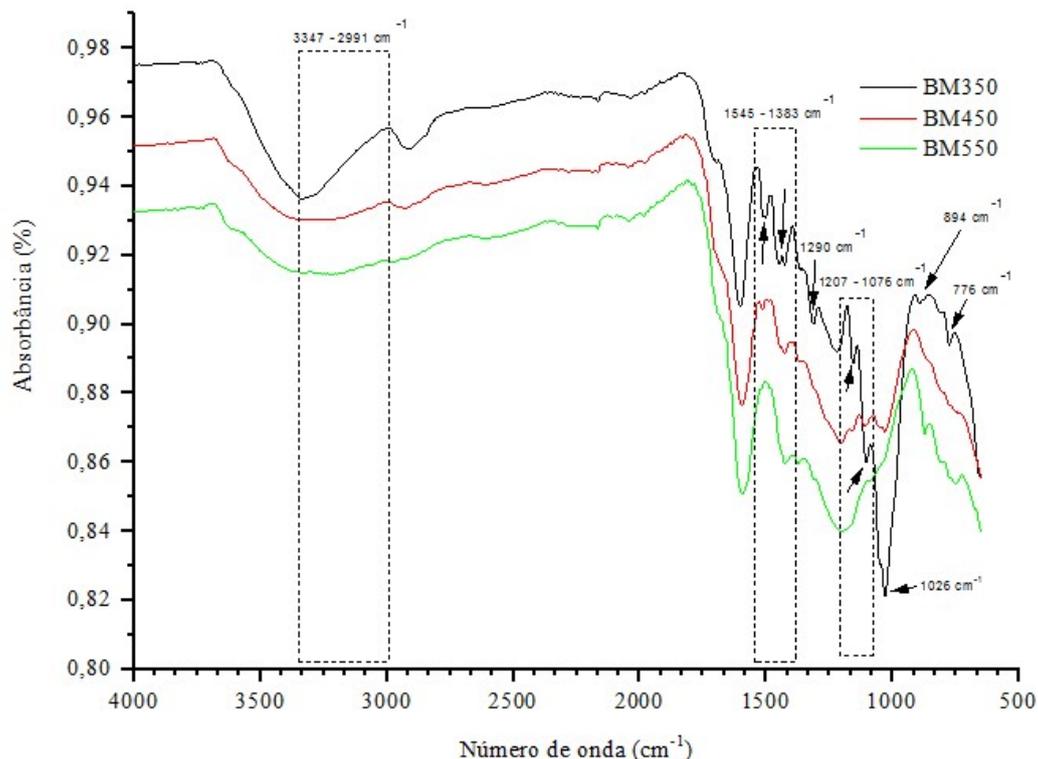
Avaliando as características físicas, observa-se que BM350 possui área superficial específica menor se comparado a BM450 e BM550. Contudo, a área superficial específica está associada com a temperatura de produção, já que baixas temperaturas tendem a não degradar toda a matéria orgânica.<sup>27,34-37</sup>

Sabe-se que a porosidade dos biocarvões tem forte efeito sobre a adsorção, e é possível inferir que, a maioria dos poros dos três biocarvões encontra-se na classe dos mesoporos,<sup>38</sup> com a presença também de macroporos e microporos.<sup>38-39</sup>

#### *Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Devido à composição complexa dos materiais, foram detectadas diferentes intensidades de picos e bandas para os biocarvões estudados. Esta variedade de grupos funcionais influencia diretamente o comportamento de adsorção.<sup>40</sup>

A figura 1 apresenta o resultado do FTIR dos três biocarvões estudados. É possível identificar que todos biocarvões possuem banda com alargamento variando de 3347 – 2991 cm<sup>-1</sup>, indicando presença de grupo hidroxila –OH, sendo menos acentuada em BM450 e BM550, indicando uma perda de água significativa dos materiais produzidos à maiores temperaturas.<sup>27,37,41</sup>

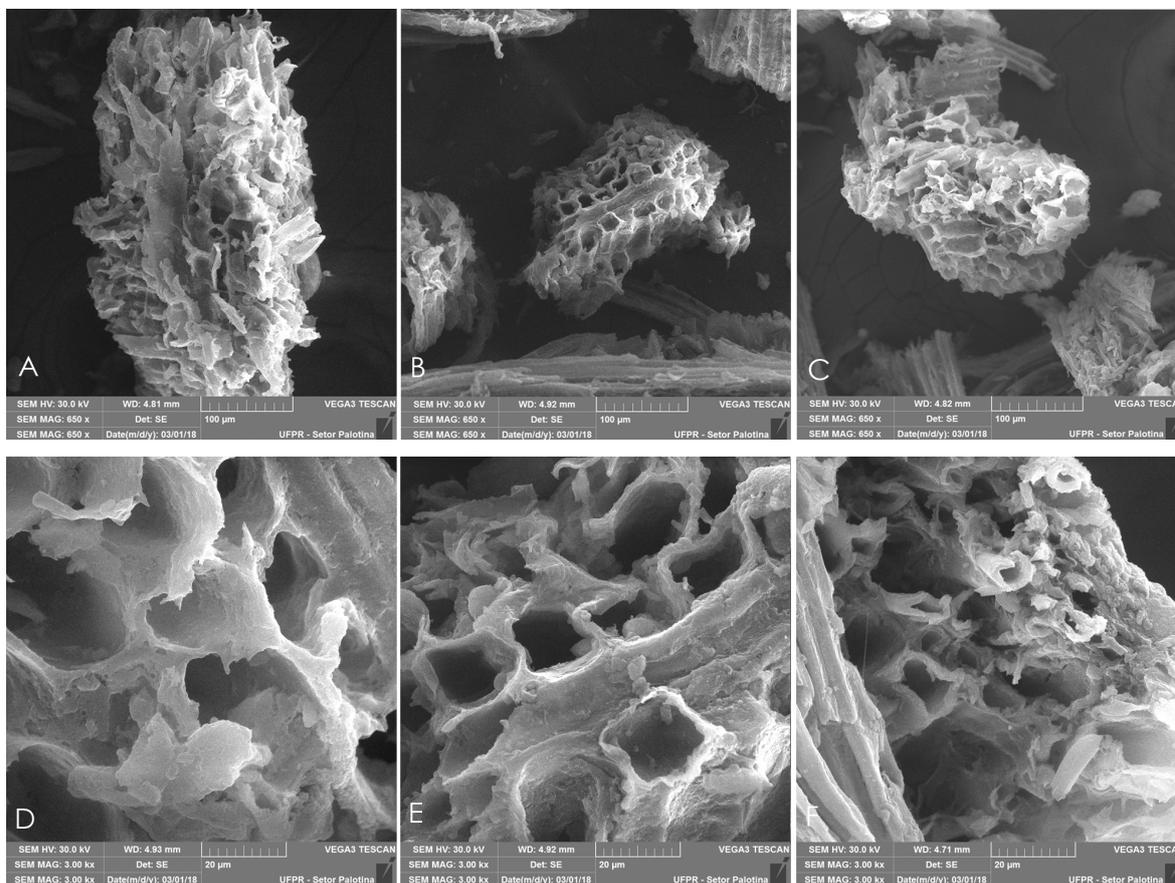


**Figura 1.** Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para os três biocarvões (BM350, BM450 e BM550)

Em BM350, observa-se a presença expressiva de picos na região entre  $1545\text{ cm}^{-1}$  a  $1383\text{ cm}^{-1}$ , o qual representa bandas relacionadas ao alongamento na ligação C-C aromático e C=O, com conjugação de cetonas e quinonas;<sup>41</sup>  $1290\text{ cm}^{-1}$ , o qual sugere um grupo de compostos nítricos de ligação N-O;<sup>42</sup> Destaca-se também a região  $1207$  a  $1076\text{ cm}^{-1}$ , sendo o primeiro pico associado a estrutura aromática do anel de benzeno da ligação C-H,<sup>43</sup> e segundo pico associado a ligação C-O álcool primária e secundária;<sup>44</sup> e uma região de grande diferenciação entre BM350 e os demais biocarvões em  $1026\text{ cm}^{-1}$ , atribuído a estiramentos simétricos de C-O, relacionados a celulose, hemicelulose e lignina.<sup>41</sup> Além disso, a região entre  $910\text{ cm}^{-1}$  e  $776\text{ cm}^{-1}$  é caracterizada por grupos funcionais de ligação C-O alcoólico e polissacarídeo, silicato e fosfato.<sup>41,45-46</sup> Este processo é derivado da combustão incompleta, pois biocarvões produzidos em menores temperaturas, tendem a preservar seus grupos funcionais e estruturas, o que não é visto em biocarvões produzidos em temperaturas elevadas.<sup>36,41</sup>

## Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 2 apresenta as morfologias das superfícies dos biocarvões. Observa-se que todos apresentam uma superfície irregular, com maior incidência de mesoporos (entre 20 Å-500 Å)<sup>38</sup> (Tabela 1), como evidenciado nas Figuras 2A, 2B e 2C.



**Figura 2.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura a 650x A) BM350 B) BM450 C) BM550; Imagens de microscopia eletrônica de varredura a 3000x D) BM350 E) BM450 F) BM550

Na Figura 2A e 2D, é possível observar que as estruturas não estão totalmente definidas, devido à presença de matéria orgânica.<sup>47</sup> Já nas imagens relacionadas a BM450 e BM550 é possível observar uma melhor organização, com estruturas melhor definidas, evidenciando diferentes formações geométricas e poros mais abertos, conforme demonstrado nas Figuras 2E e 2F.

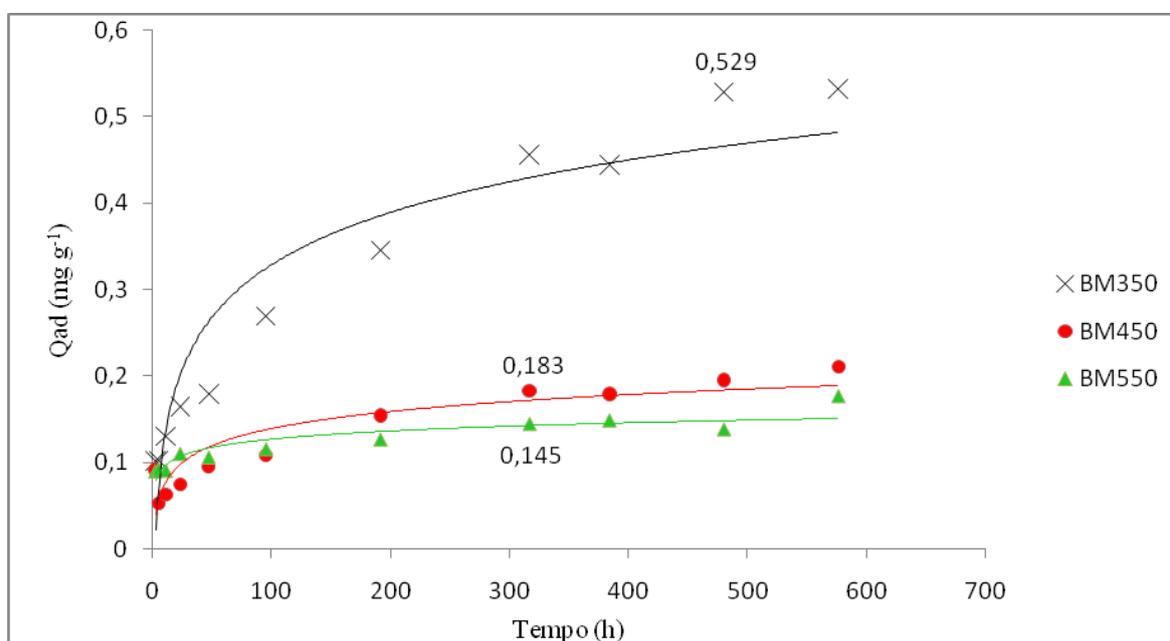
## Estudos Cinéticos

### Determinação do tempo de equilíbrio do processo de adsorção

O processo de adsorção da atrazina nos biocarvões ocorre em três fases: (1) uma fase instantânea de adsorção, (2) uma fase subsequente de adsorção lenta, e (3) a fase de

equilíbrio.<sup>27</sup> A figura 3 apresenta a quantidade de atrazina adsorvida em função do tempo para os três biocarvões estudados. Observa-se que a atrazina foi adsorvida mais lentamente nas primeiras 48 horas para o BM350, 96 horas para BM450 e 317 horas para BM550 constatando uma diminuição da capacidade de adsorção ao longo do tempo para os biocarvões, podendo estar relacionada ao bloqueio gradual dos microporos e mesoporos,<sup>48</sup> sendo maior evidenciada nos biocarvões BM450 e BM550, que obtiveram respostas inferiores ao BM350.

O equilíbrio foi alcançado em 480 horas para BM350, com 26,04% de adsorção ( $Q_{ad}$ : 0,529 mg g<sup>-1</sup>); 317 horas para BM450, com 9,73% de adsorção ( $Q_{ad}$ : 0,183 mg g<sup>-1</sup>) e BM550, com 7,54% de adsorção ( $Q_{ad}$ : 0,145 mg g<sup>-1</sup>).



**Figura 3.** Equilíbrio da adsorção de atrazina nos três biocarvões, nas concentrações iniciais de 4 mg L<sup>-1</sup>

Vários estudos demonstram que o tempo de equilíbrio no processo de adsorção pode ser afetado pela temperatura de pirólise, em virtude da desfuncionalização da estrutura do carbono, bem como a presença ou ausência de grupos funcionais orgânicos. Tal fato pode ser evidenciado nos estudos de Zheng *et al.*,<sup>31</sup> Matos *et al.*,<sup>18</sup> Liu *et al.*,<sup>27</sup> 2015, Matos *et al.*<sup>49</sup>

## Modelos Cinéticos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem

Foram avaliados os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os três biocarvões, com os resultados apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem dos biocarvões

	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem				
	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_1$	$R^2$	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_2$	$R^2$		
BM350	0,424	0,0048	0,969	$y=-0,002x-0,372$	0,488	0,446	0,965	$y=2,049x+94,19$
BM450	-0,042	0,0069	0,917	$y=-0,003x-0,907$	0,159	0,315	0,963	$y=6,293x+125,6$
BM550	0,109	0,0046	0,905	$y=-0,002x-1,287$	0,127	1,671	0,997	$y=7,835x+36,74$

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

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

$q_e$ : quantidade calculada adsorvida no equilíbrio.

Os resultados demonstram que, para o carvão produzido a 350°C, o modelo cinético que controla o processo de adsorção é melhor representado pelo modelo de pseudo-primeira ordem ( $R^2=0,969$ ), o qual é aplicado para sistemas cujo modelo de forças impulsoras é linear. A taxa de adsorção está relacionada à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do adsorvente,<sup>50</sup> indicando que a taxa de adsorção global é proporcional a força inicial do processo.<sup>51-52</sup>

Os estudos cinéticos revelaram que o modelo de pseudo-segunda ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais para os biocarvões BM450 ( $R^2=0,963$ ) e BM550 ( $R^2=0,997$ ), sugerindo que o controle do mecanismo de velocidade é por adsorção química,<sup>53</sup> onde a taxa de adsorção global é o quadrado da força inicial do processo,<sup>51-52</sup> e nela, as moléculas se unem a superfície do adsorvente.<sup>54-</sup>

<sup>55</sup> Desta maneira, a baixa adsorção observada nestes materiais pode ser atribuída a pouca quantidade de grupos funcionais orgânicos presentes.

## Isotermas de Adsorção

A tabela 3 apresenta os parâmetros de Langmuir e Freundlich calculados para os três biocarvões no processo de adsorção de atrazina, com a finalidade de se determinar as isotermas mais ajustadas. Assim, utilizando os coeficientes de determinação, foi possível verificar que o modelo que melhor descreve o processo de adsorção da atrazina nos biocarvões estudados é o modelo de Freundlich, o que segundo Yang *et al.*,<sup>56-57</sup>

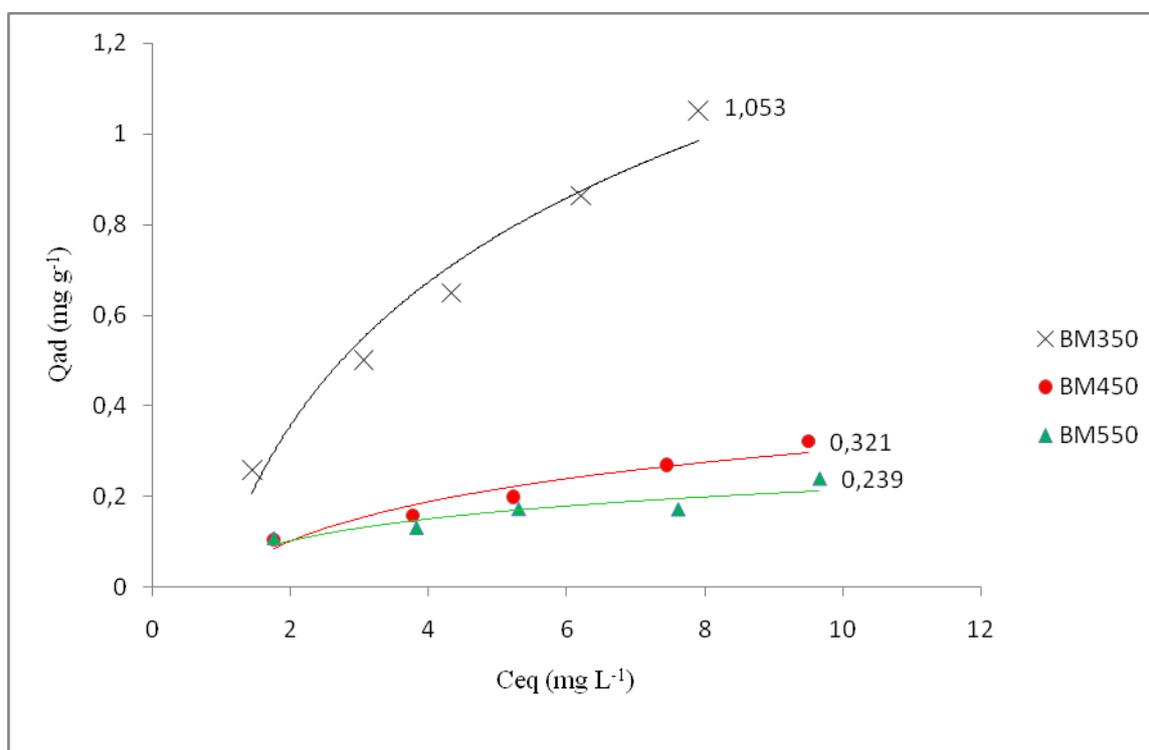
pode ser associado a presença de matéria orgânica nos biocarvões, sendo maior evidente em BM350 ( $R^2=0,998$ ) do que em BM450 ( $R^2=0,987$ ) e BM550 ( $R^2=0,892$ ).

**Tabela 3.** Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção da atrazina

Biocarvões	Langmuir			Freundlich		
	$q_{máx}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$K_L$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
BM350	3,333	0,057	0,983	0,193	1,213	0,998
BM450	0,649	0,095	0,859	0,070	1,513	0,987
BM550	0,311	0,226	0,835	0,079	2,230	0,892

*n*: constante adimensional do modelo de Isoterma de Freundlich.

A Figura 4 representa as isotermas de equilíbrio para adsorção da atrazina nos três biocarvões estudados. Nota-se que a quantidade adsorvida de atrazina em BM350 é proporcional ao aumento de sua concentração, porém, o mesmo padrão adsortivo não é observado nos demais biocarvões. Os valores obtidos ao final do processo foram  $Q_{ad} = 1,053\ mg\ g^{-1}$  para BM350,  $0,321\ mg\ g^{-1}$  para BM450 e  $0,239\ mg\ g^{-1}$  para BM550.



**Figura 4.** Isotermas de adsorção da atrazina com concentrações iniciais de  $2\ mg\ L^{-1}$ ,  $4\ mg\ L^{-1}$ ,  $6\ mg\ L^{-1}$ ,  $8\ mg\ L^{-1}$  e  $10\ mg\ L^{-1}$

Muitos estudos envolvendo biocarvões e a atrazina são descritos em literatura, como evidenciado na Tabela 4.

**Tabela 4.** Comparação da utilização de biocarvão para remoção de atrazina.

Matéria Prima	T°	ASE <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	qe (mg <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Referência
		AST <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>		
<i>Acacia decurrens</i>	350°C	3,902 <sup>a</sup>	0,430	Lara <sup>60</sup>
Resíduos Verdes	450°C	7,560 <sup>a</sup>	0,687	Zheng <i>et al.</i> , <sup>31</sup>
<i>Glycine max</i>	450°C	17,5 <sup>b</sup>	3,602	Liu <i>et al.</i> , <sup>27</sup>
Palha de Milho	450°C	19,6 <sup>b</sup>	2,125	Zhao <i>et al.</i> , <sup>61</sup>
Casca de arroz	450°C	25,8 <sup>b</sup>	3,229	Liu <i>et al.</i> , <sup>27</sup>
Fezes de Bovinos	450°C	13,5 <sup>b</sup>	2,933	Liu <i>et al.</i> , <sup>27</sup>
Fezes de Aves	450°C	15,4 <sup>b</sup>	1,990	Liu <i>et al.</i> , <sup>27</sup>
Fezes de Suínos	450°C	13,4 <sup>b</sup>	1,508	Liu <i>et al.</i> , <sup>27</sup>
<i>Eucalyptus spp.</i>	350°C	*	3,000	Maciel <sup>62</sup>
Subprodutos da Indústria Madeireira	350°C	0,973 <sup>a</sup>	0,424	Estudo atual
Subprodutos da Indústria Madeireira	450°C	2,879 <sup>a</sup>	0,158	Estudo atual
Subprodutos da Indústria Madeireira	550°C	2,879 <sup>a</sup>	0,127	Estudo atual

AST<sub>BET</sub>: área superficial total, determinada por método BET;

\* valores não divulgados no artigo original.

A eficiência do processo está relacionada a várias características,<sup>27-29</sup> como por exemplo, a matéria prima do adsorvente,<sup>23</sup> área superficial específica, volume total de poros e os grupos funcionais orgânicos presentes.<sup>27,31</sup> Já para o adsorvato, as características físicas e químicas da molécula também devem ser levadas em consideração.<sup>23,28-29</sup>

Alguns autores correlacionam a capacidade de adsorção dos biocarvões com sua área superficial e diâmetro médio dos poros,<sup>27,31,58,59</sup> porém, tal correlação não se aplicou aos biocarvões estudados, já que o biocarvão com maior capacidade adsorptiva possui a menor área superficial específica, diâmetro médio dos poros, volume total de poros e volume de microporos.

Devido à diferença entre os biocarvões, principalmente no pico 1026 cm<sup>-1</sup> representado na Figura 1, estima-se que a presença de grupos funcionais orgânicos podem estar influenciando o processo adsorptivo, auxiliando na adsorção da atrazina pelo biocarvão produzido a 350° C, fazendo com que ele seja mais eficiente,<sup>63-65</sup> já que a influência de grupos funcionais orgânicos na adsorção é conhecida em literatura. Diversos estudos apontam para maior adsorção do herbicida quando há presença desses

grupos funcionais.<sup>66-69</sup> Todavia, comparando os resultados dos estudos citados na Tabela 4, é possível constatar que os biocarvões produzidos a partir de subprodutos da indústria madeireira são inferiores a outros biocarvões descritos em literatura em sua capacidade de adsorção de atrazina.

## CONCLUSÃO

Dentre as três temperaturas de produção, o biocarvão produzido a 350 °C adsorveu 26,04% da atrazina, contudo, o resultado não se mostrou eficiente. O biocarvão produzido a partir de subprodutos da indústria madeireira não é adequado para a remoção do herbicida atrazina, sendo sua capacidade de adsorção inferior a outros materiais descritos em literatura.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Embrapa Florestas pela concessão dos biocarvões e sua análise elementar. A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e Tecnológico) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo auxílio financeiro; e à UFPR (Universidade Federal do Paraná – Campus Palotina) pelo uso de equipamentos na caracterização dos biocarvões.

## REFERÊNCIAS

1. Borràs, N.; Oliver, R.; Arias, C.; Brillas, E. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2010**, *114*, 6613–6621.
2. Mudhoo, A.; Garg, V. K. *Pedosphere*. **2011**, *21*, 11–25.
3. Lasserre, J. P.; Fack, F.; Serchi, T.; Revets, D.; Planchon, S.; Renaut, J.; Hoffmann, L.; Gutleb, A. C.; Muller, C. P.; Bohn, T. *Biochim. Biophys. Acta*. **2012**, *1824*, 833–841.
4. Sass, J. B.; Colangelo, A. *Int. J. Occup. Environ. Health*. **2006**, *12*, 260-267.
5. Zhu, M.; Wang, L.; Wang, Y.; Zhou, J.; Ding, J.; Li, W.; Xin, Y.; Fan, S.; Wang, Z.; Wang, Y. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. **2018**, *15*, 116.
6. Donna, A.; Crosignani, P.; Robutti, F.; Betta, P. G.; Bocca, R.; Mariani, N.; Ferrario, F.; Fissi, R.; Berrino, F. *Scand J Work Environ Health*. **1989**, *15*, 47-53.
7. Miligi, L.; Costantini, A. S.; Veraldi, A.; Benvenuti, A.; Will e Vineis, P. *Trans. N. Y. Acad. Sci.* **2006**, 366-377.
8. Clapp, R.; Jacobs, M. M.; Loechler, E. L. *Rev. Environ. Health*. **2008**, *23*, 1-38.

9. Hayes, T. B.; Anderson, L. L.; Beasley, V. R.; de Solla, S. R.; Iguchi, T.; Ingraham, H.; Kestemont, P.; Kniewald, J.; Kniewald, Z.; Langlois, V. S.; Luque, E. H.; McCoy, K. A.; Muñoz-de-Toro, M.; Oka, T.; Oliveira, C. A.; Orton, F.; Ruby, S.; Suzawa, M.; Tavera-Mendoza, L. E.; Trudeau, V. L.; Victor-Costa, A. B.; Willingham, E. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* **2011**, *127*, 64-73.
10. Victor-Costa, A. B.; Bandeira, S. M.; Oliveira, A. G.; Mahecha, G. A.; Oliveira, C. A. *Reprod. Toxicol.* **2010**, *29*, 323-331.
11. Mac Loughlin, C.; Canosa, I. S.; Silveyra, G. R.; López Greco, L. S.; Rodriguez, E. M. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2016**, *131*, 96-103.
12. Al-Sawafi, A. G. A.; Yan, Y. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* **2013**, *4*, 204-208.
13. Du Gas, L. M.; Ross, P. S.; Walker, J.; Marlatt, V. L.; Kennedy, C. J. *Environ. Toxicol. Chem.* **2017**, *36*, 1354-1364.
14. Wirbisky, S. E.; Freeman, J. L. *Comp. Biochem. Physiol.* **2017**, *194*, 1-8.
15. Zheng, L.; Zhang, Y.; Yan, Z.; Zhang, J.; Li, L.; Zhu, Y.; Zhang, Y.; Zheng, X.; Wu, J.; Liu, Z. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2017**, *142*, 464-470.
16. Goncalves, M. W.; de Campos, C. B. M.; Batista, V. G.; da Cruz, A. D.; de Marco Junior, P.; Bastos, R. P.; Silva, D. M. *Chemosphere.* **2017**, *182*, 730-737.
17. Bhattacharya, A. K.; Naiya, T. K.; Mandal, S. N.; Das, D. K. *Chemical Engineering Journal.* **2008**, *137*, 529-541.
18. Matos, T. T. S.; de Jesus, A. M. D.; Araújo, B. R.; Romão, L. P. C.; Santos, L. O.; Santos, J. M. *Rev. Virtual Quim.* **2013**, *5*, 5, 840-852.
19. Sousa, F. C.; Tinoco, I. F. F.; Silva, J. N.; Baptista, F.; Souza, C. F.; Silva, A. L. *Journal of Animal Behaviour and Biometeorology.* **2017**, *5*, 2, 49-55.
20. Iwakiri, S.; Albuquerque, C. E. C.; Mendes, L. M.; Latorraca, J. V. F. *FUPEF – Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná.* **2005**, 130-158.
21. Rezende, E. I. P.; Angelo, L. C.; dos Santos, S. S.; Mangrich, A. S. *Rev. Virtual Quim.* **2011**, *3*, 5, 246-433.
22. Rutherford, D. W.; Wershaw, R. L.; Rostad, C. E.; Kelly, C. N. *Biomass and Bioenergy.* **2012**, *46*, 693-701.
23. Song, W.; Guo, M. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **2012**, *94*, 138-145.
24. Sohi, S.; Loez-Capel, E.; Krull, E.; Bol, R. *Land and Water Science Report.* **2009**, *1*, 1-56.
25. Stockmann, U. *Discussion Paper for the Soil Carbon Sequestration.* **2011**, 55.
26. Macedo, J. S. *Tese de Mestrado*, Universidade Federal de Sergipe, Brasil, 2005.
27. Liu, N.; Charrua, B. A.; Weng, C. H.; Yuan, X.; Ding, F. *Bioresour. Technol.* **2015**, *198*, 55-62.
28. Ren, X.; Sun, H.; Wang, F.; Cao, F. *Chemosphere.* **2016**, *144*, 2257-2263.
29. Zhu, X.; Liu, Y.; Zhou, C.; Luo, G.; Zhang, S.; Chen, J. *Carbon.* **2014**, *77*, 627-636.
30. Stevenson, F. J. *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions.* 2<sup>th</sup> ed. Wiley: New York, 1994.
31. Zheng, W.; Guo, M.; Chow, T.; Bennett, D. N.; Rajagopalan, N. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181*, 121-126.
32. Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1362-1403.
33. Freundlich, H. *Colloid and Capillary Chemistry.* E.P. Dutton and Co., New York, 1928.
34. Abdel-Fattah, T. M.; Mahmoud, M. E.; Ahmed, S. B.; Huff, M. D.; Lee, J. W.; Kumae, S. *Ind. Eng. Chem.* **2014**, *22*, 103-109.

35. Kim, W. K.; Shim, T.; Kim, Y. S.; Hyun, S.; Ryu, C.; Park, Y. K.; Jung, J. *Bioresour. Technol.* **2013**, *138*, 266–270.
36. Lian, F.; Sun, B.; Song, Z.; Zhu, L.; Qi, X.; Xing, B. *Chem. Eng. J.* **2014**, *248*, 128–134.
37. Zhang, P.; Sun, H.; Yu, L.; Sun, T. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *244*, 217–224.
38. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
39. Webb, P. A.; Orr, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Norcross, G.A. Micromeritics Instrument, 1997.
40. Dumanli, A. G.; Windle, A. H. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 4236–4250.
41. Liu, Y.; He, Z.; Uchimiya, M. *Canadian Center of Science and Education.* **2015**, *9*, 4.
42. Yadav, L .D. S. *Organic Spectroscopy*. Springer Science & Business Media. 1<sup>th</sup> ed, 2005.
43. Szymanski, H. A. *Interpreted Infrared Spectra*. 1<sup>th</sup> ed., Springer, 2013.
44. Keller, R. J. *FT-IR: The Sigma Library of the FT-IR Spectra*. Sigma Chemical Company MO, 2<sup>th</sup> ed, 1986.
45. He, Z.; Mao, J.; Honeycutt, C. W.; Ohno, T.; Hunt, J. F.; Cade-Menun, B. J. *Biol. Fertil. Soils.* **2009**, *45*, 609-616.
46. He, Z.; Ohno, T. *J. Environ. Qual.* **2012**, *41*, 911-919.
47. Rehraha, D.; Bansode, R. R.; Hassanb, O.; Ahmedna, M. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **2016**, *118*, 42-53.
48. Patel, S.; Han, J.; Gao, W. *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1562–1569.
49. Matos, T .T. S.; Schultz, J.; Khan, M. Y.; Zanoelo, E. F.; Mangrich, A. S.; Araújo, B. R.; Navickiene, S.; Romão, L. P. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, *28*, 10, 1975-1987.
50. Campos, N. F.; Barros Junior, M. C. G.; Cavalcanti, J. V. F. L.; Barbosa, C. M. B. M.; Duarte, M. M. M. B. *Anais do 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Gramado, RS.* **2018**, 130.
51. Ho, Y. S.; Mckay, G. *Conserv. Recycl.* **1999**, *25*, 171-193.
52. Febrianto, J.; Kosasih, A. N.; Sunarso, J.; Ju, Y.; Indraswati, N.; Ismadji, S. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 616-645.
53. Spinelli, V. A.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T. *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* **2005**, *15*, 3, 218-223.
54. Liu, C.; Bai, R.; San, L. Q. *Water Res.* **2008**, *42*, 6, 1511-1522.
55. Gupta, V.; Suhas, J. *J Environ Manage.* **2009**, *90*, 8, 2313-2342.
56. Yang, F.; Gao, Y.; Sun, L.; Zhang, S.; Li, J.; Zhang, Y. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25*, 19, 18528–18539.
57. Sposito, G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1<sup>th</sup> Ed, 1989.
58. Wang, X.; Li, X.; Liu, G.; He, Y.; Chen, C.; Liu, X.; Li, G.; Gu, Y.; Zhao, Y. *Environ. Sci.: Processes Impacts.* **2019**, 1-26.
59. Sbizzaro, M. *Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel*, 2016.
60. Lara, L. Z. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2018.
61. Zhao, X.; Ouyang, W.; Hao, F.; Lin, C.; Wang, F.; Han, S.; Geng, X. *Bioresour. Technol.* **2013**, *147*, 338–344.
62. Maciel, V. G. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2014.

63. Huang, L.; Boving, T. B.; Xing, B. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 3279–3284.
64. Kim, Y.; Jeong, D.; Park, K.; Yu, J. H.; Jung, S. *Polymers.* **2018**, *10*, 9, 1042-1055.
65. Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177*, 70–80.
66. Queiroz, M. E. C.; Lanças, F. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 1-6.
67. Schwab, A. P.; Splichal, P. A.; Banks, M. K. *Water, Air, Soil Pollut.* **2006**, *177*, 119-134.
68. Mudhoo, A.; Garg, V. K. *Pedosphere.* **2011**, *21*, 11-25.
69. Kasozi, G. N.; Nkedi-Kizza, P.; Li, Y.; Zimmerman, A. R. *Environ. Pollut.* **2012**, *169*, 12-19.

## Anexo 1. Normas para Publicação – QUÍMICA NOVA

<http://www.quimicanova.sbq.org.br>

### 1. GERAL

Serão considerados para publicação na Revista Química Nova manuscritos em Português, Inglês e Espanhol, que cubram as áreas tradicionais da Química bem como artigos sobre Ensino de Química, História da Química, Política Científica, etc, além de artigos de áreas afins, desde que tenham acentuado conteúdo químico. O trabalho se encaixa dentro das modalidades abaixo:

**Artigos Originais:** refere-se a trabalhos inéditos de pesquisa. Devem seguir a forma usual de apresentação, contendo as seções *Introdução*, *Parte Experimental*, *Resultados e Discussão*, *Conclusão e Referências*, de acordo com as peculiaridades de cada trabalho. Deverão ter no máximo 25 páginas, incluindo figuras, tabelas, esquemas e outros elementos.

**Organização do manuscrito:** Os manuscritos deverão apresentar clareza e concisão. A seção *Introdução* deverá identificar de forma clara e breve, utilizando-se de referências relevantes, a natureza do problema sob investigação e o conhecimento prévio a respeito dele. Revisões extensas da literatura não serão aceitas.

A seção *Parte Experimental* pode preceder ou vir após a seção *Resultados e Discussão*, mas devem ser necessariamente separadas. A seção *Conclusões*, que resumirá brevemente as principais conclusões do trabalho, deverá ser disposta logo após a seção *Resultados e Discussão*.

A parte experimental do manuscrito deve descrever os experimentos de maneira suficientemente detalhada para que outros pesquisadores possam reproduzi-los. O grau de pureza dos materiais utilizados deve ser fornecido, bem como todas as quantidades utilizadas. A descrição de procedimentos já estabelecidos não é necessária. A instrumentação utilizada só deve ser descrita caso não seja padrão. Deve-se referir a instrumentos disponíveis comercialmente a partir de suas marcas e modelos.

Todos os compostos novos devem ser completamente caracterizados, incluindo dados espectroscópicos e análises elementares. Espectros de massas de alta resolução poderão substituir análises elementares caso sejam acompanhados de provas inquestionáveis da pureza da amostra (pontos de fusão, cópias dos espectros RMN, etc.). Para compostos sintetizados em formas enantiomericamente puras ou enantiomericamente enriquecidas, sua rotação específica deverá ser fornecida. Nos casos em que o excesso enantiomérico for determinado por técnicas cromatográficas e/ou espectroscópicas, as cópias dos cromatogramas e/ou espectros devem ser incluídas no Material Suplementar (ver seção *Material Suplementar*).

Muitas publicações de Química Teórica e/ou Computacional utilizam rotinas baseadas em métodos bem documentados, sejam semi-empíricos ou *ab initio*. Neste caso é suficiente citar a variante utilizada, referindo-se a publicações importantes nas quais os métodos foram desenvolvidos, e o programa de computador utilizado, indicando brevemente as modificações realizadas pelo autor.

É de responsabilidade dos autores a obtenção de permissões para reprodução de gráficos e imagens retiradas de outros periódicos. Essas permissões para reprodução devem ser enviadas no momento da submissão, juntamente com os outros arquivos do manuscrito. A reprodução deve também ser informada nas respectivas legendas.

Os Editores poderão solicitar a revisão do idioma do manuscrito em qualquer etapa do processo de avaliação do manuscrito. Neste caso, os autores deverão apresentar um certificado de revisão por empresa/profissional especializado, que deve ser submetido pela plataforma ScholarOne no momento da submissão da versão revisada do manuscrito.

### 2.3 Preparo dos manuscritos

#### *Geral*

Deve-se utilizar a fonte Times New Roman, tamanho de 12 pt e cor preta. O espaçamento entre linhas deve ser de 1,5×. As páginas devem ser numeradas consecutivamente, no canto inferior direito. As linhas e os títulos e subtítulos das seções não devem ser enumerados. Os títulos das seções devem ser escritos em negrito e caixa alta, os subtítulos apenas em negrito e os subsubtítulos apenas em itálico.

O Material Suplementar deve ser o último elemento do manuscrito, e deve conter informações relevantes e complementares àquelas já apresentadas no manuscrito (ver seção Material Suplementar).

#### **Detalhes**

A primeira página deverá conter o *graphical abstract* (ver seção *Graphical Abstract*), título do trabalho, em negrito e caixa alta, nome dos autores em negrito e endereço. Se o endereço onde o trabalho foi conduzido é diferente do endereço atual de qualquer um dos autores, uma nota de rodapé indicando a posição atual pode ser incluída. Havendo autores com diferentes endereços, estes deverão ser listados em sequência e indicados utilizando-se letras sequenciais.

#### **Um exemplo:**

**José A. Benício<sup>a</sup>, Maria C. Cavalcante<sup>b</sup> e João D. de Almeida<sup>a,\*</sup>**

<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900 Maringá - PR, Brasil

<sup>b</sup>Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 05508-000 São Paulo - SP, Brasil

\*e-mail: [jalmeida@dq.uem.br](mailto:jalmeida@dq.uem.br)

Como mostra o exemplo, o autor para correspondência deverá ser indicado com asterisco (\*) e seu e-mail colocado logo abaixo dos endereços. A menor unidade do endereço deve ser o departamento. Em seguida devem ser indicados a faculdade/instituto, a universidade, o CEP, a cidade, o estado e o país. Laboratórios, programas de pós-graduação e cursos não devem ser inclusos no endereço. A segunda página deverá conter o título e o resumo do trabalho, ambos em inglês, com no máximo 200 (duzentas) palavras, e a indicação de 3 a 5 palavras-chave (keywords), também em inglês. O texto deve se iniciar a partir da terceira página do manuscrito. Ao longo do texto, o autor deve se atentar às seguintes regras:

- Palavras em língua estrangeira (inglês, francês, latim, etc.) deverão ser escritas em itálico.
- Nomes científicos de espécies devem ser escritos em itálico, com a primeira letra do nome em caixa alta.

#### **Alguns exemplos:**

... os experimentos foram realizados *in situ*;

A bactéria *Escherichia coli*...;

O tratamento dos dados foi realizado a partir do *software* Origin;

- Todas as unidades devem ser separadas dos valores por um espaço simples (inclusive o grau Celsius). A mesma regra é válida para o caso de unidades em sequência.

#### **Alguns exemplos:**

10 °C;

15 mg L<sup>-1</sup> (evitar mg/L);

10 m s<sup>-2</sup> (evitar m/s<sup>2</sup>);

**Atenção:** Toda a nomenclatura utilizada deverá ser consistente, clara e de acordo com as regras estabelecidas por entidades apropriadas, como IUPAC, *International Union of Biochemistry*, *Abstracts Service*, *Nomenclature Committee of the American Chemical Society*, entre outras. Símbolos e unidades deverão seguir as recomendações da IUPAC. Os autores devem evitar o uso de unidades que não fazem parte do SI.

#### **Normas para elementos gráficos e tabelas**

**Gráficos e Figuras:** textos, nomes dos eixos e quaisquer outros elementos textuais que acompanham os elementos gráficos devem ser consistentes ao longo de todo o trabalho em relação à fonte, ao tamanho da fonte, ao espaçamento e à cor. Para elementos gerados por computador, deve-se evitar planos de fundo ou sombreadimento.

**Fórmulas estruturais e equações químicas:** todas as estruturas químicas ou equações devem ser escritas utilizando a mesma fonte ao longo do manuscrito.

**Equações:** as equações devem ser escritas utilizando-se um editor de equações (MathType, Equation, entre outros) e devem ser numeradas sequencialmente ao longo do manuscrito.

**Fotografias:** As fotografias devem apresentar contraste e não devem ser montagens. Caso haja necessidade de uma escala, ela deve ser desenhada sobre a figura e não abaixo. Não serão aceitas fotografias de equipamentos comerciais.

**Tabelas:** as tabelas devem ser formatadas de modo a fornecer informações diretas ao leitor. Sombreamentos e negritos devem ser evitados. Qualquer informação extra deve vir abaixo da tabela, na forma de nota de rodapé, utilizando-se as letras a, b, c e assim por diante.

**Graphical abstract (em inglês):** O *graphical abstract* deve resumir o conteúdo do trabalho de forma concisa e dedicada a capturar a atenção de um público amplo. O autor deve apresentar uma figura nova, usando como parâmetro uma estrutura chave, uma reação, uma equação, um conceito, um gráfico, um teorema, entre outras possibilidades. Recomenda-se que seja de caráter artístico e possua cores diversas. Não serão aceitas fotos de equipamentos comerciais.

Atenção: a imagem deve possuir alta resolução (em formato .tiff, .jpg ou qualquer outro de ampla utilização que possa ser editado) e tamanho de 4 cm de altura por 8 cm de largura [**os elementos textuais devem ser legíveis nessas dimensões**]. Junto com o *graphical abstract*, o autor deverá enviar um texto explicativo em inglês (em arquivo .txt, .rtf ou .doc) de, no máximo, 3 linhas.

#### **Normas para citações e lista de referências**

Os elementos gráficos e as tabelas devem ser numeradas e citadas no texto, utilizando-se a primeira letra em caixa alta. Não se deve abreviar as citações.

#### **Alguns exemplos:**

... como pode ser verificado na Tabela 1.

A Figura 3 mostra o sistema utilizado...

*(Tab. 1, Fig. 1 e quaisquer outras abreviações dos títulos dos elementos não devem ser utilizadas)*

As citações de referências devem ser feitas de forma consecutiva, na forma numérica sobrescrita (sem parênteses ou colchetes), sempre após a pontuação, quando houver. Citações de duas ou mais referências devem ser separadas por vírgulas. Citações de três ou mais referências consecutivas devem ser agrupadas, utilizando-se o hífen (-). Não utilizar espaços entre as citações ou entre a citação e o caractere sobre o qual está posicionada.

A Química Nova não publica notas de rodapé. Quaisquer notas do autor devem ser inclusas na lista de referências e, no texto, devem seguir o mesmo padrão das citações, mantendo inclusive a sequência numérica.

#### **Alguns exemplos:**

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura.<sup>3,7,8</sup>

Existe extensa literatura a respeito do sistema utilizado,<sup>9-12</sup> bem como das propriedades dos materiais empregados.<sup>13</sup>

salicilato de sódio,<sup>1-3</sup>

Nishide *et al.*,<sup>4</sup>

... pela redução do ácido crômico,<sup>4-8,12</sup>

*(Três ou mais referências consecutivas devem ser citadas utilizando-se o hífen)*

Na seção Referências, as abreviações dos títulos de periódicos devem estar de acordo com as definidas no Chemical Abstracts Service Source Index (ver <http://cassi.cas.org>). Caso o periódico não esteja listado no CASSI, o título deve ser escrito por extenso.

As normas para o ano, o volume e as páginas seguem abaixo para diversos tipos de literaturas. A pontuação, os espaçamentos, os negritos e os itálicos devem ser verificados com

atenção. Manuscritos com referências fora das normas da revista serão reenviados ao autor até que os erros sejam verificados e corrigidos.

1. Varma, R. S.; Singh, A. P.; *J. Indian Chem. Soc.* **1990**, *67*, 518.

2. No caso especial da revista citada não ser de fácil acesso, é recomendado citar o seu número de Chemical Abstract, como segue:

Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; *Izv. Vyssh. Uchebn. Zadev.; Khim. Khim. Tekhnol.* **1976**, *19*, 708. (CA 85:78051s).

3. É recomendado o uso de referências compostas na medida do possível, em lugar de uma lista de referências individuais. O estilo das referências compostas é o seguinte:

Varela, H.; Torresi, R. M.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 665; Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7*, 123; Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 473.

#### **Patentes:**

Devem ser identificadas da seguinte forma (na medida do possível o número do Chemical Abstracts deve ser informado entre parênteses).

4. Hashiba, I.; Ando, Y.; Kawakami, I.; Sakota, R.; Nagano, K.; Mori, T.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79 73,771* **1979**.(CA 91:P193174v)

5. Kadin, S.B.; *US pat.* 4,730,004 **1988**. (CA 110:P23729y)

6. Eberlin, M. N.; Mendes, M. A.; Sparrapan, R.; Kotiaho, T.; *Br PI* 9.604.468-3, **1999**.

#### **Livros:**

7. Regitz, M. Em *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1990, cap. 2.

8. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley: New York, 1988.

#### **Programas de computação (Softwares):**

9. Sheldrick, G. M.; *SHELXL-93; Program for Crystal Structure Refinement*; Universidade de Göttingen, Alemanha, 1993.

#### **Teses:**

10. Velandia, J. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 1997.

#### **Material apresentado em Congressos:**

11. Ferreira, A. B; Brito, S. L.; *Resumos da 20a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 1998.