

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

**MODELAGEM FENOMENOLÓGICA DA ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM BIOCÁRVÕES
DE CASCA DE ARROZ**

JULIANA LUCONI

**CASCAVEL – PARANÁ – BRASIL
2019**

JULIANA LUCONI

**MODELAGEM FENOMENOLÓGICA DA ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM BIOCARVÕES
DE CASCA DE ARROZ**

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

Orientador: Prof. Dr. Ralphy Rinaldo dos Reis.

CASCADEL – PARANÁ – BRASIL

2019

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

Luconi, Juliana
MODELAGEM FENOMENOLÓGICA DA ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM
BIOCARVÕES DE CASCA DE ARROZ / Juliana Luconi;
orientador(a), Ralpo Rinaldo dos Reis, 2019.
51 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, 2019.

1. Modelagem Matemática. 2. Difusão Intrapartícula. 3. Adsorção. I. Reis, Ralpo Rinaldo dos. II. Título.

JULIANA LUCONI

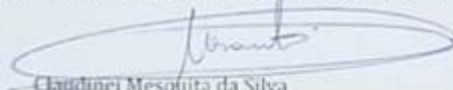
Modelagem Fenomenológica da adsorção de atrazina em biocarvões de casca de arroz.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação 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 Recursos Hídricos, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



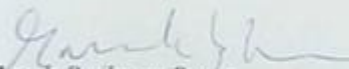
Orientador(a) - Ralpho Rinaldo dos Reis

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



Claudinei Mesquita da Silva

Centro Universitário Assis Gurgacz



Marcelo Bevilacqua Remor

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

Cascavel, 2 de agosto de 2019

BIOGRAFIA

Juliana Luconi nasceu no dia 04 de maio de 1992, na cidade de Cascavel, Paraná. Possui graduação em Engenharia Ambiental pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná – Toledo (2016). Além da graduação, possui curso técnico em Química, o qual foi realizado durante os anos de 2011 e 2012, e especialização em Educação Ambiental. Atualmente, é mestranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, sob orientação do Professor Dr. Ralpho Rinaldo dos Reis, e tendo bolsa de estudos do Centro Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ.

A minha mãe e à memória de meu pai.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida e a grande oportunidade de crescimento constante, e aprendizado ao longo da jornada, sempre guiando minha caminhada terrena;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ pela concessão da bolsa adquirida;

Ao Professor Dr. Ralpo Rinaldo dos Reis, agradeço pela orientação e oportunidade, pelo conhecimento partilhado, pela atenção, compreensão nos momentos difíceis, estímulo e motivação para a realização deste trabalho;

A minha mãe, Elice, e ao meu irmão, Júnior, por acreditarem em mim, e pelo suporte emocional durante esta jornada, pelo grande apoio que recebi sempre que precisei. Agradeço por serem meus maiores incentivadores em tudo que tenho realizado. Ao meu irmão Luciano, cunhada Fernanda, e meus sobrinhos João e Maria, que apesar da distância sempre estiveram na torcida. Ao meu pai, Aristóteles, que não se faz mais presente em Terra mas sempre foi o meu guia;

À colega de trabalho, Mariana Sbizzaro, pela fundamental ajuda, sugestões, esclarecimentos, os quais foram importantes para realização deste trabalho, e por não medir esforços durante toda esta etapa. E, principalmente, por ter se tornado uma amiga especial, sempre me incentivando;

Aos amigos do PGEAGRI, pelos momentos juntos, pela convivência e por continuarem presentes sempre. Aos colegas de laboratório, por o tornarem um ambiente agradável;

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, da UNIOESTE, campus Cascavel, pela oportunidade, e ao corpo docente, pelo aprendizado adquirido;

À Embrapa Floresta, pela disponibilização dos biocarvões;

Meu muito obrigada a todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão desta etapa.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE FIGURAS	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
1 INTRODUÇÃO GERAL	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Atrazina.....	4
3.2 Processos de adsorção	4
3.3 Biocarvão	5
3.4 Casca de arroz.....	7
3.5 Modelos Matemáticos.....	8
3.5.1 Modelos de Isoterma	9
3.5.2 Difusão Intrapartícula.....	10
4 REFERÊNCIAS	12
5 ARTIGO – ATRAZINE ADSORPTION ONTO BIOCHAR FROM RICE RUSK: AN APPLIED PHENOMENOLOGICAL MODEL TO EQUILIBRIUM AND KINETIC STUDIES	18
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos biocarvões	25
Tabela 2 - Valores de parâmetros estimados dos modelos de isoterma a partir dos dados experimentais de adsorção de atrazina em biocarvão de casca de arroz - BCA400 e BCA700	30
Tabela 3 - Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos a partir dos dados experimentais de adsorção de atrazina em biocarvão de casca de arroz - BC400 e BC700	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - A) Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ para o BCA400 de casca de arroz (— adsorção; --- dessorção); e B) Distribuição de tamanho de poros para o BCA400 de casca de arroz	26
Figura 2 - A) Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ para o BCA700 de casca de arroz (— adsorção; --- dessorção); e B) Distribuição de tamanho de poros para o BCA700 de casca de arroz	27
Figura 3 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura A) BCA400 B) BCA700, C) imagem ampliada BCA400 D) imagem ampliada BCA700	28
Figura 4 - Resultados da espectroscopia de FTIR para BCA400 e BCA700	28
Figura 5 - Dados experimentais de equilíbrio da adsorção de atrazina em BCA400 (a) e BCA700 (b)	29
Figura 6 - Dados de cinética da adsorção de atrazina em A) BCA400 e B) BCA700	33

MODELAGEM FENOMENOLÓGICA DA ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM BIOCARVÕES DE CASCA DE ARROZ

RESUMO

A atrazina é um dos herbicidas utilizado para remoção de ervas daninhas em culturas agrícolas e, devido à sua toxicidade, são necessárias alternativas para remoção do meio ambiente. A adsorção em biocarvão tem sido reconhecida como uma técnica eficiente para a remoção de contaminantes orgânicos. Nesse estudo, dois biocarvões, produzidos a partir da casca de arroz em diferentes temperaturas de pirólise (400 e 700 °C), foram comparados quanto à capacidade de adsorção de atrazina. Os biocarvões foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), características de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Dados experimentais cinéticos e de equilíbrio foram obtidos para os dois biocarvões para avaliar as isotermas de Langmuir, Freundlich e BET, e a cinética pela difusão intrapartícula. A caracterização por BET e a análise por MEV dos biocarvões mostraram maior porosidade para o biocarvão produzido em maior temperatura. Os tamanhos de poros foram pequenos (15 Å) para os biocarvões e favorecem o processo de adsorção da atrazina. Os dados de equilíbrio mostram que o processo de adsorção é favorável, e a isoterma Langmuir descreve bem o sistema para o biocarvão a 400 °C e a isoterma de Freundlich o de 700 °C. Os resultados mostraram um efeito positivo causado pela temperatura de pirólise, os quais sugerem maior capacidade de adsorção experimental do biocarvão para o herbicida quando produzido a 700 °C. O biocarvão de casca de arroz é considerado material eficiente para remoção de atrazina a partir de meios aquosos. A partir dos dados cinéticos, foram obtidos tempos de equilíbrio diferentes para os dois biocarvões. Para a descrição dos dados de adsorção cinética para os biocarvões, aplicou-se um modelo fenomenológico baseado na difusão intrapartícula, e o modelo ajustou-se bem aos dados para cada biocarvão.

Palavras-chave: modelagem matemática; difusão intrapartícula; Langmuir; Freundlich; BET

PHENOMENOLOGICAL MODELING OF ATRAZINE ADSORPTION IN RICE HUSK BIOCHARS

ABSTRACT

Atrazine is one of the most applied herbicides worldwide, and it is used to remove weed in agricultural crops, although, alternatives are required to remove it from the environment because its toxicity. Adsorption in biochars has been recognized as an efficient technique to remove organic contaminants. In this study, two biochars, produced from rice husk at different pyrolysis temperatures (400 and 700 °C), were compared for atrazine adsorption ability. The biochars were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), characteristics of Brunauer-Emmett-Teller (BET). Kinetic and equilibrium experimental data were obtained for both biochars to evaluate Langmuir, Freundlich and BET isotherms, as well as kinetics by intraparticle diffusion. The characterization by BET and SEM analysis of biochars showed higher porosity for the biochar produced at the highest studied temperature; Pore sizes for biofilms were small (15 Å), favoring the atrazine adsorption process. The equilibrium data show that the adsorption process is propitious, and the Langmuir isotherm could describe well the system for biochar at 400 °C, while Freundlich isotherm did it at 700 °C. The results showed some positive effect caused by pyrolysis temperature, which has indicated the highest experimental adsorption capacity of the studied herbicide by biochar when produced at 700 °C, and the rice husk biochar was considered an efficient material on atrazine removal from aqueous media. Based on the kinetic data, different equilibrium times were obtained for both biochars. Thus, in order to describe kinetic adsorption data for biochars, a phenomenological model based on intraparticle diffusion was applied, and the model fitted well to those data for each biochar.

Keywords: mathematical modeling; intraparticle diffusion; Langmuir; Freundlich; BET

1 INTRODUÇÃO GERAL

O uso disseminado de pesticidas é consequência do avanço da agricultura juntamente com o aumento da produção alimentícia. No entanto, a aplicação de pesticidas em demasia acarreta riscos para o meio ambiente, principalmente no que diz respeito à contaminação da água e do solo.

Dentre os inúmeros pesticidas existentes, a atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é considerada um herbicida típico e eficaz no controle de ervas daninhas de folhas largas e gramíneas (KUMAR; JHA, 2015). A atrazina possui meia vida longa, mobilidade, grande potencial de lixiviação e elevada estabilidade química em solos e aquíferos e é frequentemente detectada em águas (GAO et al., 2019). Também foi relatado que a atrazina pode causar poluição ambiental difusa ou levar a grandes preocupações com o meio ambiente e a saúde humana, mesmo em baixas concentrações, principalmente porque se trata de um produto químico desregulador endócrino (CHRISTIN et al., 2004; BORRÀS et al., 2010; OUYANG et al., 2016).

Segundo dados de comercialização disponibilizados pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (IBAMA), entre os anos de 2009 e 2016, o composto esteve na lista dos dez mais vendidos no país. Nesse período, foram vendidas aproximadamente 160 mil toneladas de pesticidas, sendo a atrazina o quarto mais vendido no ano de 2016 (BRASIL, 2019).

Nesse sentido, técnicas eficientes de remoção de contaminantes orgânicos são necessárias e a técnica de adsorção tem sido considerada um dos métodos mais eficazes, pois tem alta eficiência, simplicidade de projeto, baixo custo de instalação e operação (BOGUSZ et al., 2015; LIU et al., 2015; WANG et al., 2015). Alguns trabalhos relataram a remoção de triazinas de meios aquosos utilizando a técnica de adsorção (COUGNAUD et al., 2010; LIU et al., 2015; ROJAS et al., 2015; GAO et al., 2019).

O biocarvão vem sendo utilizado como adsorvente para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Este material tem baixo custo de produção pois, em sua fabricação, utilizam-se subprodutos agrícolas, os quais geralmente seriam resíduos. A eficiência de remoção de pesticidas por este material depende, principalmente, de suas propriedades físicas e químicas, as quais podem ser controladas, principalmente, pela fonte de matéria-prima e as condições de pirólise (TAN et al., 2015; ZHANG et al., 2015; USMAN et al., 2016).

Assim, para constatar a viabilidade de um adsorvente, a capacidade de adsorção, a estabilidade sob diferentes condições e o tipo de mecanismo associado ao processo de adsorção devem ser estudados (SCHEUFELE et al., 2016). Para tal, a cinética, o equilíbrio de adsorção e os modelos matemáticos são ferramentas importantes para o estudo. Modelos fenomenológicos são recomendados para descrever o equilíbrio e a adsorção

cinética, uma vez que revelam parâmetros cinéticos fisicamente significativos, os quais permitem a ampliação dos processos de adsorção (MONTE BLANCO et al., 2017).

O uso de modelagem matemática é importante para a interpretação dos dados experimentais para desenvolver melhorias nas características do adsorvente e otimizar as condições operacionais do processo visando ao tratamento de águas em escala industrial (MARIN et al., 2014; YAO, CHEN, 2015).

A partir do conhecimento dos benefícios da utilização do biocarvão como adsorvente de contaminantes, fica clara a importância do desenvolvimento de pesquisas visando ao uso de novos adsorventes de baixo custo na remoção e/ou redução de pesticidas em águas e solos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Avaliar o potencial de dois biocarvões produzidos a partir da casca de arroz em diferentes temperaturas de pirólise em adsorver atrazina de meios aquosos.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o tempo de equilíbrio do processo de adsorção;
- Avaliar a isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais;
- Avaliar o mecanismo de transferência de massa que controla o processo de adsorção; e
- Comparar dois biocarvões produzidos a partir de diferentes temperaturas (400 °C e 700 °C) quanto ao processo de adsorção de atrazina.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Atrazina

A atrazina é um dos herbicidas mais utilizados mundialmente (DELWICHE et al., 2014; LIU et al., 2015; KUMAR; JHA, 2015; GAO et al., 2019). Usada para controlar gramíneas e ervas daninhas de folhas largas, principalmente em culturas de milho. A atrazina e seus metabólicos são frequentemente encontrados em águas subterrâneas, rios, lagos e solos (ZHENG et al., 2010; ZHAO et al., 2013). Este herbicida é altamente móvel, tóxico para organismos aquáticos, plantas e seres humanos (LASSERRE et al., 2012; LIU et al., 2015).

A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) classificou a atrazina como classe III de toxicidade, na qual se enquadram os compostos medianamente tóxicos (BRASIL, 2019b). Segundo Carmo et al. (2013), a atrazina tem potencial de toxicidade crônica principalmente nos sistemas hormonal e reprodutor. A ingestão do composto em concentrações acima dos valores máximos permitidos (VMP) por muitos anos pode acarretar problemas cardiovasculares e dificuldades reprodutivas (USEPA, 2019a). A exposição ao agrotóxico pode ter efeitos como irritação da pele, falta de ar, espasmos musculares e problemas genéticos (USEPA, 2019b).

No Brasil, o VMP para o composto em água potável é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2017). As legislações do Canadá, Austrália e Estados Unidos definem, respectivamente, $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (atrazina e metabolitos), $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $3 \mu\text{g L}^{-1}$ para os valores máximos permitidos (HEALTH CANADA, 2017; NHMRC/NRMMC, 2011; USEPA, 2019b). No entanto, a União Europeia estabelece valores mais restritivos, a soma das concentrações de agrotóxicos em água potável não deve ultrapassar $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, e as concentrações individuais devem ser inferiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (EUROPEAN UNION, 1998).

3.2 Processos de adsorção

A remoção de contaminantes, a partir de grandes volumes de água ou solo contaminados, pode ser alcançada utilizando a via de imobilização por adsorção em materiais de baixo custo (MOHAN et al., 2014). O processo de adsorção é um dos métodos mais eficientes para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos (BORAH et al., 2018) e é caracterizada por um controle de processo fácil e requisitos de baixo custo (INYANG et al., 2012; YI et al., 2016).

Os adsorventes mais populares utilizados são os materiais à base de carbono e seus complexos (BOGUSZ et al., 2015).

O processo de adsorção de um sistema sólido-líquido pode ser geralmente descrito por quatro etapas limitantes: (a) transporte do adsorvato da fase aquosa para o filme que envolve a partícula do adsorvente; (b) transporte do adsorvato através do filme até a superfície das partículas do adsorvente (difusão externa); (c) transferência do adsorvato da superfície para o interior das partículas do adsorvente, por difusão através dos poros (difusão intrapartícula); (d) retenção dos íons nos sítios ativos do material adsorvente, pelo processo de adsorção (AKSU; ISOGLU, 2005; XIANGLIANG et al., 2005; KALAVANTHY et al., 2005; MONTANHER et al., 2007).

O processo de adsorção pode ser classificado como adsorção química ou física, dependendo da natureza das forças superficiais (NUNES, 2009). A posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de interação que ocorre entre adsorvato/adsorvente e assim define se o processo é adsorção física ou química (McKAY, 1996).

A adsorção física ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente devido à existência de forças de Van der Waals (do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo induzido), sem a ocorrência de uma reação química e apresenta calor de adsorção relativamente baixo em relação à quimiossorção, com caráter reversível. Na fisiossorção, a superfície do adsorvente é coberta por uma camada de adsorvato e, além dessa, outras podem ser depositadas. É um fenômeno rápido e permite a recuperação do adsorvato pelo processo inverso, denominado eluição (ADAMSON; GAST, 1997).

Na adsorção química ou quimiossorção, ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido (adsorvente) e a molécula adsorvida (adsorvato). Isto faz com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do sólido por interações fortes e geralmente irreversíveis (MELO, 2009).

3.3 Biocarvão

Biocarvão é uma forma de carbono negro ambiental, de granulação fina e porosa, resultante da queima incompleta de biomassa rica em carbono (UCHIMIYA et al., 2010; INYANG et al., 2012). É um produto produzido pela decomposição térmica de matéria orgânica em condições relativamente baixas de temperatura (<700 °C) e com pouca ou nenhuma presença de oxigênio (OLESZCZUK et al., 2013; TYTLAK et al., 2015).

Este material tem recebido atenção crescente uma vez que tem capacidade de armazenar grande quantidade de carbono, aumentar a produtividade de culturas, melhorar a qualidade do solo, diminuir a lixiviação de nutrientes e reduzir os requisitos de irrigação e

fertilizantes (LIU et al., 2011; MOHAMMADI et al., 2011; USMAN et al., 2016; CZEKALA et al., 2016; LI et al., 2017; LIANG et al., 2017).

Porém, atualmente, devido à sua alta porosidade, alta área de superfície e aos vários grupos funcionais de superfície, também está sendo dada atenção substancial à aplicação dos biocarvões não apenas sob a perspectiva agroambiental, mas também quanto aos processos para remover contaminantes orgânicos e inorgânicos (AHMAD et al., 2014, MOHAN et al., 2014; BOGUSZ et al., 2015; TAN et al., 2015; USMAN et al., 2016; GAO et al., 2019). Esta técnica é considerada uma das mais eficazes no que diz respeito à remoção desses contaminantes, uma vez que possui baixo custo e facilidade de aplicação (WENG et al., 2014).

A capacidade de adsorção de contaminantes por biocarvão depende, principalmente, da fonte de biomassa (matéria-prima) e das condições de pirólise (ZHANG et al., 2015; JIANG et al., 2016; KHAN et al., 2017; GAO et al., 2019).

Neste contexto, uma variedade de adsorventes por pirólise ou tratamentos químicos foram desenvolvidos e utilizados como uma técnica eficaz e de baixo custo para a remoção de contaminantes em água e solos (INYANG et al., 2012; USMAN et al., 2016). Os materiais naturais estão amplamente disponíveis em grandes quantidades e possuem grande potencial como adsorventes de baixo custo e ecológicos (BOGUSZ et al., 2015). Estes adsorventes podem ser derivados de vários materiais como subprodutos agrícolas, materiais de resíduos, resíduos animais e materiais lenhosos (INYANG et al., 2012). Segundo Khan et al. (2017), o biocarvão derivado de inúmeros resíduos agrícolas tem sido utilizado como um adsorvente eficaz. Muitos estudos têm utilizado as cascas de amendoim, de trigo, de arroz, a palha de milho, serragens e folhas (INYANG et al., 2012; ZHAO et al., 2013; LIU et al., 2015; USMAN et al., 2016; GAO et al., 2019).

As propriedades físicas e químicas dos biocarvões preparados nas mesmas condições são diferentes devido às diferenças na composição de cada matéria-prima ou à temperatura de pirólise (GAO et al., 2019).

As matérias-primas são convertidas a partir de diferentes métodos térmicos para produzir os biocarvões, os quais incluem pirólise lenta e rápida, gaseificação, tratamento hidrotérmico, carbonização e torrefação. O tratamento térmico pode ser realizado com diferentes temperaturas finais e com diferentes taxas de aquecimento, que são responsáveis pela qualidade e custo dos biocarvões (AHMED et al., 2016).

Ahmed et al. (2016) afirmam que o rendimento dos biocarvões diminui com o aumento do rendimento de gases à medida que a temperatura do processo de pirólise é elevada a altas temperaturas. Assim, a temperatura de pirólise afeta não somente a quantidade como a qualidade dos biocarvões produzidos a partir de uma quantidade de matérias-primas. Segundo Meng et al. (2018), os biocarvões produzidos a partir de resíduos de plantas têm uma área superficial grande e menor capacidade de troca de cátions. Alguns

estudos apontam que a área superficial alta pode aumentar a capacidade de adsorção dos biocarvões (BIN et al., 2011).

Recentemente, trabalhos foram realizados sobre a adsorção de atrazina por biocarvão. Delwiche et al. (2014) mostraram que o uso de 1 kg/m² de biocarvão produzido a partir do pinheiro poderia diminuir a lixiviação de atrazina de uma coluna de solo homogeneizada em 52%. Deng et al. (2014) observaram que os biocarvões preparados a partir de resíduos de mandioca quando adicionados ao solo podem aumentar a adsorção de atrazina. Liu et al. (2015) analisaram a capacidade de seis biocarvões derivados de diferentes resíduos agrícolas em adsorver atrazina, com grande potencial de adsorção. No geral, esses estudos mostraram que os biocarvões exibiam forte afinidade para adsorção de atrazina.

3.4 Casca de arroz

Segundo as estatísticas da Organização das Nações Unidas sobre Alimentação e Agricultura – FAOSTAT, o Brasil é o nono maior produtor de arroz do mundo, perde apenas para países asiáticos (FAOSTAT, 2014).

Durante o processo de produção do arroz, ocorrem as fases de beneficiamento e de classificação quando, além do arroz, ocorre também a geração de resíduos. A casca do arroz é o subproduto mais significativo gerado nesta etapa. O volume representa cerca de 20% da massa do arroz em casca, e causa preocupação devido a este grande volume gerado e pela lenta absorção natural quando descartado no meio ambiente (PANDEY; et al., 2000; ABDULRAZZAQ et al., 2014).

A casca de arroz é estimada como uma biomassa produzida de maneira sustentável, além de ser uma alternativa para o uso tradicional da biomassa, assim como a madeira (BUDEMBERG, 2013). Tem sua reutilização limitada devido ao conteúdo significativo de cinzas e à disponibilidade distribuída (SUN et al., 2017). Atualmente, tais recursos estão apenas sendo desperdiçados (VALIX et al., 2017), além de ocasionarem contaminação por combustão direta e queima aberta (SUN et al., 2017; MA et al., 2016).

A casca de arroz é um material fibroso, composto basicamente por celulose, lignina, silício e matéria orgânica. Há cerca de 80% de silício na casca de arroz e são também encontrados os compostos K, P e S, oriundos dos fertilizantes utilizados na plantação do arroz (DELLA et al., 2006).

Os sistemas de combustão por pirólise têm grande importância para a utilização da casca de arroz, uma vez que os problemas de incrustações e/ou escoriações relacionados com cinzas são minimizados devido à retenção de cinza de combustível com o biocarvão antes da combustão. A aplicação de biocarvão proveniente de casca de arroz ao solo

demonstrou capacidade efetiva de reciclagem de nutrientes (PRATIWI; SHINOBI, 2016; MARSHALL et al., 2017;), além da efetividade em sequestrar carbono (YUE et al., 2016).

Os métodos convencionais da utilização da casca de arroz, como a queima aberta ou a compostagem, são ineficientes na reciclagem de nutrientes e fornecem pouco valor agregado ao subproduto. Além disso, emissões reduzidas de material particulado também foram relatadas quanto à combustão de pirólise quando comparado a outros processos de combustão direta em pequena escala (DUNNIGAN et al., 2017). Assim, a utilização da casca de arroz para produção de produtos de valor agregado, ou seja, biocarvão, é uma abordagem atraente para a gestão sustentável de resíduos no que diz respeito à utilização de subprodutos com elevado teor de cinzas.

De acordo com Dunnigan et al. (2017), o processo de combustão por pirólise fornece um caminho para a agregação de valor a subprodutos agrícolas de elevado teor de cinzas através da co-produção de bioenergia e biocarvão. E, segundo pesquisas recentes, o biocarvão derivado da casca de arroz apresenta grande potencial de adsorção de contaminantes do solo e da água, quando comparado aos biocarvoes frequentemente utilizados e produzidos, por exemplo, a partir de casca de madeira e nozes (LINGAMDINNE et al., 2015).

3.5 Modelos Matemáticos

A utilização da modelagem matemática é uma ferramenta importante na avaliação e interpretação de mecanismos de transferência de massa de dados experimentais. Nesse sentido, a identificação do passo limitador da transferência de massa é essencial para a eficiência do processo de adsorção, tanto em colunas de leito fixo como em batelada. O conhecimento adquirido pelos modelos pode ser usado para melhorar as características dos adsorventes, para previsão de resposta e otimização de processos.

A modelagem matemática e a simulação de processos podem ser validadas com base em dados experimentais de laboratório e, posteriormente, seus resultados de simulação podem auxiliar na identificação de mecanismos de transferência de massa, interpretação e análise de dados experimentais, previsão de respostas e otimização de processos (MARIN et al., 2014).

3.5.1 Modelos de Isoterma

Quando uma solução é posta em contato com o adsorvente e o sistema atinge o equilíbrio, este estado de equilíbrio nada mais é do que a igualdade das velocidades em que as moléculas ou íons são adsorvidos e desadsorvidos na superfície do adsorvente. É isso que o conceito de “equilíbrio” implica. Isto é, no equilíbrio, a adsorção não deixa de ocorrer, mas suas velocidades (taxas) são iguais. Nesse sentido, a velocidade de adsorção é proporcional à concentração do adsorvato no líquido (SOHN; KIM, 2005; NASCIMENTO et al., 2014).

Faz-se também o uso de vários modelos de isotermas para a descrição do processo de adsorção. Tais modelos são fundamentais para descrição de como o adsorvato interage com o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente (DEBRASSI et al., 2011). Alguns dos modelos de isotermas existentes são os modelos de Langmuir, Freundlich e BET.

3.5.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1918) é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção, pois fornece um parâmetro quantitativo, relacionado à máxima capacidade de adsorção e a um qualitativo que expressa a energia de ligação (LINHARES et al., 2008). Este modelo é baseado nas suposições de que a adsorção ocorre em monocamada, com um número finito de sítios ativos. A superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independe da extensão da cobertura da superfície. A adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente (HU et al., 2012; WITEK-KROWIAK et al., 2011; COPE et al., 2014; TAN et al., 2015).

A isoterma de Langmuir utiliza as constantes q_{\max} e K_L , em que q_{\max} representa a capacidade máxima de adsorção e a constante K_L está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, ou seja, a interação adsorvente/adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014). Baixos valores de K_L indicam que as forças de interação adsorvente/adsorvato não são fortes.

3.5.1.2 Modelo de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich (1907) relaciona a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução, cujas características são empíricas. Tal modelo empírico considera o sólido heterogêneo e adsorção em multicamadas, aplicado a

sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (NGAH; HANAFIAH, 2008; FEBRIANTO et al., 2009; NASCIMENTO et al.; 2014).

Uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$) mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (DELLE-SITE, 2001).

Segundo Nascimento et al. (2014), a equação de Freundlich não é capaz de prever dados de equilíbrio de adsorção quando são utilizadas faixas muito elevadas de concentrações. Além disso, esta equação não é reduzida à expressão de adsorção linear, quando se tem uma concentração muito baixa. No entanto, geralmente, os trabalhos encontram-se dentro de uma faixa de concentração considerada moderada, assim pode ser utilizada para ajuste de dados.

3.5.1.3 Modelo de BET

A isoterma de BET é um modelo introduzido nos sistemas de gás sólido por Brunauer, Emmett e Teller (1938), derivada da isoterma de Langmuir, prevê que não há limite para o número de camadas que podem se conectar ao material da superfície. O modelo de BET descreve o comportamento de adsorção em mono e multicamadas, além de ocorrer em várias camadas independentes e imóveis. O equilíbrio é alcançado em cada camada individualmente, tem ampla aplicação na análise de área de superfície e distribuição de tamanho de poro pela técnica de fisissorção de N_2 (DO, 1998; SCHEUFELE et al., 2016).

No modelo BET, as moléculas de uma camada atuam como sítios vazios prontos para adsorver a camada seguinte, ou seja, admite que, uma vez formada a primeira camada, a superfície formada é tida como se estivesse descoberta. As isotermas de BET são caracterizadas pelo tipo "S".

3.5.2 Difusão Intrapartícula

É fundamental ampla investigação de fenômenos de transferência de massa e equilíbrio na avaliação do processo de adsorção, para melhor compreensão do processo. Os modelos cinéticos clássicos (pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich, entre outros) são amplamente difundidos, porém, ao se utilizarem essas metodologias, as etapas de transferência de massa e a identificação de mecanismos são insuficientes, uma vez que as taxas cinéticas desses modelos podem não ter significado físico (PLAZINSKI et al., 2009).

Além disso, os modelos cinéticos são independentes dos dados de equilíbrio. Assim, a compreensão dos passos limitadores da velocidade da transferência de massa (isto é, os passos difusionais no filme líquido e da intrapartícula) e a adsorção nos locais podem ser comprometidas, particularmente para adsorventes porosos e macromoléculas, em que tais passos são frequentemente dominantes (MONTE BLANCO et al., 2017).

O modelo cinético de difusão intrapartícula, proposto por Weber e Morris (1963), é utilizado para estabelecer os parâmetros cinéticos de adsorção. É frequentemente utilizado para descrever o processo de adsorção de contaminantes como íons metálicos, corantes, herbicidas, óleo e substâncias aquosas (KOŁODYŃSKA et al., 2012). É amplamente aplicado para adsorventes com morfologia porosa e grande área superficial específica (NACKE et al.; 2016), e em sistemas bem misturados (VADIVELAN; KUMAR, 2005). Segundo Inyang et al. (2011), a difusão intrapartícula pode ocorrer mais provavelmente em adsorventes microporosos do que em macroporosos.

O modelo assume que a difusão do filme líquido que envolve o adsorvente é desprezível, assim a difusão intrapartícula é a única etapa que controla as etapas do processo de adsorção, normalmente em soluções heterogêneas (YANG; AL-DURI, 2005).

Este modelo é um modelo de resistência única e é derivado da segunda Lei de Fick, obtido a partir da aplicação da lei de conservação de massa para o contaminante considerando uma casca esférica como volume de controle, sob duas suposições: primeiro, a difusividade intrapartícula D é constante; segundo, a adsorção do adsorvato pelo adsorvente é pequena em relação à quantidade total de adsorvato presente na solução (YANG; AL-DURI, 2005; MONTE BLANCO et al., 2017).

No processo de difusão intrapartícula, as espécies de adsorvato são transportadas possivelmente pelo maior volume de massa da solução para a fase sólida, que é muitas vezes a etapa limitadora em muitos processos de adsorção (HU et al., 2012).

O modelo de difusão intrapartícula foi aplicado a vários sistemas de adsorção (WU et al., 2001; CHANG; JUANG, 2004; REDDY et al., 2010; KOŁODYŃSKA et al., 2012; EL MIZ et al., 2014), e verificou-se que o modelo poderia explicar o mecanismo de adsorção em muitos sistemas de adsorção bem agitados.

Muitas vezes, o modelo de difusão intrapartícula sugere que duas ou mais etapas podem ocorrer. A primeira é a adsorção de superfície externa ou fase de adsorção instantânea. A segunda é a fase da adsorção gradual, em que a difusão intrapartícula é limitada e, a terceira, é a fase de equilíbrio final, em que a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis (SUN; YANG, 2003). Mesmo quando a difusão intrapartícula é significativa, pode existir mais de um fator que afete a adsorção e que pode operar simultaneamente (BASIBUYUK; FORSTER, 2003; ÖZCAN; ÖZCAN, 2004).

4 REFERÊNCIAS

- ABDULRAZZAQ, H.; JOL, H.; HUSNI, A.; ABU-BAKR, R. Characterization and Stabilisation of Biochars Obtained from Empty Fruit Bunch, Wood, and Rice Husk. **BioResources**, v. 9, p. 2888-2898, 2014.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A.P. **Physical chemistry of Surfaces**. New York: John Wiley e Sons, v.6, p.808, 1997
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A.U.; LIM, J.E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S.S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-23, 2014.
- AHMED, M.B; ZHOU, J.L.; NGO, H.H.; GUO, W. Insight into biochar properties and its cost analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 84, p. 76-86, 2016.
- AKSU, Z.; ISOGLU, I.A. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3031-3044, 2005.
- BIN, G.; CAO, X.; DONG, Y.; LUO, Y.; MA, L.Q. Colloid deposition and release in soils and their association with heavy metals. **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, v. 41, p. 336–372, 2011.
- BRASIL. IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>
- _____. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/a14.pdf/76773817-be41-4334-9846-77bd559f9e80>. (b)
- _____. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 – ANEXO XX, Brasília, DF, 03 out. 2017. Seção 1, p. 360, 2017.
- BOGUSZ, A.; OLESZCZUK, P.; DOBROWOLSKI, R. Application of laboratory prepared and commercially available biochars to adsorption of cadmium, copper and zinc ions from water. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 540-549, 2015
- BORAH, R.; KUMARI, D.; GOGOI, A.; BISWAS, S.; GOSWAMI, R.; SHIM, J.; BEGUM, N.A.; KUMAR, M. Efficacy and field applicability of Burmese grape leaf extract (BGLE) for cadmium removal: an implication of metal removal from natural water. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 585-593, 2018.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309–316, 1938.
- BUDEMBERG, E. R. **Caracterização da sílica amorfa extraída da casca de arroz obtida por pré-hidrólise ácida e calcinação, e sua aplicação em borracha de estireno-butadieno (SBR)**. 2013. número de folhas???. Tese (Doutorado em Engenharia). Programa de ??????. Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2013.
- CARMO, D.A.; CARMO, A.P.B.; PIRES, J.M.B.; OLIVEIRA, J.L.M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Ambi-Agua**, v. 8, p. 133-143, 2013.

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, 2011.

COPE, C.O.; WEBSTER, D.S.; SABATINI, D.A. Science of the Total Environment Arsenate adsorption onto iron oxide amended rice husk char. **Science of the Total Environment**, v. 488, p. 554-561, 2014.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M.C.T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, p. 764–770, 2011.

DELLA, V.P.; HOTZA, D.; JUNKES, J.A.; OLIVEIRA, A.P.N. Comparative study of silica obtained from acid leaching of rice husk and the silica obtained by thermal treatment of rice husk ash. **Química Nova**, v. 29, p. 1175-1179, 2006.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sor-bent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical**, v. 30, p. 187-439, 2001.

DELWICHE, K.B.; LEHMANN, J., WALTER, M.T. Atrazine leaching from biochar amended soils. **Chemosphere**, v. 95, p. 346–352, 2014.

DENG, D.; YU, H.; CHEN, M.; GE, C. Sorption of atrazine by biochar prepared from manioc wastes in tropical soils. **Adv. Mater. Res.**, v. 878, p. 433–442, 2014.

DO, D.D. (Eds.) Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. **Series on chemical engineering 2**, Imperial College Press, London, 1998

DUNNIGAN, L.; MORTON, J.B.; EYK, E.J.; Van, ASHMAN, P.J.; ZHANG, X.; HALL, P.A.; KWONG, C.W. Polycyclic aromatic hydrocarbons on particulate matter emitted during the cogeneration of bioenergy and biochar from rice husk. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 1015-1023, 2017.

EL MIZ, M.; SALHI, S.; CHRAIBI, I.; EL BACHIRI, A.; FAUCONNIER, M.L.; TAHANI, A. Characterization and Adsorption Study of Thymol on Pillared Bentonite. **Open Journal of Physical Chemistry**, v. 4, p. 98-116, 2014.

EUROPEAN UNION. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:01998L0083-20151027&from=EN>.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the Adsorption in solution. **J. Phys. Chem.**, v. 57, p. 385-470, 1907.

Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics – FAOSTAT. **Food and Agricultural commodities production**, 2014.

GAO, Y.; JIANG, Z.; LI, J.; XIE, W.; JIANG, Q.; BI, M.; ZHANG, Y. A comparison of the characteristics and atrazine adsorption capacity of co-pyrolyzed and mixed biochars generated from corn straw and sawdust. **Environmental Research**, v. 172, p. 561-568, 2019.

HEALTH CANADA. 2017. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality - Summary Table**. Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario. Disponível em: <https://www.canada.ca/content/dam/hc->

sc/migration/hc-sc/ewh-semt/alt_formats/pdf/pubs/watereau/sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recom-eng.pdf.

HU, Z.J.; WANG, N.X.; TAN, J.; CHEN, J.Q.; ZHONG, W.Y. Kinetic and equilibrium of cefradine adsorption onto peanut husk. **Desalination and Water Treatment**, v. 37, p. 160-168, 2012.

INYANG, M.; GAO, B.; DING, W.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; ZIMMERMAN, A.R.; CAO, X. Enhanced lead sorption by biochar derived from anaerobically digested sugarcane bagasse. **Separation Science and Technology**, v. 46, p. 1950-1956, 2011.

INYANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, A.R.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; CAO, X. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 50-56, 2012.

KHAN, T.A.; MUKHLIF, A.A.; KHAN, Q.A. Uptake of Cu²⁺ and Zn²⁺ from simulated wastewater using muskmelon peel biochar: Isotherm and kinetic studies. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 4, p. 236-248, 2017

KOŁODYNSKA, 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.

KUMAR, V.; JHA, P. Influence of herbicides applied postharvest in wheat stubble on control, fecundity, and progeny fitness of *Kochia scoparia* in the US Great Plains. **Crop Prot.**, v. 71, p. 144–149, 2015.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LI, H.; DONG, X.; DA SILVA, E.B.; DE OLIVEIRA, L.M.; CHEN, Y.; MA, L.Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466-478, 2017.

LIANG, J.; YANG, Z.; TANG, L.; ZENG, G.; YU, M.; LI, X.; WU, H.; QIAN, Y.; LI, X.; LUO, Y. Changes in heavy metal mobility and availability from contaminated wetland soil remediated with combined biochar-compost. **Chemosphere**, v. 181, p. 281–288, 2017.

LINGAMDINNE, L.P.; ROH, H.; CHOI, Y.L.; KODURU, J.R.; YANG, J.K.; CHANG, Y.Y. Influencing factors on sorption of TNT and RDX using rice husk biochar. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 178-186, 2015.

LINHARES, L.A.; EGREJA FILHO, F.B.; IANHEZ, R. SANTOS, E.A. DOS. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, v. 17, p. 49-60, 2008.

LIU, N.; CHARRUA, A.B.; 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. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 55-62, 2015.

MA, T.; FAN, C.; HAO, L.; LI, S.; SONG, W.; LIN, W. Biomass-ash-induced agglomeration in a fluidized bed. Part 1: Experimental study on the effects of a gas atmosphere. **Energy Fuel**, v. 30, p. 6395–6404, 2016

MARIN, P.; BORBA, C.E.; MÓDENES, A.P.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; OLIVEIRA, S.P.D. DE; KROUMOV, A.D. Determination of the mass transfer limiting step of dye

adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. **Environmental Technology**, v. 35, p. 2356-2364, 2014.

MARSHALL, J.A.; MORTON, B.J.; MUHLACK, R.; CHITTLEBOROUGH, D.; KWONG, C.W. Recovery of phosphate from calcium-containing aqueous solution resulting from biochar-induced calcium phosphate precipitation. **J. Cleaner Prod.**, v. 165, p. 27–35, 2017.

MCKAY, G., Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Florida, CRC Press, 1996.

MELO, C.R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. Florianópolis, 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

MENG, J.; LIANG, S.; TAO, M.; LIU, X.; BROOKES, P.C.; XU, J. Chemical speciation and risk assessment of Cu and Zn in biochars derived from co-pyrolysis of pig manure with rice straw. **Chemosphere**, v. 200, p. 344-350, 2018.

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

MONTANHER, S.F.; OLIVEIRA, E.A.; ROLLEMBERG, M.C. Utilization of Agro- residues in the metal ions removal from aqueous solutions. In: LEWINSKY, A. A. (Ed). Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis. **Nova Science Publishers**, p. 51-78, 2007.

MONTE BLANCO, S.P.D.; SCHEUFELE, F.B.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MARIN, P.; KROUMOV, D.; BORBA, C.E. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 466-475, 2017.

NACKE, H.; GONÇALVES, A.C.; COELHO, G.F.; SCHWANTES, D.; CAMPAGNOLO, M.A.; LEISMANN, E.A.V.; CONRADI JUNIOR, E.; MIOLA JUNIOR, A. Removal of Cd (II) from water using the waste of jatropha fruit (*Jatropha curcas* L.). **Applied Water Science**, 2016.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A. de.; VIDAL, C.B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p., 2014.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, 2008.

NHMRC, NRMCC. Australian Drinking Water Guidelines. Paper 6 National Water Quality Management Strategy. National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, **Common Wealth of Australia**, Canberra, 2011.

NUNES, D.L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções**. Belo Horizonte. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais, p.177, 2009.

OUYANG, W.; ZHAO, X.; TYSKLIND, M.; HAO, F. Typical agricultural diffuse herbicide sorption with agricultural waste-derived biochars amended soil of high organic matter content. **Water Res.**, v. 92, p. 156-163, 2016.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.276, p. 39-46, 2004.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R; MITCHELL, D. New developments in solid state fermentation: bioprocesses and products. **Process Biochemistry**, v. 35, p. 1153–1169, 2000

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 2–13, 2009.

PRATIWI, E.P.A.; SHINOI, Y. Rice husk biochar application to paddy soil and its effects on soil physical properties, plant growth, and methane emission. **Paddy Water Environ.**, v. 14, p. 521–532, 2016.

REDDY, D.H.K.; SESHIAH, K.; REDDY, A.V.R.; RAO, M.M.; WANG, M. C. Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 831-838, 2010.

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

SCHEUFELE, F.B.; MÓDENES, A.N.; BORBA, C.E.; RIBEIRO, C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N.C. Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328–1341, 2016.

SOHN, S.; KIM, D. Modification of Langmuir isotherm in solution systems – definition and utilization of concentration dependent factor. **Chemosphere**, v. 58, p. 115-123, 2005.

SUN, Y.; LIU, Q.; WANG, H.; ZHANG, Z.; WANG, X. Role of Steel Slags on Biomass/Carbon Dioxide Gasification Integrated with Recovery of High Temperature Heat. **Bioresour. Technol.**, v. 223, p. 1-9, 2017.

SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. **Water Research**, v. 37, p.1535-1544, 2003.

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**, v. 125, p. 170-185, 2015.

TYTŁAK, A.; OLESZCZUK, P.; DOBROWOLSKI, R. Sorption and desorption of Cr(VI) ions from water by biochars in different environmental conditions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 5985-5994, 2015.

USEPA. **UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY**. Disponível em: <https://safewater.zendesk.com/hc/en-us/sections/202366538-Atrazine> (a)

_____. **UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2256#section=Hazards-Summary> (b)

UCHIMIYA, M.; LIMA, I.M.; THOMAS K.K.; CHANG, S.; WARTELLE, L.H.; RODGERS, J.E. Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter-derived biochars in water and soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 5538-5544, 2010.

USMAN, A.; SALLAM, A., ZHANG, M., VITHANAGE, M., AHMAD, M., AL-FARRAJ, A., OK, Y.S., ABDULJABBAR, A., AL-WABER, M. Sorption Process of Date Palm Biochar for

Aqueous Cd (II) Removal: Efficiency and Mechanisms. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 12, p. 1-16, 2016.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K.V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 90-100, 2005.

VALIX, M.; KATYAL, S.; CHEUNG, W.H. Combustion of thermochemically torrefied sugar cane bagasse. **Bioresour. Technol.**, v. 223, p. 202–209, 2017

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.

WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**, v. 35, p. 613-618, 2001.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p.25-34, 2005.

YAO, C.; CHEN, T. A new simplified method for estimating film mass transfer and surface diffusion coefficients from batch adsorption kinetic data. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 93-99, 2015.

YI, S.; GAO, B.; SUN, Y.; WU, J.; SHI, X.; WU, B.; HU, X. Removal of levofloxacin from aqueous solution using rice-husk and woodchip biochars. **Chemosphere**, v. 150, p. 694-701, 2016.

YUE, Y.; LIN, Q.; IRFAN, M.; CHEN, Q.; ZHAO, X. Characteristics and potential values of biooil, syngas, and biochar derived from *salsola collina* pall. In a fixed bed slow pyrolysis system. **Bioresour. Technol.**, v. 220, p. 378-383, 2016.

ZHANG, J.; LIU, J.; LIU, R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lingo-sulfonate. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 288–291, 2015.

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

5 ARTIGO – ATRAZINE ADSORPTION ONTO BIOCHAR FROM RICE RUSK: AN APPLIED PHENOMENOLOGICAL MODEL TO EQUILIBRIUM AND KINETIC STUDIES

ABSTRACT Atrazine is an herbicide used for weeding in agricultural crops, although, alternatives are required to remove it from the environment because its toxicity. Biochar Adsorption is an efficient technique to remove organic contaminants. In this study, two biochars produced from rice husk at different pyrolysis temperatures (400 and 700 °C) were compared for atrazine adsorption ability. Biochars were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Brunauer-Emmett-Teller (BET) characteristics. Kinetic and equilibrium experimental data were obtained for both biochars to evaluate Langmuir, Freundlich and BET isotherms, as well as kinetics by intraparticle diffusion. The characterization by BET and SEM analysis of biochars showed higher porosity for the biochar produced at the highest studied temperature. The equilibrium data show that the adsorption process is propitious, and the Langmuir isotherm could describe well the system for biochar at 400 °C, while Freundlich isotherm did it at 700 °C. Based on the kinetic data, different equilibrium times were obtained for both biochars. Thus, in order to describe kinetic adsorption data for biochars, a phenomenological model based on intraparticle diffusion was applied, and the model fitted well to those data for each biochar.

Keywords: mathematical modeling; intraparticle diffusion; Langmuir; Freundlich; BET

1 INTRODUÇÃO

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamina-s-triazina) é um dos herbicidas agrícolas comumente utilizados na agricultura, cujo objetivo é prevenir contra ervas daninhas de folhas largas e gramíneas de culturas agrícolas, principalmente milho, sorgo e cana-de-açúcar (Delwiche et al., 2014; Gao et al., 2019). É considerada tóxica para organismos aquáticos, plantas e seres humanos por ser altamente móvel (Liu et al., 2015).

Nesse sentido, técnicas para remoção de atrazina de águas e solos são necessárias para atender os requisitos de qualidade ambiental. Segundo Mohan et al. (2015), os métodos convencionais de remoção possuem algumas características indesejáveis, como elevado custo e baixa eficiência. A adsorção em biocarvões é um método que soluciona tais aspectos negativos (Liu et al., 2015).

Em particular, os biocarvões são de grande interesse para uso como adsorventes baratos para a remoção de vários poluentes industriais e agrícolas. Podem também proporcionar um adequado destino a resíduos vegetais, os quais são utilizados como matérias primas na obtenção desses. Além disso, vários estudos (Li, et al., 2013; Zhang et al., 2013; Liu et al., 2015) demonstraram o uso de biocarvões como adsorventes na remoção de vários poluentes orgânicos e inorgânicos em águas. Alguns trabalhos relataram a remoção de triazinas de meios aquosos utilizando esta técnica de adsorção (Cougnaud et al., 2010; Liu et al., 2015; Rojas et al., 2015; Gao et al., 2019).

Uma atenção especial é dedicada ao uso de biocarvões obtidos de materiais de baixo custo, por exemplo, subprodutos agrícolas, materiais de resíduos, escórias e materiais de argila (Chen et al., 2011; Usman et al., 2016). A eficiência de remoção de pesticidas por biocarvões em soluções aquosas depende das suas propriedades físicas e químicas, que podem ser controladas por vários fatores, incluindo a fonte de matéria-prima e as condições de pirólise (Zhang et al., 2015; Usman et al., 2016).

Algumas propriedades devem ser avaliadas para averiguar a viabilidade do uso de um adsorvente em um processo de adsorção, dentre elas estão a capacidade de adsorção, estabilidade sob diferentes condições e um entendimento do tipo de mecanismo associado ao processo de adsorção (Scheufele et al., 2016). Para isso, a cinética de adsorção e o equilíbrio devem ser estudados.

A utilização de um modelo matemático é imprescindível para o desenvolvimento e pesquisa de diversos processos, incluindo a adsorção. Modelos fenomenológicos são recomendados para descrever o equilíbrio e a adsorção cinética, levando a uma compreensão mais conclusiva, pois são muito mais preditivos do que modelos empíricos e revelam parâmetros cinéticos fisicamente significativos, pois permitem a ampliação dos processos de adsorção (Monte Blanco et al., 2017).

Modelos fenomenológicos são recomendados para descrever o equilíbrio e a adsorção cinética. São muito mais preditivos do que modelos empíricos e revelam parâmetros cinéticos fisicamente significativos, além de permitirem a ampliação dos processos de adsorção (Monte Blanco et al., 2017). O uso de modelagem matemática e simulação adequadas é essencial para a interpretação dos dados experimentais, para desenvolver melhorias nas características do adsorvente e otimizar as condições operacionais do processo visando ao tratamento de águas residuárias em escala industrial (Marin et al., 2014; Yao & Chen, 2015).

Fica clara a importância do desenvolvimento de pesquisas para o conhecimento dos benefícios da utilização do biocarvão como adsorvente de contaminantes, visando ao uso de novos adsorventes de baixo custo na remoção e/ou redução de pesticidas em águas e solos. Nesse sentido, o presente estudo tem por objetivo avaliar a capacidade de dois biocarvões obtidos a partir da casca de arroz, produzidos em diferentes temperaturas de pirólise (400 e 700 °C), em adsorver o herbicida atrazina em meio aquoso. Além disto, serão feitas a modelagem matemática e a simulação adequadas, pois essas são essenciais para a interpretação dos dados experimentais obtidos, visando à otimização das condições operacionais do processo e entendimento dos mecanismos físicos e químicos envolvidos no processo de adsorção.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Produção e caracterização do biocarvão

Os biocarvões utilizados no presente estudo foram produzidos e concedidos pela Embrapa Floresta, localizada no município de Colombo – PR. Os materiais foram produzidos a partir da casca de arroz.

As cascas de arroz foram secas em estufa a 110 °C durante 24 horas. As pirólises foram realizadas em mufla, sob baixa concentração de oxigênio, durante uma hora nas temperaturas de 400 °C e 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As amostras foram nomeadas em função da temperatura de pirólise (BCA400 e BCA700). Ambas amostras foram moídas e peneiradas em malha de 0,075 mm para melhor realização dos ensaios de adsorção e caracterização dos biocarvões. As caracterizações dos biocarvões foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), e método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

A estrutura morfológica dos biocarvões foi avaliada por MEV utilizando o equipamento Tescan Vega3. As amostras foram dispostas sobre uma fita adesiva dupla face de carbono e, em seguida, foram secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (*sputtering*). As micrografias foram adquiridas pelo aumento de 1Kx, pelo módulo BSE (*backscattering*).

A caracterização por FTIR foi realizada para avaliar a presença de grupos funcionais de superfície nos biocarvões, para tal, as amostras foram compactadas em pastilhas de KBr na proporção 1:100 (1,5 mg de amostra para 150 mg de KBr), nas quais foram adquiridas 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).

Os dados de área superficial, tamanho de poro, volume total de poro e volume de microporos dos biocarvões foram obtidos por isotermas de adsorção de N₂. As análises foram realizadas em um dispositivo New 2000 *Quantachrome Surface Area Analyzer* usando os métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller), BJH (Barrett-Joyner-Halenda) e DH (Dollimore-Heal) (Barrett et al., 1951; Brunauer et al., 1938; Dollimore & Heal, 1970). Para a análise, foram utilizadas pressão relativa na faixa de 10⁻⁶ a 1 e temperatura de 77 K. As amostras foram desgaseificadas sob um sistema de vácuo por três horas a 150 °C, e um tempo de equilíbrio de 30 segundos foi usado para todas as análises.

2.2 Preparo da solução-estoque e quantificação de atrazina

O herbicida utilizado no estudo, atrazina ($C_8H_{14}ClN_5$), adquirido da Sigma-Aldrich Corporation, com 99% de pureza. A partir desta, foi preparada uma solução-estoque de 500 mg L^{-1} em metanol.

A determinação da concentração de atrazina das amostras analisadas foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), utilizando Cromatógrafo Shimadzu® Prominence. As leituras foram obtidas sob as seguintes condições de uso: coluna C-18 (4,6 mm x 150 mm x $5 \mu\text{m}$), fase móvel acetonitrila/água (50:50 v/v), detector UV – 270 nm, fluxo contínuo de 1 mL min^{-1} , temperatura de forno de $35 \text{ }^\circ\text{C}$, corrida de seis minutos e volume de injeção de $20 \mu\text{L}$ (Liu et al., 2015; Zheng et al., 2010).

2.3 Estudo cinético

Os ensaios cinéticos de adsorção foram realizados em batelada, a fim de encontrar o tempo de equilíbrio e o modelo cinético que controla o processo de adsorção da atrazina nos biocarvões. Todos os tratamentos experimentais foram realizados em triplicata. Em cada ensaio, 20 mg de biocarvão foram colocados em tubo de vidro, e então adicionados 10 mL da solução de atrazina, com concentração de 10 mg L^{-1} .

As amostras foram acondicionadas em agitador, com temperatura controlada a $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, a 180 rpm . O ensaio cinético prosseguiu por 480 horas e, durante esse período, os frascos foram retirados do agitador em horas predefinidas (3, 6, 12, 24, 48, 96, 144, 192, 240, 312, 384 e 480 h). Imediatamente, após a retirada do agitador, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm , durante quinze minutos, em seguida, foram filtradas em filtro de seringa, com membrana de $0,45 \mu\text{m}$.

A determinação da concentração da atrazina resultante após ser filtrada foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). A partir dos valores obtidos sobre a concentração, a quantidade de atrazina adsorvida pelo biocarvão em cada ensaio foi calculada pela Equação (1):

$$\bar{q}(t) = \frac{V(C_0 - C(t))}{m} \quad (1)$$

Em que $V \text{ (L)}$ é o volume da solução de atrazina; $C_0 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ é a concentração inicial de atrazina na fase líquida; $C(t) \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ é a concentração de atrazina na fase líquida no tempo t ; e m é a massa (g) do biocarvão (base seca).

2.4 Isotermas de adsorção

Os ensaios foram realizados em batelada para a obtenção das isotermas de adsorção, considerando o tempo de equilíbrio determinado no estudo cinético. Os ensaios foram realizados utilizando-se cinco concentrações diferentes de atrazina (5, 10, 15, 20 e 25 mg L⁻¹), com triplicata em cada ponto de concentração.

Em tubos de vidro, foram pesados 20 mg de biocarvão em cada, seguido por 10 mL da solução de atrazina. O sistema foi mantido por 384 horas (tempo de equilíbrio), à temperatura controlada de 22 ± 0,5 °C, e rotação de 180 rpm. Imediatamente após serem retiradas do agitador, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm, por um período de quinze minutos. Em seguida, foram filtradas por filtro acoplados a uma seringa, com membrana de 0,45 µm. Após serem filtradas, foi realizada a determinação da concentração da atrazina, por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), utilizando Cromatógrafo Shimadzu® Prominence. As quantidades adsorvidas foram calculadas a partir da equação 1.

2.5 Modelos Matemáticos

2.5.1 Adsorção de equilíbrio

A interpretação das isotermas pode ser analisada por modelos matemáticos, entre os diversos modelos existentes. Os dados de equilíbrio da adsorção de atrazina em biocarvão produzidos a partir da casca de arroz foram avaliados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e BET, todos realizados pelo software Maple.

O modelo matemático de Langmuir (1918) é um modelo de equilíbrio teórico, o qual descreve que a superfície é homogênea e a energia de adsorção é igual em todos os locais; não existe interação entre moléculas adsorvidas; e a adsorção ocorre em uma monocamada. Nesse sentido, o modelo de Langmuir representa um sistema de monocamada (Equação 2).

$$q_{eq} = \frac{K_L q_{max} C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2)$$

Em que q_{max} (mg g⁻¹) é a concentração máxima adsorvida; K_L (L mg⁻¹) é a constante de Langmuir; C_{eq} (mg L⁻¹) é a concentração de adsorbato na fase líquida de equilíbrio; e q_{eq} (mg g⁻¹) é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente.

A equação de Freundlich (1907) foi proposta originalmente como uma equação empírica, cujo modelo é baseado em superfícies heterogêneas; interação entre moléculas adsorvidas; camadas independentes sem interação entre elas; sendo assim sistema de multicamadas (Do, 1998), representado pela Equação (3).

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Em que K_F ($L\ mg^{-1}$) é a concentração máxima do adsorvente; n é a constante de Freundlich; C_{eq} ($mg\ L^{-1}$) é a concentração do adsorvato na fase líquida de equilíbrio; e q_{eq} ($mg\ g^{-1}$) é a concentração do adsorvato sobre o adsorvente no equilíbrio.

O modelo BET (1938) foi proposto como uma extensão do modelo de Langmuir, o qual prevê que não há limite para o número de camadas que podem se conectar ao material da superfície. O modelo obedece às hipóteses de que a adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis; o equilíbrio é alcançado em cada camada individualmente; a adsorção é aproximadamente igual a condensação, exceto na primeira camada (Do, 1998). O modelo de BET é representado pela Equação 4.

$$q_{eq} = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_{eq})(1 + (K_S - K_L) C_{eq})} \quad (4)$$

Em que q_m ($mg\ g^{-1}$) é a quantidade de atrazina adsorvida nos sítios disponíveis na superfície do biocarvão (em monocamada); K_S ($L\ mg^{-1}$) é a constante de equilíbrio de adsorção em monocamada; e K_L ($L\ mg^{-1}$) é a constante de equilíbrio de adsorção em multicamadas.

2.5.2 Cinética de adsorção

O modelo cinético de difusão intrapartícula (Equação 5), derivado da Lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula controla as etapas do processo de adsorção (Yang & Al-Duri, 2005). A lei de Fick foi utilizada para representar a difusão intrapartícula de atrazina em biocarvão produzido a partir da casca de arroz. A equação 5 é o resultado da aplicação da lei de conservação de massa à atrazina com a suposição de uma casca esférica como o volume de controle (Crank, 1979).

$$\frac{\partial}{\partial t} q(r, t) = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} q(r, t) \right) \quad (5)$$

Em que D_{ef} ($cm^2\ h^{-1}$) é o coeficiente de difusão eficaz da molécula de atrazina em cada biocarvão. As condições de contorno são descritas pelas Equações 6 e 7.

$$\frac{\partial}{\partial t} q(r = 0, t > 0) = 0 \quad (6)$$

$$q(r = R, t > 0) = function(C(t)) \quad (7)$$

Em que R (cm) é o raio das partículas dos biocarvões.

Os modelos de Langmuir, Freundlich e BET foram aplicados à Equação 7, cuja função $C(t)$ é a representação matemática para cada modelo de equilíbrio (Equações 2-4).

Uma vez que este modelo particular considera as partículas como conchas esféricas, uma expressão matemática adicional, apresentada na Equação 8, foi utilizada para determinar a concentração média de atrazina nos biocarvões de casca de arroz (\bar{q}).

$$\bar{q}(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 q(r, t) dr \quad (8)$$

As condições iniciais para a solução do modelo são dadas pelas equações 9 a 11.

$$C(0) = C_0 \quad (9)$$

$$\bar{q}(0) = 0 \quad (10)$$

$$q(r, 0) = 0 \quad (11)$$

O método da linha foi utilizado para resolver o modelo de difusão intrapartícula (Equações 1-5), condições-limite e iniciais (Equações. 6-7, 9-11) e expressão auxiliar (Equação 8). A equação 5 foi discretizada em relação à coordenada r . Este procedimento resultou em um sistema de equações diferenciais ordinárias e equações algébricas no tempo, que foi resolvido pelo método Runge-Kutta-Fehlberg (RKF) codificado no software Maple (Monte Blanco et al., 2017).

2.5.3 Determinação do modelo e parâmetros estatísticos

Os dados experimentais de equilíbrio fornecem os parâmetros para as isotermas de Langmuir ($q_{\text{máx}}$, K_L), Freundlich (K_F , 1 n^{-1}) e BET (q_m , K_S e K_L), enquanto os parâmetros do modelo cinético (D_{ef}) foram estimados a partir dos dados cinéticos de adsorção todos os biocarvões investigados. Os parâmetros D_{ef} foram obtidos a partir do modelo cinético aplicado aos dados experimentais cinéticos.

A qualidade do ajuste do modelo foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2) e pela informação do critério Akaike corrigido (AICc) (Equação 13) (Hurvich & Tsai, 1991).

$$AIC = \ln \left(\sum_{i=1}^n \frac{(\bar{q}_{\text{exp},i} - \bar{q}_{\text{mod},i})^2}{n} \right) + 2(p + 1) \quad (12)$$

$$AICc = AIC + \frac{2(p+1)(p+2)}{n-p-2} \quad (13)$$

Em que $\bar{q}_{\text{exp},i}$ e $\bar{q}_{\text{mod},i}$ são as concentrações médias de atrazina na fase sólida dos dados experimentais e calculadas pelos modelos cinéticos, respectivamente; n é o número de observações experimentais; e p é o número de parâmetros do modelo ajustado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos biocarvões

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos sobre as propriedades físicas e químicas dos biocarvões produzidos a partir da casca de arroz.

Em relação à área superficial específica (ASE) dos biocarvões, é possível observar que o biocarvão BCA400 apresentou um valor significativamente menor do que o biocarvão

BCA700 (Tabela 1), de 4,167 e 98,43 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente, ou seja, os valores de ASE aumentaram com o aumento de temperatura de pirólise. Segundo Liu et al. (2015) e Ahmad et al. (2014), a ASE está relacionada à matéria-prima e à temperatura de pirólise, utilizadas na produção do biocarvão. A área de superfície aumenta com o aumento da temperatura de produção do biocarvão, devido ao escape de substâncias voláteis, incluindo celulose, hemiceluloses e lignina a partir da biomassa e, assim, formata as estruturas do canal durante a pirólise (Ahmed et al., 2016).

Tabela 1 Propriedades físico-químicas dos biocarvões

	BCA400	BCA700
Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	4,167	98,43
Área de microporos ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	4,976	163,6
Tamanho médio de poros (Å)	15,89	15,78
Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,005251	0,06489
Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,001768	0,05814

Kim et al. (2012) avaliaram o efeito da temperatura (300 – 500 °C) em biocarvões de pinus e obtiveram valores de ASE entre 3,0 e 175 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ à medida que a temperatura de pirólise aumentava. Zhang et al. (2013) também observaram aumento de ASE (23,8 – 32,6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ com o aumento da temperatura (350 – 700 °C), o qual foi atribuído a uma maior transformação na composição elementar com o aumento da temperatura. A área superficial do biocarvão aumenta com o aumento das temperaturas nas quais ocorre a deformação estrutural (Kim et al., 2012; Jindo et al., 2014; Zhang et al., 2013).

Com base no tamanho médio dos poros, ambos biocarvões produzidos a partir da casca de arroz (BCA400 = 15,89 Å e BCA700 = 15,78 Å) podem ser classificados como materiais microporosos (Thommes et al., 2015). Dados consistentes com os valores medidos do tamanho do poro neste estudo e os valores obtidos em estudos anteriores (Chen et al., 2014; Gao et al., 2019).

O volume total de poros para o BCA400 é bem inferior ao observado para o BCA700. Além disso, a contribuição de microporos para o BCA700 é muito superior à observada para o BCA400. Para o BCA400, o volume de microporos corresponde a 47% do volume total de poros deste biocarvão, enquanto, para o BCA700 o volume de microporos corresponde a 90% do volume total de poros.

A partir da análise do perfil isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para BCA 400 (Figura 1a), pode ser classificada como uma isoterma do tipo II com histerese do tipo H4. Isothermas do tipo II estão relacionadas a adsorventes não porosos ou macroporosos. O BCA400 apresenta baixo volume total de poros e baixa área superficial específica, dessa forma, é um material pouco ou não poroso.

O fenômeno de histerese foi observado e classificado como H4, contudo, a intensidade da histerese foi baixa (provocada pela fração de microporos). A histerese H4 é frequentemente encontrada em cristais agregados de zeólitas, algumas zeólitas mesoporosas e carvões micro-mesoporosos. Além disso, a pressão média da histerese ($P/P_0 < 0.99$) também sugere que o sólido apresenta micro-mesoporo em sua estrutura (Thommes et al., 2015).

A partir da Figura 1(b), é possível observar que o BCA400 apresenta parcela significativa de mesoporos, mas também com presença de microporos. Os parâmetros texturais do BCA400 associados ao perfil da isoterma de N_2 , corroboram o caráter não-poroso deste biocarvão, contudo, com a contribuição de micro-mesoporos.

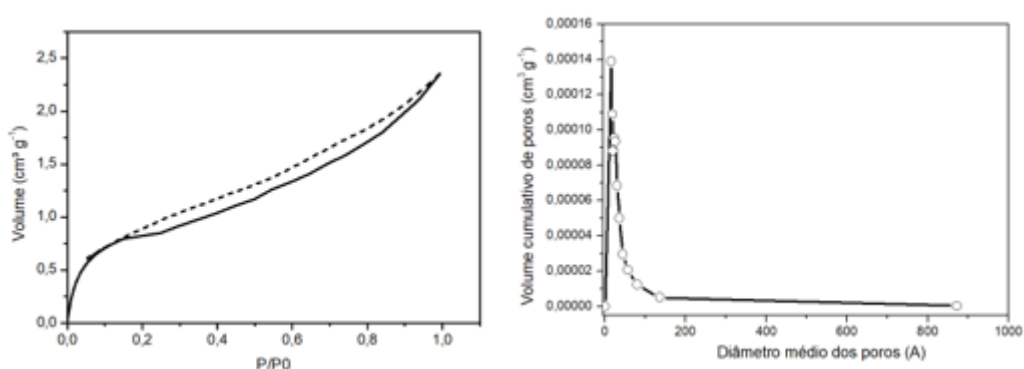


Figura 1 A) Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 para o BCA400 de casca de arroz (— adsorção; --- dessorção); e B) Distribuição de tamanho de poros para o BCA400 de casca de arroz.

Com base na análise do perfil isoterma de adsorção / dessorção de N_2 para BCA700 (Figura 2a), o biocarvão pode ser classificado como uma isoterma do tipo IV com histerese do tipo H4. As isothermas do tipo IV são encontradas em materiais predominantemente mesoporosos. Apesar do BCA700 ser classificado como microporos, a partir da Figura 2(b), é possível observar que o BCA700 apresenta parcela significativa de mesoporos. Os parâmetros texturais do BCA700 (maior área superficial e volume total de poros), associados ao perfil da isoterma de N_2 , corroboram a predominância de micro-mesoporos no biocarvão, com maior contribuição de microporos (90%).

A histerese H4 é frequentemente encontrada em carvões ativados micro-mesoporosos. A elevada presença de microporos provocou elevada histerese no material. A pressão média da histerese ($P/P_0 < 0.9880$) também sugere que o sólido apresenta micro-mesoporo em sua estrutura.

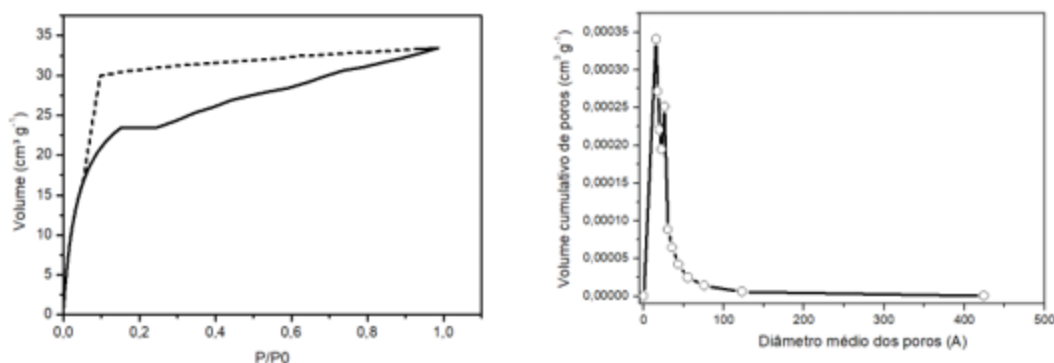


Figura 2 A) Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para o BCA700 de casca de arroz (— adsorção; --- dessorção); e B) Distribuição de tamanho de poros para o BCA700 de casca de arroz

Na análise de um sistema de adsorção, as propriedades texturais e químicas do adsorvente associadas às características físico-químicas do adsorvato são os fatores mais importantes.

O tamanho da molécula de atrazina foi estimado pelo software de visualização 3D MolView v2.4 para avaliar a adsorção de atrazina no poro do biocarvão de casca de arroz, no qual um diâmetro longitudinal (D_{long}) de 7,6 Å e diâmetro de projeção (D_{pj}) de 7,3 Å foram obtidos. O tamanho médio dos poros e as características microporosas dos biocarvões indicam que a adsorção da molécula de atrazina pode ocorrer, uma vez que o diâmetro da atrazina é menor do que o tamanho dos poros dos biocarvões estudados.

O conjunto de micrografias apresenta as morfologias das superfícies dos biocarvões de casca de arroz. Ambos biocarvões exibem textura de superfície irregular, com maior incidência de microporos (menor que 20 Å) (Figura 3a, 3b).

É possível observar que as estruturas do biocarvão BCA400 não são completamente definidas, o que segundo Rehraha et al. (2016), é devido à persistência de matéria orgânica em biocarvões produzidos em menores temperaturas de pirólise (Figura 3c). Já no que diz respeito ao BCA700, apontou melhor organização do material, desenvolvendo assim melhores definições estruturais. Há, assim, o início da formação de “colmeias”, evidências de diferentes formações geométricas, e diferente disponibilidade com a superfície externa, e é possível observar tanto poros abertos quanto fechados (Figura 3d).

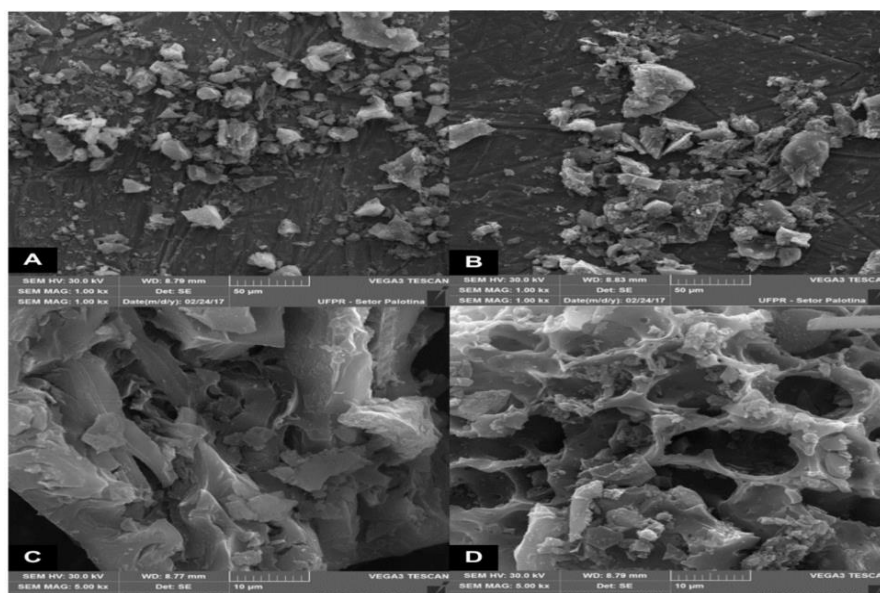


Figura 3 Imagens de microscopia eletrônica de varredura A) BCA400 B) BCA700, C) imagem ampliada BCA400 D) imagem ampliada BCA700

O espaço de poros aumentou com o aumento da temperatura de pirólise, devido ao escape de substâncias voláteis, como celulose e hemicelulose (Ahmad et al., 2012; Chen et al., 2012; Kim et al., 2013). Esses maiores espaços no BCA700 fazem com que o biocarvão tenha uma grande área superficial específica, considerada uma propriedade muito importante para o material adsorvente (Zhao et al., 2013).

A Figura 4 abaixo apresenta a análise de espectroscopia de infravermelho para os biocarvões. Segundo Keiluwert et al. (2010), a casca de arroz apresenta baixo teor de celulose, tem uma estrutura mais amorfa e uma grande desidratação de celulose.

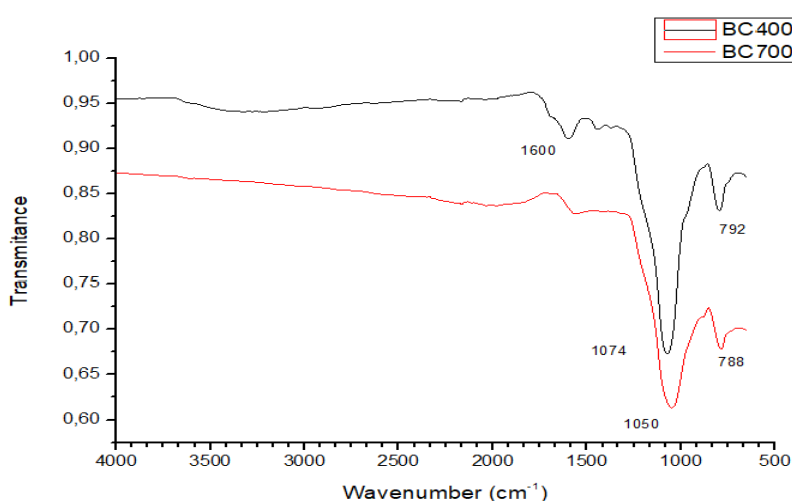


Figura 4 Resultados da espectroscopia de FTIR para BCA400 e BCA700

A análise de FTIR apresentou bandas significativamente largas na região de 3700 – 3000 cm^{-1} para os dois biocarvões. Esta região pode ser atribuída ao estiramento dos grupos

funcionais hidroxila -OH. Essas bandas são menos acentuadas no BCA700e indicam maior perda de água quando o biocarvão foi produzido a uma temperatura mais elevada (Zhang et al., 2013; Liu et al., 2015; Kizito et al., 2015; Yi et al., 2016).

No biocarvão BCA400, observa-se um pico significativo em 1600 cm^{-1} , o qual é atribuído a grupos carboxílicos (Leng et al., 2011; Liu et al., 2012). Kizito et al. (2015), em estudo de biocarvão casca de arroz, encontraram um pico em 1599 cm^{-1} , indicando alta aromaticidade.

Os picos mais expressivos observados foram de 1074 e 792 cm^{-1} no BCA400 e 1050 e 788 cm^{-1} em BCA700. Segundo Liu et al. (2012) e Abdulrazzaq et al. (2014), picos de ondas inferiores a 1100 cm^{-1} são associados a grupos contendo silício. Os valores encontrados foram próximos aos encontrados por Kizito et al. (2015), que citam que os valores encontrados são consistentes uma vez que o arroz geralmente possui grandes quantidades de silício.

A região de $900\text{-}740\text{ cm}^{-1}$ indica a presença de grupos C-H aromáticos, que pode fornecer π ligações elétricas com o potencial de se ligar a atrazina (Leng et al., 2011; Zhang et al., 2013).

No geral, a temperatura pirolítica influenciou significativamente os grupos funcionais de superfície dos biocarvões, que resulta em diminuição na maioria das bandas à medida que a temperatura pirolítica aumentou.

3.2 Modelos matemáticos

3.2.1 Equilíbrio

Os modelos de Langmuir, BET e Freundlich foram utilizados para descrever a adsorção de atrazina para os dois biocarvões na fase de equilíbrio. Os ajustes experimentais de equilíbrio de dados das isotermas dos modelos foram representados pela Figura 5 abaixo.

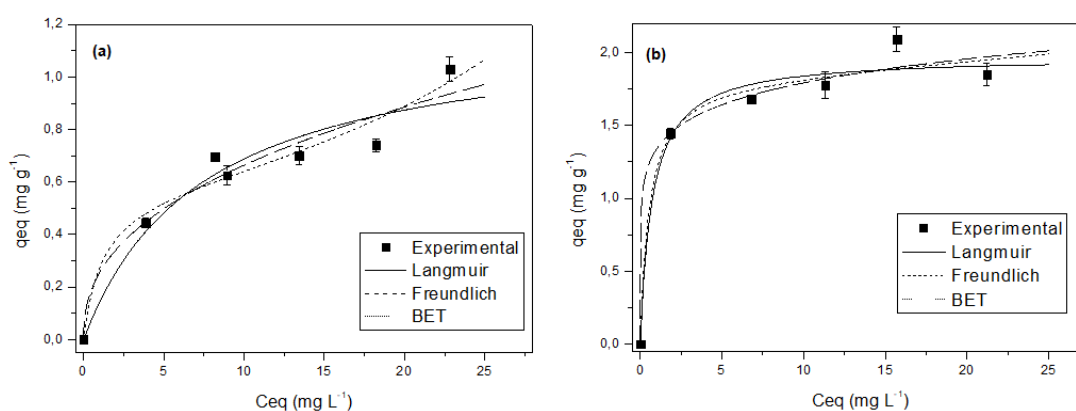


Figura 5 Dados experimentais de equilíbrio da adsorção de atrazina em BCA400 (a) e BCA700 (b)

A Figura 5 apresenta as isotermas de equilíbrio para adsorção da atrazina nos biocarvões e os ajustes dos modelos. Observa-se que a quantidade adsorvida de atrazina nos

biocarvões aumenta com o aumento das concentrações, mostrando uma isoterma típica favorável para BCA400 e BCA700.

Os valores finais de Q_{ad} encontrados foram de $1,03 \text{ mg g}^{-1}$ para BCA400 e de $1,85 \text{ mg g}^{-1}$ para BCA700. Liu et al. (2015) estudaram a remoção de atrazina comparando diversos biocarvões derivados de resíduos agrícolas, e observaram ao final do processo que Q_{ad} variou de $3,7 \text{ mg g}^{-1}$ a $1,5 \text{ mg g}^{-1}$. Em estudo de remoção de atrazina em biocarvão produzido a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, a partir de biomassas de resíduos verdes, Zheng et al. (2010) encontraram ao final do processo um $Q_{ad} = 1,2 \text{ mg g}^{-1}$.

Os parâmetros estimados do modelo obtidos a partir dos ajustes aos dados experimentais de equilíbrio são mostrados na Tabela 2.

Os modelos de Langmuir e BET são baseados em princípios cinéticos, e suas constantes estão relacionadas às capacidades máximas de adsorção. O modelo de Freundlich é baseado como um modelo empírico, e seus parâmetros geralmente têm um significado físico muito limitado (Skopp, 2009).

A Tabela 2 mostra a capacidade de adsorção de atrazina para os biocarvões, e o BCA700 apresenta a maior capacidade para os modelos analisados. Com base nas propriedades texturais dos biocarvões, a boa capacidade de adsorção do BCA700 pode ser atribuída à sua maior área de superfície específica, maior volume total de poro, tamanho de poro e seus grupos funcionais de superfície, o que pode facilitar a adsorção de atrazina no poro adsorvente. Dados semelhantes ao encontrado em estudo de Gao et al. (2019), que observaram uma capacidade de adsorção de atrazina maior em biocarvão produzido com pirólise de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ comparado à um de $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Essa melhoria foi atribuída à sua maior área superficial específica, volume de poro e seus grupos funcionais específicos.

Tabela 2 Valores de parâmetros estimados dos modelos de isoterma a partir dos dados experimentais de adsorção de atrazina em biocarvão de casca de arroz - BCA400 e BCA700.

Modelos de Isoterma	Parâmetros	BCA400	BCA700
Langmuir	$q_{max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	1,197	1,972
	$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0,135	1,371
	R^2	0,9700	0,9890
	AICc	-19,70	-17,43
BET	$q_{max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0,562	1,827
	$K_S \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0,885	1,875
	$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0,0193	0,0039
	R^2	0,9836	0,9897
	AICc	-8,14	11,87
Freundlich	$K_f \text{ (mg g}^{-1}\text{) (mg L}^{-1}\text{)}^{1/n}$	0,2551	1,339
	$1/n$	0,415	0,126
	R^2	0,9768	0,9904
	AICc	-21,39	-18,56

Segundo Liu et al. (2015), a capacidade de adsorção do biocarvão é influenciada pelo volume total de poros, quanto maior o volume, maior a capacidade de adsorção. Zhao et al. (2013) observaram que a capacidade de adsorção de atrazina aumenta com o aumento da temperatura de pirólise, cujo aumento de temperatura é um fator favorável para adsorção. Ahmad et al. (2012) também apontaram em seus estudos que as áreas de superfície foram extremamente maiores quando a temperatura de pirólise foi de 700 °C quando comparado ao de 300 °C. Tal resposta ocasionou maiores capacidades de adsorção, indicando efeitos positivos da temperatura de pirólise.

Para o parâmetro K_L , constante de equilíbrio de Langmuir, que expressa afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (Sheng et al., 2004), pode-se constatar que os valores foram bem mais elevados para o BCA700 em relação ao BCA400. Desta forma, pode-se concluir que a afinidade entre o adsorvente e a atrazina estudados é maior no carvão produzido em maior temperatura. Isso indica que, no processo de adsorção, estes íons mantêm-se intimamente ligados aos sítios de adsorção do adsorvente.

A constante n , referente à isoterma de Freundlich, é um parâmetro empírico relacionado com a força de adsorção do adsorvente, enquanto o valor de $1/n$ indica a dificuldade de adsorção, quando $1/n$ é menor que 0,5, as substâncias são mais facilmente adsorvidas, enquanto valores maiores que dois (2) indicam que existe dificuldade de adsorção (Shi et al., 2014). Também está relacionada à heterogeneidade da superfície, quanto mais próxima de 0 mais heterogênea é a superfície. O parâmetro K_F é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente, portanto, quanto maior seu valor, maior é a capacidade de adsorção (McKay, 1996; Arias et al., 2006; Lázaro et al., 2008). Assim, os valores encontrados para $1/n$ apontam que ambos os biocarvões foram menores que 0,5, com valor de 0,415 para BCA400 e de 0,126 para BCA700. Assim, é possível que o BCA700 teve maior afinidade entre biocarvão e atrazina e uma superfície mais heterogênea. O parâmetro K_F também indica maior afinidade do BCA700 com a atrazina, uma vez que seu valor (1,339) foi significativamente maior comparado ao BCA400 (0,2551).

Os valores obtidos na Tabela 2 indicam a ocorrência de adsorção em mono e multicamadas de atrazina pelos adsorventes de casca de arroz, pois todos os modelos apresentam valores satisfatórios do coeficiente de determinação R^2 . Foram observados valores mais elevados para a isoterma de BET para o BCA400 e isoterma de Freundlich para o BCA700.

Complementarmente, menores valores de AICc podem indicar qual modelo tem o melhor ajuste para cada biocarvão. De acordo com Burnham e Anderson (2004), a utilização do Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc) é recomendada quando a relação n/p

(número de amostras/parâmetros do modelo) for pequena, ou seja, menor que 40, como no caso deste estudo. A partir desse critério, o modelo que apresenta o menor valor dentre os demais é assumido como o mais adequado para representar a adsorção de contaminante, visto que este coeficiente é uma medida de aproximação entre o modelo verdadeiro e o modelo calculado, ou seja, o menor valor de AICc representa maior aproximação do real (Burnham & Anderson, 2004). Os menores valores de AICc encontrados para ambos biocarvões foi para isoterma de Freundlich, com valores de -21,39 e -18,56 para BCA400 e BCA700, respectivamente.

No entanto, outros parâmetros estatísticos associados à interpretação gráfica devem ser analisados para determinar qual modelo é verdadeiramente mais consistente. Observando os valores de capacidade de adsorção, coeficiente de correlação (R^2) e AICc simultaneamente, juntamente com a interpretação gráfica, nota-se predominância de bons ajustes matemáticos do modelo de Langmuir para BCA400, que sugere, nestes casos, a adsorção em monocamadas, do modelo de Freundlich para BCA700, e a adsorção em multicamadas.

Como as três isotermas analisadas podem modelar os dados de equilíbrio, a adsorção de atrazina nos biocarvões de casca de arroz não é um processo de adsorção física de monocamada estrita, e algumas interações químicas podem estar envolvidas. Dados semelhantes também foram encontrados em estudos de Liu et al. (2012) e Nacke et al. (2013).

Assim, para classificar um sistema de adsorção como favorável e o adsorvente como viável, o conhecimento sobre a cinética de adsorção é um fator determinante. Neste sentido, foram realizados experimentos de adsorção cinética para atrazina nos biocarvões de casca de arroz, e os dados obtidos foram avaliados por um modelo de difusão intrapartícula, para avaliar o mecanismo de transferência de massa que predomina nos processos de adsorção.

3.2.2 Cinética

O tempo de contato entre os adsorventes (BCA400 e BCA700) e o adsorvato (atrazina) cumpre um papel importante no processo de adsorção. A Figura 6 exibe a cinética de adsorção experimental e simulada do sistema atrazina-biocarvão para os dois adsorventes (BCA400 e BCA700). Foi possível observar que a atrazina foi adsorvida mais rapidamente nas primeiras 24 horas para ambos biocarvões, seguida por uma fase mais lenta de adsorção, alcançado o equilíbrio em 240 horas, com 14% de remoção de atrazina, para o BCA400 e em 384 horas, com 42% de remoção de atrazina, para o BCA700. Zhao et al. (2013) observaram em seus estudos uma diferença no tempo de equilíbrio conforme os diferentes tamanhos de partículas dos biocarvões, as quais apontaram que o biocarvão com menor tamanho de partícula precisa de menos tempo para atingir o equilíbrio. Zheng et al. (2010) também

observaram que, em biocarvão com partículas menores, o tempo de equilíbrio foi mais rápido que em biocarvões com partículas maiores.

Nas primeiras 24 horas, a remoção da atrazina foi de 5% e de 19% para BCA400 e BCA700, respectivamente. Valores próximos ao encontrado por Liu et al. (2015) e por Zhao et al. (2013), que apontam em seus estudos uma adsorção lenta de atrazina.

Segundo Liu et al. (2015), 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. Nesse sentido, é possível observar a diminuição da capacidade de adsorção ao longo do tempo, a qual pode ser causada principalmente pelo bloqueio gradual dos microporos e mesoporos (Liu et al., 2015; Patel et al., 2015).

Zhao et al. (2013) citam em seus estudos que antes de se aproximar do equilíbrio, a adsorção de contaminantes orgânicos é um processo gradual e é controlada pelo mecanismo de difusão intrapartícula. Estudos anteriores sobre o comportamento cinético de adsorção de contaminantes em adsorventes microporosos apontaram que a difusão intrapartícula é importante no processo de adsorção (Axe & Trivedi, 2002; Weerasooriya et al., 2007; Inyang et al., 2011). Neste sentido, os resultados da análise morfológica estão de acordo com a identificação da etapa de limitação da taxa de transferência de massa realizada pela modelagem matemática proposta.

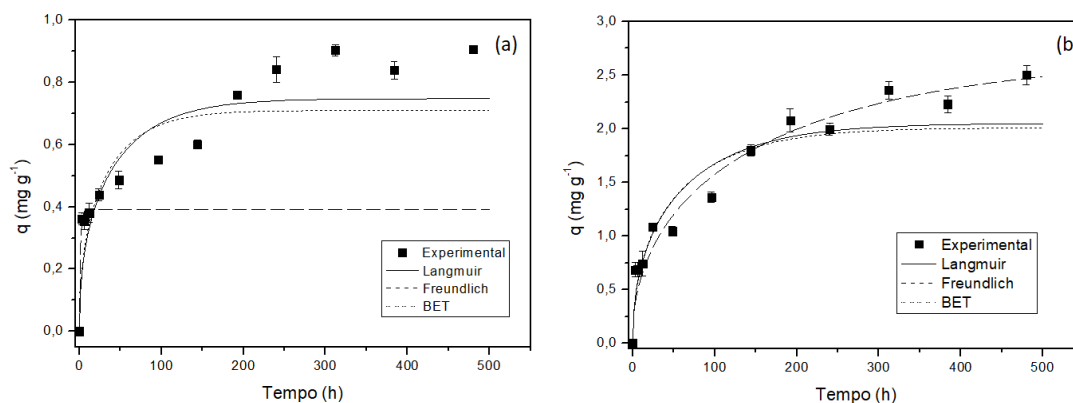


Figura 6 Dados de cinética da adsorção de atrazina em A) BCA400 e B) BCA700

O processo de difusão intrapartícula é lento e, provavelmente, envolveu o transporte de atrazina para os poros do biocarvão. Assim, o modelo foi utilizado para identificar a etapa de limitação de taxa no processo de adsorção (Ghaedi et al., 2011). Complementar, ao serem consideradas as dimensões moleculares da atrazina ($D_{\text{long}} = 7,6 \text{ \AA}$; $D_{\text{pj}} = 7,3 \text{ \AA}$) em associação com as propriedades texturais dos biocarvões, o mecanismo de difusão intrapartícula é altamente consistente.

Tabela 3 Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos a partir dos dados experimentais de adsorção de atrazina em biocarvão de casca de arroz - BCA400 e BCA700.

Modelos de isoterma aplicado ao modelo cinético	Parâmetros	BCA400	BCA700
Langmuir	D_{ef} (cm ² h ⁻¹)	$2,61 \times 10^{-8}$	$1,78 \times 10^{-8}$
	R ²	0,9307	0,9623
BET	D_{ef} (cm ² h ⁻¹)	$3,41 \times 10^{-8}$	$1,91 \times 10^{-8}$
	R ²	0,9174	0,9591
Freundlich	D_{ef} (cm ² h ⁻¹)	$7,99 \times 10^{-7}$	$5,59 \times 10^{-9}$
	R ²	0,6653	0,9851

A Tabela 3 apresenta os parâmetros cinéticos para os dois biocarvões de casca de arroz, os modelos de Langmuir, Freundlich e BET foram aplicados as equações de difusão intrapartícula. As análises gráficas associadas aos valores de R² revelam qual modelo representa melhor os dados experimentais. Observa-se que o modelo de Freundlich não representa o BCA400. Com base nos parâmetros estatísticos e na interpretação gráfica, o modelo de Langmuir fornece o melhor ajuste para BCA400 e o modelo de Freundlich para BCA700.

Com os valores de R² relativamente elevados do modelo de difusão intrapartícula, indicam que o modelo descreve com sucesso o mecanismo de cinética de adsorção.

O parâmetro ajustado do modelo cinético (D_{ef}) exibe um comportamento flutuante, com valores um pouco menores para BCA700. Apesar das melhores propriedades do BCA700 em comparação com o BCA400, o tamanho do poro para o BCA400 é maior, o que pode justificar a difusividade da molécula de atrazina sobre o BCA400, que é ligeiramente superior à do BCA700. Este menor valor para o D_{ef} também pode estar associado ao maior volume de microporos de BCA700, logo tem menor resistência.

Kim et al. (2010) avaliaram o mecanismo de difusão intrapartícula descrito por um modelo fenomenológico para adsorção de trimethoprim em carvão ativado granular e obtiveram valor D_{ef} de $1,0 \times 10^{-5}$ cm² h⁻¹.

Análises de dados de equilíbrio e cinética verificaram que o modelo de Langmuir é a isoterma mais adequada para representar os dados experimentais do BCA400, portanto, há a indicação de adsorção em monocamadas. Os parâmetros texturais mostraram que os biocarvões têm pequeno tamanho de poros, e o arranjo de mais de uma camada de moléculas de atrazina nas superfícies de biocarvão pode ser fortemente sugerido. No entanto, no que diz respeito ao BCA700, a isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a de Freundlich, indicando adsorção em multicamadas.

A boa capacidade de adsorção de atrazina do biocarvão de casca de arroz demonstra o bom potencial desses materiais na remoção de pesticidas em meio aquoso. A aplicação de

modelagem matemática aos dados experimentais associados à simulação de processos utilizando um modelo fenomenológico de difusão intrapartícula foi muito útil para avaliar o mecanismo de transferência de massa relacionado ao processo. O estudo das características do biocarvão associado à investigação do mecanismo de transferência de massa é fundamental na avaliação do mecanismo geral de adsorção. A investigação do mecanismo de adsorção é altamente relevante para alcançar a melhor eficiência de um processo de adsorção em colunas de lote ou de leito fixo (Marin et al., 2014; Scheufele et al., 2016).

4 CONCLUSÃO

Os biocarvões produzidos a partir da casca de arroz foram capazes de adsorver atrazina em meio aquoso. Observado efeito positivo no aumento da temperatura de pirólise na produção do biocarvão, pois o produzido sob temperatura mais elevada apresentou maior porcentagem de remoção.

Os tempos observados de equilíbrio de adsorção de atrazina foram diferentes para os biocarvões; o BCA400 alcançou o equilíbrio em 10 dias e o BCA700 em 26 dias.

A isoterma de Langmuir descreveu o BCA400 e a isoterma de Freundlich descreveu o BCA700. Os dados cinéticos foram avaliados utilizando um modelo fenomenológico baseado na difusão intrapartícula, que pode muito bem descrever os dados experimentais.

REFERÊNCIAS

- Abdulrazzaq H, Jol H, Husni A, Abu-Bakr R (2014) Characterization and Stabilisation of Biochars Obtained from Empty Fruit Bunch, Wood, and Rice Husk. *BioResources* 9:2888-2898.
- Ahmad M, Lee SS, Dou X, Mohan D, Sung JK, Yang JE, Ok YS (2012) Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour. Technol.* 118:536–544.
- Ahmad M, Rajapaksha AU, Lim JE, Zhang M, Bolan N, Mohan D, Vithanage M, Lee SS, Ok YS (2014) Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 99:19-23.
- Ahmed MB, Zhou JL, Ngo HH, Guo W (2016) Insight into biochar properties and its cost analysis. *Biomass and Bioenergy* 84:76-86.
- Arias M, Pérez-Novo C, López E, Soto B (2006) Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. *Geoderma* 133:151-159.
- Axe L, Trivedi P (2002) Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous amorphous Al, Fe, and Mn oxides. *Journal Of Colloid And Interface Science* 247: 259–265.

Barrett EP, Joyner L, Halenda PP (1951) The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 73:373–380.

Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60:309–316.

Burnham KP, Anderson DR (2004) Multimodel inference: understanding AIC and BIC in model selection. *Sociological Methods and Research* 33:261-304.

Chen T, Zhang Y, Wang H, Lu W, Zhou Z, Zhang Y, Ren L (2014) Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 164:47–54.

Chen X, Chen G, Chen L, Chen Y, Lehmann J, McBride MB, Hay AG (2011) Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology* 102:8877–8884.

Chen Z, Chen B, Zhou D, Chen W (2012) Bisolute sorption and thermodynamic behavior of organic pollutants to biomass-derived biochars at two pyrolytic temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 46:12476–12483.

Cougnaud A, Faur C, Le-Cloirec P (2010) Removal of pesticides from aqueous solution: Quantitative relationship between activated carbon characteristics and adsorption process. *Environmental Technology* 26:857-866.

Crank J (1979) *The Mathematics of Diffusion*, 2 ed. Clarendon Press, Oxford, UK.

Delwiche KB, Lehmann J, Walter MT (2014) Atrazine leaching from biochar-amended soils. *Chemosphere* 95: 346–352.

Do DD (1998) *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics*. Series on chemical engineering 2, Imperial College Press, London.

Dollimore D, Heal GR (1970) Pore-size distribution in typical adsorbent systems. *Journal Colloid and Interface Science* 33:508-519.

Freundlich HMF (1907) Over the Adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57:385-470.

Ghaedi M, Shokrollahi A, Hossainian H, Kokhdan SN (2011) Comparison of activated carbon and multiwalled carbon nanotubes for efficient removal of Eriochrome Cyanine R (ECR): kinetic, isotherm, and thermodynamic study of the removal process. *J. Chem. Eng.* 56:3227–3235.

Gao Y, Jiang Z, Li J, Xie W, Jiang Q, Bi M, Zhang Y (2019) A comparison of the characteristics and atrazine adsorption capacity of co-pyrolysed and mixed biochars generated from corn straw and sawdust. *Environmental Research* 172:561-568.

Hurvich CM, Tsai CL (1991) Bias of the corrected AIC criterion for underfitted regression and time series models. *Biometrika* 78:499–509.

Inyang M, Gao B, Ding W, Pullammanappallil P, Zimmerman AR, Cao X (2011) Enhanced lead sorption by biochar derived from anaerobically digested sugarcane bagasse. *Separation Science and Technology* 46:1950-1956.

Jindo K, Mizumoto H, Sawada Y, Sanchez Monedero M, Sonoki T (2014) Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences* 11:6613-662.

Keiluweit M, Nico PS, Johnson MG, Kleber M (2010) Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44:1247–1253.

Kim KH, Kim J, Cho T, Choi JW (2012) Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pith pine (*pinus rigida*). *Bioresource Technology* 188:158-162.

Kim SH, Shoon HK, Ngo HH (2010) Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16:344–349.

Kim WK, Shim T, Kim YS, Hyun S, Ryu C, Park YK, Jung J (2013) Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology* 138:266–270.

Kizito S, Wu S, Kirui WK, Lei M, Lu Q, Bah H, Dong R (2015) Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggy manure anaerobic digestate slurry. *Science of the Total Environment* 505:102-111.

Langmuir I (1918) The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of American Chemical Society* 40:1361–1403.

Lázaro DA, Mansur MB, Franca AS, Oliveira LS, Rocha SDF (2008) Performance of cold-pressed cake from *Raphanus sativus* (L.Var.) oilseeds, a solid residue from biodiesel production, as adsorbent for basic dyes. *International Journal of Chemical Engineering* 1:289-302.

Leng LY, Husni MHA, Samsuri AW (2011) Comparison of the carbon-sequestering abilities of pineapple leaf residue chars produced by controlled combustion and by field burning. *Bioresource Technology* 102:10759-10762.

Liu N, Charrua AB, Weng CH, Yuan X, Ding F (2015) Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study. *Bioresource Technology* 198:55-62.

Liu P, Liu WJ, Jiang H, Chen JJ, Li WW, Yu HQ (2012) Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology* 121:235-240.

Marin P, Borba CE, Módenes AP, Espinoza-Quiñones FR, Oliveira SPD, Kroumov AD (2014) Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. *Environmental Technology* 35:2356-2364.

Mohan D, Sarswat A, Ok YS, Pittman CU (2014) Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology* 160:191-202.

Monte Blanco SPD, Scheufele FB, Módenes AN, Espinoza-Quiñones FR, Marin P, Kroumov D, Borba CE (2017) Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 307:466-475.

Nacke H, Gonçalves AC, Coelho GF, Schwantes D, Campagnolo MA, Leismann EAV, Conradi Junior E, Miola Junior; A (2016) Removal of Cd (II) from water using the waste of jatropha fruit (*Jatropha curcas* L.). *Applied Water Science*.

Nelder JA, Mead R (1964) A simplex method for function minimization. *Comput. J.* 7:308–313.

Patel S, Han J, Gao W (2015) Sorption of 17 β -estradiol from aqueous solutions on to bone char derived from waste cattle bones: Kinetics and isotherms. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3:1562–1569.

Rehraha D, Bansode RR, Hassanb O, Ahmedna M (2016) Physical-chemical characterization of biochars from solid municipalwaste for use in soil amendment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

Rojas R, Morillo J, Usero J, Vanderlinden E, El Bakouri H (2015) Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. *Journal Hydrology* 520:461–472.

Scheufele FB, Módenes AN, Borba CE, Ribeiro C, Espinoza-Quiñones FR, Bergamasco R, Pereira NC (2016) Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal* 284:1328–1341.

Sheng PX, Ting YP, Chen JP, Hong L (2004) Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 275(1):131-141.

Shi L, Zhang G, Wei D, Yan T, Xue X, Shi S, Wei Q (2014) Preparation and utilization of anaerobic granular sludge-based biochar for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* 198:334–340.

Skopp J (2009) Derivation of the Freundlich Adsorption Isotherm from Kinetics. *Journal of Chemical Education* 86:1341-1343.

Stevenson FJ (1994) *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions*, 2 nd ed. John Wiley, New York, 512p.

Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JO, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW (2015) *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure applied chemical.

Usman A, Sallam A, Zhang M, Vithanage M, Ahmad M, Al-Farraj A, Ok YS, Abduljabbar A, Al-Waber M (2016) Sorption Process of Date Palm Biochar for Aqueous Cd (II) Removal: Efficiency and Mechanisms. *Water, Air, and Soil Pollution* 227(12):1-16.

Weerasooriya R, Tobschall HJ, Seneviratne W, Bandara A (2007) Transition state kinetics of Hg(II) adsorption at gibbsite-water interface. *Journal of Hazardous Materials* 147:971–978.

Yang X, Al-Duri B (2005) Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 287: 25-34.

Yao C, Chen T (2015) A new simplified method for estimating film mass transfer and surface diffusion coefficients from batch adsorption kinetic data. *Chemical Engineering Journal* 265:93–99.

Yi S, Gao B, Sun Y, Wu J, Shi X, Wu B, Hu X (2016) Removal of levofloxacin from aqueous solution using rice-husk and woodchip biochars. *Chemosphere* 150:694-701.

Zhang J, Liu J, Liu R (2015) Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lingo-sulfonate. *Bioresource Technology* 176: 288–291.

Zhang P, Sun H, Yu L, Sun T (2013) Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars. *Journal of Hazardous Materials* 244:217– 224.

Zhao X, Ouyang W, Hao F, Lin C, Wang F, Han S, Geng X (2013) Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine. *Bioresource Technology* 147:338-344.

Zheng W, Guo M, Chow T, Bennett DN, Rajagopalan N (2010) Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *Journal Hazard Mater* 181:121-126.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, dois biocarvões produzidos a partir da casca de arroz, em diferentes temperaturas de pirólise, foram capazes de adsorver atrazina em meio aquoso. No entanto, o biocarvão produzido sob temperatura mais elevada apresentou maior porcentagem de adsorção. Portanto, há indícios de efeito positivo no aumento de temperatura de pirólise no processo de fabricação do biocarvão.

Os tempos de equilíbrio de adsorção de atrazina foram diferentes para os biocarvões: foram dez dias para o BCA400 e de 16 dias para o BCA700. Os dados experimentais de equilíbrio para os sistemas atrazina-biocarvão foram mais bem descritos para a isoterma de Langmuir para BCA400 e de Freundlich para BCA700. Os dados cinéticos foram avaliados utilizando um modelo fenomenológico baseado na difusão intrapartícula, que pode muito bem descrever os dados experimentais.

Neste sentido, a modelagem matemática aplicada aos dados de adsorção da atrazina sobre os biocarvões produzidos a partir da casca de arroz contribuiu para o entendimento do mecanismo de adsorção associado ao processo. Além disso, os parâmetros obtidos a partir da aplicação de modelagem matemática podem ser úteis na investigação do uso desses biocarvões no tratamento de quantidades maiores de soluções contaminadas pela atrazina.

Do ponto de vista de utilização de resíduos agroambientais, os biocarvões produzidos a partir da casca de arroz têm potencial de aplicabilidade no que diz respeito à remoção de contaminantes orgânicos, pois são de baixo custo e eficientes na remoção de atrazina.