

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

**CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA ATRAZINA EM BIOCARVÕES PRODUZIDOS A
PARTIR DE DIFERENTES ESPÉCIES DE BAMBUS**

MARIANA SBIZZARO

CASCAVEL - PARANÁ - BRASIL

ABRIL - 2020

MARIANA SBIZZARO

**CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA ATRAZINA EM BIOCARVÕES PRODUZIDOS A
PARTIR DE DIFERENTES ESPÉCIES DE BAMBUS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutorado em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof^o. Dr. Ralphy Rinaldo dos Reis.
Coorientador: Prof^o. Dr. Silvio César Sampaio.

CASCADEL - PARANÁ - BRASIL

ABRIL - 2020

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

Sbizzaro, Mariana
CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA ATRAZINA EM BIOCARVÕES
PRODUZIDOS A PARTIR DE DIFERENTES ESPÉCIES DE BAMBUS :
ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM BIOCARVÕES OBTIDOS A PARTIR DE
DIFERENTES ESPÉCIES DE BAMBU E CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE
ATRAZINA EM BIOCARVÕES DE BAMBU POR MODELAGEM FENOMENOLÓGICA
/ Mariana Sbizzaro; orientador(a), Ralpo Rinaldo dos Reis;
coorientador(a), Silvio César Sampaio, 2020.
90 f.

Tese (doutorado), Universidade Estadual do Oeste do
Paraná, Campus de Cascavel, Centro de Ciências Exatas e
Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Agrícola, 2020.

1. Adsorção . 2. Biocarvões (Biochars). 3. Pesticidas.
4. Poluentes Orgânicos Persistentes. I. Rinaldo dos
Reis, Ralpo. II. César Sampaio, Silvio. III. Título.

MARIANA SBIZZARO

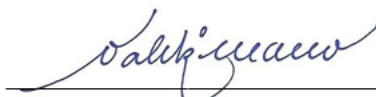
CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA ATRAZINA EM BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS A PARTIR DE DIFERENTES ESPÉCIES DE BAMBUS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Recursos Hídricos, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



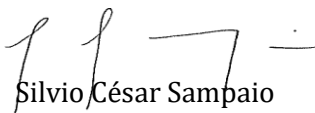
Orientador(a) - Ralpho Rinaldo dos Reis

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



Valdir Mano

Universidade Federal de São João Del-Rei



Silvio César Sampaio

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



Marcelo Bevilacqua Remor

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



Claudinei Mesquita da Silva

Centro Universitário Assis Gurgacz

Cascavel, 01 de abril de 2020.

BIOGRAFIA

Mariana Sbizzaro nasceu em 16 de março de 1987, na cidade de Uberaba, Minas Gerais, Brasil. cursou Engenharia Ambiental na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Londrina, durante os anos de 2008 a 2013. Ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI) na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), campus Cascavel, no primeiro semestre de 2014, como aluna regular do mestrado na área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental e concluiu o mestrado em fevereiro de 2016 com a dissertação intitulada “Adsorção de atrazina em biocarvões obtidos a partir de colmo de bambu” , sob orientação do Prof. Dr. Silvio César Sampaio, com bolsa de estudos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Em 2016, iniciou o Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI), área de concentração de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, com bolsa de estudos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). No ano de 2017, participou do Programa de Doutorado-Sanduiche no Exterior (PDSE), bolsista CAPES (Processo: 88881.134257/2016-01) na Universidade de Lisboa (ULisboa) – Instituto Superior de Agronomia (ISA), sob orientação da Prof^a. Dr^a. Cláudia Saramago de Carvalho Marques dos Santos Cordovil.

“O homem não é nada além daquilo que a educação faz dele”.

(Immanuel Kant)

A Deus, aos meus pais, Márcia e Daniel,
e a toda minha família pelo amor, apoio
e incentivo.

DEDICO E OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e à espiritualidade pela dádiva da vida, por me guiarem, iluminarem e permitirem que mais um sonho se realizasse.

Gratidão aos meus orientadores, Ralphe Rinaldo dos Reis e Silvio Cesar Sampaio, que contribuíram para a minha formação acadêmica e pessoal, acreditando no meu trabalho e conduzindo-me com tranquilidade. À Profa. Dra. Cláudia Saramago de Carvalho Marques dos Santos Cordovil por abrir as portas do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa com muito carinho, gratidão pelas orientações e sugestões sempre pertinentes. Ao Prof. Dr. Edson Antônio da Silva pelos ensinamentos compartilhados.

Agradeço à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI), aos professores e funcionários.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Processo: 88881.134257/2016-01, pelo apoio financeiro.

A jornada durante os quatro anos trouxe desafios, construções, desconstruções e amadurecimento, no entanto, pude contar com o carinho, apoio e incentivo de muitos amigos e colegas.

Agradeço minha primeira orientadora e amiga Profa. Dra. Tatiane Cristina Dal Bosco pela sua generosidade, amizade e conhecimentos partilhados. Aos amigos de Londrina/PR Bruna de Lima Fávaro, Edson Henrique Gaspar Massi, Thayane Zancheta Honorato, Amanda Alcaide Francisco, Rubieli Saretto e Nathalia Zancarli por tornarem a caminhada mais fácil. Aos amigos e parceiros da UNIOESTE – Toledo, em especial, Cleuciane Tillvitz do Nascimento. Aos amigos do PGEAGRI, aos membros do grupo de pesquisa, principalmente à Danielle Medina Rosa por compartilhar além de experiências e conhecimentos acadêmicos, momentos pessoais, obrigada pela parceria e ajuda na condução deste trabalho. Às amigas Gabriela Moraes Madruga, Soraia Ceolin Lima Pacheco, Paula Beatriz Camargo Súnega, Tamiris Uana Tonello e Jianice Pires Frigo sempre presentes, interessadas em minha tese, agradeço o apoio e aconchego.

Aos meus pais, Márcia e Daniel, responsáveis pelo incentivo aos meus estudos, por me trazerem segurança e acreditarem sempre no meu desenvolvimento. Ao meu esposo, Diego, por estar sempre presente me apoiando e compreendendo os momentos de ausência. Ao meu irmão, Daniel, à minha sobrinha, Sophia, às minhas cunhadas, Ludmilla e Mariana, e aos meus sogros, Marisa e Humberto, sou grata.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente durante todo período, muito obrigada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO GERAL	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO GERAL	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 OBJETIVO GERAL	2
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 PESTICIDAS	3
3.1.1 Classificação dos pesticidas	3
3.1.2 Cenário dos pesticidas no Brasil.....	3
3.1.3 Comportamento dos pesticidas, contaminações e impactos dos pesticidas.....	4
3.1.4 Atrazina	6
3.2 BIOCÁRVÃO	8
3.2.1 Histórico e produção.....	8
3.2.2 Estrutura e propriedades dos biocárvãos.....	9
3.2.3 Benefícios dos biocárvãos e sua aplicação.....	11
3.2.4 Fatores que influenciam a eficiência da adsorção de contaminantes.....	13
3.2.5 Mecanismos de adsorção de contaminantes orgânicos	15
3.3 ADSORÇÃO	16
3.3.1 Equilíbrio de adsorção e modelos matemáticos.....	17
3.3.2 Cinética de adsorção e modelos matemáticos.....	21
4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24
5 ARTIGOS	35
5.1 ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM BIOCÁRVÃOS OBTIDOS A PARTIR DE DIFERENTES ESPÉCIES DE BAMBU	35
INTRODUÇÃO	36
MATERIAL E MÉTODOS	37
Materiais	37
Produção e caracterização dos biocárvãos	37
Ensaio de adsorção	38
<i>Cinética de adsorção</i>	38
<i>Isotermas de adsorção</i>	39
RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
Caracterização dos biocárvãos	40

<i>Propriedades físico-químicas</i>	40
<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	42
<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	44
Cinética de adsorção	46
<i>Efeito da concentração da atrazina e tempo de equilíbrio cinético</i>	46
<i>Modelos cinéticos</i>	47
Isotermas de adsorção	48
<i>Modelos de isotermas</i>	49
CONCLUSÃO	50
AGRADECIMENTOS	50
REFERÊNCIAS	51
5.2 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM BIOCÁRVÕES DE BAMBU POR	
MODELAGEM FENOMENOLÓGICA	55
INTRODUÇÃO	56
MATERIAL E MÉTODOS	57
Materiais	57
Ensaio de adsorção	58
<i>Estudo cinético</i>	58
<i>Estudo de equilíbrio</i>	59
Modelos matemáticos	60
<i>Estudo de equilíbrio</i>	62
<i>Cinética de adsorção</i>	63
RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
Modelagem matemática	64
<i>Estudo de equilíbrio da atrazina</i>	64
<i>Cinética de adsorção da atrazina</i>	68
CONCLUSÃO	70
AGRADECIMENTOS	71
REFERÊNCIAS	72
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	76

LISTA DE FIGURAS

Revisão Bibliográfica

Figura 1 Dinâmica dos pesticidas pós-aplicação	5
Figura 2 Estrutura química da atrazina	7
Figura 3 Estrutura química dos principais metabólitos da atrazina	7
Figura 4 Esquema de produção do biocarvão	9
Figura 5 Perfis gráficos de isotermas de equilíbrio de adsorção	18
Figura 6 Perfis de isotermas de adsorção mais comuns para materiais carbonáceos	19
Figura 7 Representação das etapas de adsorção	21

Artigo 1 Adsorção de atrazina em biocarvões obtidos a partir de diferentes espécies de bambu

Figura 1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos seis biocarvões	43
Figura 2 Imagens de microscopia eletrônica de varredura a, b, c)BN350; d, e, f)BN450; g, h, i)BN550; j, k, l)BB500; m, n, o)BT500; p, q, r)BF500	45
Figura 3 Tempo de equilíbrio para adsorção de atrazina nos seis biocarvões, na concentração de 4 mg L ⁻¹ de atrazina	46
Figura 4 Isotermas de adsorção da atrazina para os seis biocarvões, com concentrações iniciais de atrazina de 2, 4, 6, 8 e 10 mg L ⁻¹	48

Artigo 2 Capacidade de adsorção de atrazina em biocarvões de bambu por meio de modelagem fenomenológica

Figura 1 Representação das etapas envolvidas no ensaio experimental para o estudo cinético	59
Figura 2 Representação das etapas envolvidas no ensaio experimental para o estudo de equilíbrio	60
Figura 3 Fluxograma das etapas envolvidas na avaliação da modelagem matemática	61
Figura 4 Dados experimentais de equilíbrio da adsorção de atrazina em BN350 (a), BN450 (b), BN550 (c), BB500 (d), BT500 (e) e BF500 (f)	66
Figura 5 Cinética de adsorção e dados de modelagem da atrazina em biocarvão de bambu na concentração de 4 mg L ⁻¹ para os seis biocarvões, BN350 (a), BN450 (b), BN550 (c), BB500 (d), BT500 (e) e BF500 (f)	69

LISTA DE TABELAS

Revisão Bibliográfica

Tabela 1 Propriedades físicas e químicas dos pesticidas que influenciam seu destino no ambiente	5
Tabela 2 Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina	7

Artigo 1 Adsorção de atrazina em biocarvões obtidos a partir de diferentes espécies de bambu

Tabela 1 Propriedades físico-químicas dos biocarvões	41
Tabela 2 Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem	47
Tabela 3 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção da atrazina nos seis biocarvões	49

Artigo 2 Capacidade de adsorção de atrazina em biocarvões de bambu por meio de modelagem fenomenológica

Tabela 1 Valores estimados dos parâmetros dos modelos de isoterma aplicados aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção de atrazina em BN350, BN450, BN550, BB500, BT500 e BF500	64
Tabela 2 Valores estimados dos parâmetros dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais da adsorção de atrazina em BN350, BN450, BN550, BB500, BT500 e BF500.....	68

CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA ATRAZINA EM BIOCARVÕES PRODUZIDOS A PARTIR DE DIFERENTES ESPÉCIES DE BAMBUS

RESUMO GERAL

O biocarvão é um composto carbonáceo, sólido, derivado da pirólise de diversas biomassas, com variados benefícios e aplicabilidades. Dentre as aplicabilidades, a adsorção de pesticidas vem se destacando devido a fatores como baixos custos, facilidades na produção do biocarvão e no emprego da técnica de adsorção. Além disso, os biocarvões se mostram uma alternativa à destinação de resíduos e contribuição socioambiental à imobilização de pesticidas, uma vez que estudos têm relatado os efeitos adversos dos pesticidas no meio ambiente e à saúde humana e animal. A atrazina é bastante utilizada em diversos países e possui grande propensão a contaminar principalmente as águas, devido às características de mobilidade e persistência. Assim, o primeiro experimento foi conduzido em escala laboratorial, com a finalidade de estudar a capacidade de seis diferentes biocarvões de bambu, produzidos em diferentes temperaturas de pirólise em adsorver a atrazina, por meio de modelagem clássica. Os biocarvões foram produzidos a partir das espécies de bambu *Guadua sp.*, *Chusquea aff. gracilis*, *Merostachys skvortzovii* e *Apoclada simplex* nas temperaturas de 350, 450 e 550 °C, para os bambus da espécie *Guadua sp.* e a 500 °C para os bambus das espécies *Chusquea aff. gracilis*, *Merostachys skvortzovii* e *Apoclada simplex*, totalizando seis biocarvões, nomeados de BN350, BN450, BN550, BB500, BT500 E BF500. Caracterizações físico-químicas, texturais e morfológicas foram realizadas nos seis biocarvões. Os biocarvões apresentaram porcentagem de carbono superior a 65%, área superficial específica (ASE) variando de 2,22 - 25,5 m² g⁻¹, diâmetro de poro na faixa de 31,23 - 40,77 Å, e menores valores de volume de poro e volume de microporos foram observados para BN350. A análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos biocarvões indicou a presença de grupos funcionais relacionados às estruturas presentes na superfície dos materiais. As micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram a grande porosidade dos biocarvões. Além disso, foram conduzidos experimentos cinéticos e de isotermas de equilíbrio em sistemas de batelada, com análises em triplicata e um controle. Os dados cinéticos de adsorção da atrazina foram obtidos na concentração inicial de solução (4 mg L⁻¹), e observado tempo de equilíbrio cinético de 12 dias. As capacidades de adsorção de atrazina no equilíbrio foram 1,4 (BN350), 2,0 (BN450), 1,5 (BN550), 1,5 (BB500), 1,5 (BT500) e 1,2 mg g⁻¹(BF500). Também foram avaliados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, em que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se mais adequadamente à maioria dos dados dos biocarvões. Entretanto, sugere-se como continuidade do estudo a avaliação de modelos que expliquem o mecanismo adsorptivo do sistema biocarvões de bambu-atrazina. Modelos de isoterma de equilíbrio de Langmuir e Freundlich foram avaliados, em que os dados de BT500 foram melhor representados pelo modelo de Langmuir, enquanto o modelo de Freundlich se ajustou mais adequadamente aos dados de BN550. Todavia, recomenda-se, para os demais biocarvões, a avaliação de outros modelos de isotermas e parâmetros estatísticos que possam ser mais conclusivos. No segundo trabalho, investigou-se a capacidade de adsorção de atrazina nos seis biocarvões de bambu a partir de modelagem fenomenológica. Modelos de isotermas de equilíbrio de Langmuir, BET (Brunauer-Emmett-Teller) e Freundlich foram avaliados. Os dados de equilíbrio de adsorção mostraram que a isoterma de Langmuir descreveu adequadamente os sistemas investigados para os seis biocarvões, trazendo comprovação aos indícios apresentados no primeiro estudo. O mecanismo cinético foi avaliado ao serem empregados três modelos de transferência de massa, difusão no filme, adsorção na superfície e difusão intrapartícula (método Homogeneous Surface Diffusion Model - HSDM). Na descrição da cinética de adsorção, o modelo de difusão intrapartícula ajustou-se bem aos dados dos seis biocarvões e forneceu valores de coeficiente de difusão intrapartícula (D_{ef}) na grandeza de 10⁻⁸ a 10⁻⁹ cm² min⁻¹.

Palavras-chave: difusão intrapartícula, Langmuir; modelos cinéticos; modelos de isoterma, pseudo-segunda ordem.

ADSORPTION CAPACITY OF ATRAZIN ON BIOCHARS PRODUCED FROM DIFFERENT BAMBOO SPECIES

ABSTRACT

Biochar is a solid carbonaceous compound, derived from the pyrolysis of several biomasses, with several benefits and applicability. Among them, pesticide adsorption has been highlighted due to factors such as low costs and easiness to produce biochar and to apply the adsorption technique. In addition, it comes out as an alternative to residues destination and socio-environmental contribution to immobilize pesticides, since studies have reported many adverse effects of pesticides on the environment as well as on human and animal health. Atrazine is widely used in several countries and has a great tendency to contaminate mainly waters, due to its characteristics of mobility and persistence. Thus, the first experiment on a laboratory scale was conducted with the purpose of studying the capacity of six different bamboo biochars, produced at different pyrolysis temperatures to adsorb atrazine using classical modeling. Biochars were produced from the following bamboo species: *Guadua sp.*, *Chusquea aff. gracilis*, *Merostachys skvortzovii* and *Apoclada simplex* at 350, 450 and 550 °C temperatures, for bamboo of the species *Guadua sp.* and at 500 °C for bamboos of the species *Chusquea aff. gracilis*, *Merostachys skvortzovii* and *Apoclada simplex*, totaling six biochars, named as BN350, BN450, BN550, BB500, BT500 and BF500. Physical-chemical, textural and morphological characterizations were carried out on the six biochars. Biochars showed a carbon percentage higher than 65%, specific surface area (SSA) ranging from 2.22 - 25.5 m² g⁻¹, pore diameter from 31.23 - 40.77 Å, and the lowest values of pore volume and micropore volume were observed for BN350. The analysis of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) of biochars has recorded the presence of functional groups related to structures on the surface of those materials. And, Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs showed some great porosity of biochars. Besides, kinetic and equilibrium isotherm experiments were carried out in batch systems, with triplicate analyses and one control. Kinetic data of atrazine adsorption were obtained at the initial solution concentration (4 mg L⁻¹), and kinetic equilibrium time was of 12 days. The equilibrium atrazine adsorption capacities were 1.4 (BN350), 2.0 (BN450), 1.5 (BN550), 1.5 (BB500), 1.5 (BT500) and 1.2 mg g⁻¹(BF500). The kinetic models of pseudo-first order and pseudo-second order were also evaluated, in which the pseudo-second order model adjusted most adequately to most of the data of the evaluated biochars. However, it is suggested as an ongoing study the evaluation of models that explain adsorptive mechanism of biochars bamboo-atrazine system. Equilibrium isotherm models of Langmuir and Freundlich were evaluated, in which, the BT500 data were better represented by the Langmuir model, while the Freundlich model adjusted more adequately to the BN550 data. However, it is recommended for other biochars to evaluate other models of isotherms and statistical parameters that may be more conclusive. In the second trial, the adsorption capacity of atrazine in the six bamboo biochars was evaluated using phenomenological modeling. Langmuir, BET (Brunauer-Emmett-Teller) and Freundlich equilibrium isotherm models were evaluated. The adsorption equilibrium data showed that Langmuir isotherm described adequately the investigated systems for the six biochars, providing evidence to the evidence presented in the first study. The kinetic mechanism was evaluated using three models of mass transfer, diffusion in film, adsorption on surface and intraparticle diffusion (method Homogeneous Surface Diffusion Model - HSDM). According to the description of adsorption kinetics, the intraparticle diffusion model adjusted itself well to the data of the six biochars, and provided values of intraparticle diffusion coefficient (D_{ef}) at 10⁻⁸ to 10⁻⁹ cm² min⁻¹ magnitude.

Keywords: intraparticle diffusion; isotherm models; kinetic models; Langmuir; pseudo second order.

1 INTRODUÇÃO GERAL

Pesticidas são produtos utilizados para melhorar a produtividade e o rendimento agrícola, atendendo assim à demanda por alimentos. Dentre os pesticidas, o herbicida atrazina possui grande notoriedade em virtude da sua elevada aplicação em escala mundial nas culturas de milho, sorgo e cana-de-açúcar. A utilização da atrazina faz com esta seja bastante prevalente no meio ambiente, gerando preocupações quanto aos impactos ambientais associados à sua aplicação inadequada. Logo, a técnica de adsorção proposta mostra-se relevante, já que possibilita a minimização dos efeitos causados pela atrazina.

Além da necessidade de minimizar os efeitos causados pela atrazina, sabe-se que as espécies de bambu são bastante abundantes e possuem elevada produtividade. Logo, o desafio é aliar processos capazes de mitigar ambos efeitos, os quais dão importante relevância à pesquisa em questão.

Vários são os adsorventes desenvolvidos para a remoção de contaminantes, todavia, muitas vezes apresentam custos elevados. Desta maneira, é desejável o desenvolvimento de um adsorvente de baixo custo e que seja eficiente na remoção de contaminantes, como é o caso do biocarvão, material que tem recebido cada vez mais a atenção dos meios científicos. Juntamente com a vantagem de ser um adsorvente eficiente na adsorção de atrazina, o biocarvão ainda apresenta muitos outros benefícios, tais como: sequestro de carbono da atmosfera, aplicação ambiental em solos de baixa qualidade, melhorando assim a produtividade, e redução da emissão de gases do efeito estufa, além de ser um importante aliado para a gestão ambiental.

As linhas de pesquisas que envolvem biocarvões como adsorventes de pesticidas ainda são recentes no Brasil, logo, o presente estudo contribui para o esclarecimento de diversas questões, estimula cada vez mais pesquisas acerca de características e benefícios do material e impulsiona futuros investimentos públicos e privados.

Os processos de adsorção da atrazina nos biocarvões estão baseados em mecanismos de equilíbrio e mecanismos cinéticos, em que, a literatura aborda mais frequentemente modelos de equilíbrio pautados em isotermas de Langmuir e Freundlich e menos usualmente em isotermas de BET (Brunauer, Emmett e Teller). Já para os mecanismos cinéticos os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem são utilizados com maior frequência, contudo algumas vezes não são capazes de explicar o processo adsorptivo. Logo é necessária a avaliação de modelos fenomenológicos de transferência de massa, como modelos de difusão no filme, adsorção na superfície e difusão intrapartícula.

Assim, os dois artigos apresentados têm por objetivo demonstrar a capacidade de biocarvões produzidos a partir de bambu em adsorver a atrazina, em que, no primeiro artigo, é utilizada uma abordagem mais clássica e usual de modelos equilíbrio e modelos cinéticos, e o segundo artigo aborda uma tendência de modelagem no que tange à avaliação de adsorção de atrazina em biocarvões, os modelos fenomenológicos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a capacidade de adsorção da atrazina em seis biocarvões provenientes de diferentes espécies de bambus, produzidos em diferentes temperaturas de pirólise.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar os seis biocarvões produzidos a partir de diferentes espécies de bambus e de distintas temperaturas quanto ao processo de adsorção da atrazina;
- Estudar a cinética da adsorção do herbicida atrazina, nos seis biocarvões;
- Determinar o tempo de equilíbrio cinético e o modelo de cinética da adsorção; e
- Determinar o modelo de equilíbrio que melhor se ajusta ao processo de adsorção do herbicida atrazina, nos biocarvões.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PESTICIDAS

3.1.1 Classificação dos pesticidas

Os pesticidas são considerados substâncias com propriedades letais que podem ser empregados para extinguir, controlar, mitigar um organismo-alvo, e interferir em seu processo reprodutivo (EPA, 2014). Utiliza-se também o termo agrotóxico para a mesma finalidade, já que os agrotóxicos incluem quaisquer compostos utilizados na agricultura, visando eliminar, controlar, destruir e impedir os efeitos adversos das pragas (BAIRD, 2002; SILVA e FAY, 2004; GALDOS-RIVEROS, 2012).

Os pesticidas são classificados em três grandes classes de acordo com o organismo-alvo: herbicidas (organismo-alvo: plantas), inseticidas (organismo-alvo: insetos) e fungicidas (organismo-alvo: fungos). Também são classificados de acordo com o modo de ação em: não sistêmicos e sistêmicos. Os não sistêmicos não penetram no tecido vegetal, já os sistêmicos penetram na cutícula da planta. E podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química em: organoclorados, organofosforados, triazinas, cloroacetamidas, piretróides e carbamatos (STRECK, 2003; SILVA e FAY, 2004; ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008).

As triazinas são um grupo de herbicidas, que englobam compostos como a atrazina, cianazina, propazina, ametrina e simazina. Estes herbicidas são utilizados no controle de plantas invasoras, pelo mecanismo de inibição fotossintético (CHRISTOFFOLETI, 2008).

Nos últimos anos, em relação à comercialização de pesticidas, a maior parcela de mercado foi atribuída aos herbicidas, que podem ser subdivididos em seletivos: aplicados para matar plantas invasoras sem prejudicar o cultivo; e não seletivos: quando, dependendo de seu modo de ação, podem ser aplicados nas folhagens ou no solo (SILVA e FAY, 2004; MAPA, 2019).

3.1.2 Cenário dos pesticidas no Brasil

No Brasil, em 2019, a quantidade de pesticidas registrados aumentou significativamente, isso se justifica, principalmente, devido às medidas desburocratizantes adotadas pelos órgãos reguladores, em que, foram aprovados 474 registros - maior número já registrado nos últimos 15 anos, saltando de 90 (2005) para 474 registros para comercialização e aplicação de outros pesticidas (MAPA, 2019).

De acordo com o último relatório de comercialização de pesticidas, em 2018, foram comercializadas 549.280 toneladas de pesticidas no Brasil. Quanto à comercialização por Unidades Federativas (UF), no ano de 2018, os primeiros colocados no ranking foram os seguintes estados: Mato Grosso que comercializaram aproximadamente 98.818 toneladas, São Paulo cuja comercialização totalizou 81.494 toneladas, Rio Grande do Sul totalizou

64.069 e Paraná com comercialização de 58.769 toneladas, cuja movimentação monetária foi de \$ 1.135.340.590,00 para o Estado (IBAMA, 2019).

Em relação às classes de pesticidas comercializados, destacam-se os herbicidas, seguidos dos fungicidas. Em 2018, foram comercializadas 338.838 toneladas de herbicidas, o que representa 61,69% e 73.315 toneladas de fungicidas. Deste montante, foram comercializadas 28.799 toneladas de atrazina no Brasil (4º ingrediente ativo mais vendido) e 2.242 toneladas no estado do Paraná (IBAMA, 2019).

3.1.3 Comportamento dos pesticidas, contaminações e impactos dos pesticidas

Os pesticidas são importantes para o sistema agrícola, já que constituem parte dos insumos básicos. Contudo, sua adequada utilização é primordial para que seja preservada a qualidade não apenas do produto final, mas também dos próprios recursos naturais finitos que sustentam a produção, especialmente solo e água (OLIVEIRA JR e REGITANO, 2009).

Durante várias décadas os pesticidas têm sido amplamente utilizados para prevenir, mitigar ou destruir pragas, contribuindo com o aumento da produtividade e melhoramento das culturas. Seu modo de ação proporciona uma vantagem competitiva para as culturas agrícolas e protege as culturas de doenças e pragas. Apesar do potencial de toxicidade, sua utilização é necessária para manter o rendimento da produção (OTIENO et al., 2013; DELCOUR et al., 2014).

A utilização de pesticidas na agricultura se intensificou após as grandes guerras mundiais. A expansão das práticas agrícolas intensivas tornou-se um fenômeno mundial necessário para atender à crescente demanda por alimentos. Inicialmente, estas substâncias eram utilizadas como armas químicas e, posteriormente, entraram no mercado da agricultura. A partir desse momento, inúmeras políticas foram implementadas em todo o Planeta para expandir e assegurar o mercado. Assim, a gestão de pesticidas tem levantado grande preocupação nos meios científicos, devido ao efeito potencialmente prejudicial sobre vários componentes naturais do ambiente (WELCH e GRAHAM, 1999; RASOUL et al., 2008; LONDRES, 2011).

Quando aplicados, os pesticidas podem ser absorvidos pelas plantas, volatilizados para a atmosfera, fotodegradados ou adsorvidos às partículas do solo (COLINA et al., 2005). Neste contexto, diferentes processos de caráter físico, químico ou biológico podem influenciar o comportamento dos pesticidas. Dentre os processos pode-se citar a sorção/dessorção, que é a capacidade das partículas do solo para reter as moléculas dos pesticidas (CHENG et al., 1990; ARIAS et al., 2005; OLIVEIRA JR e REGITANO, 2009); a degradação, responsável por quebrar as moléculas dos compostos; e o transporte, que transfere os pesticidas na água, ar e solo (CHENG et al., 1990; LÓPEZ-BLANCO et al., 2005), processos representados na Figura 1.

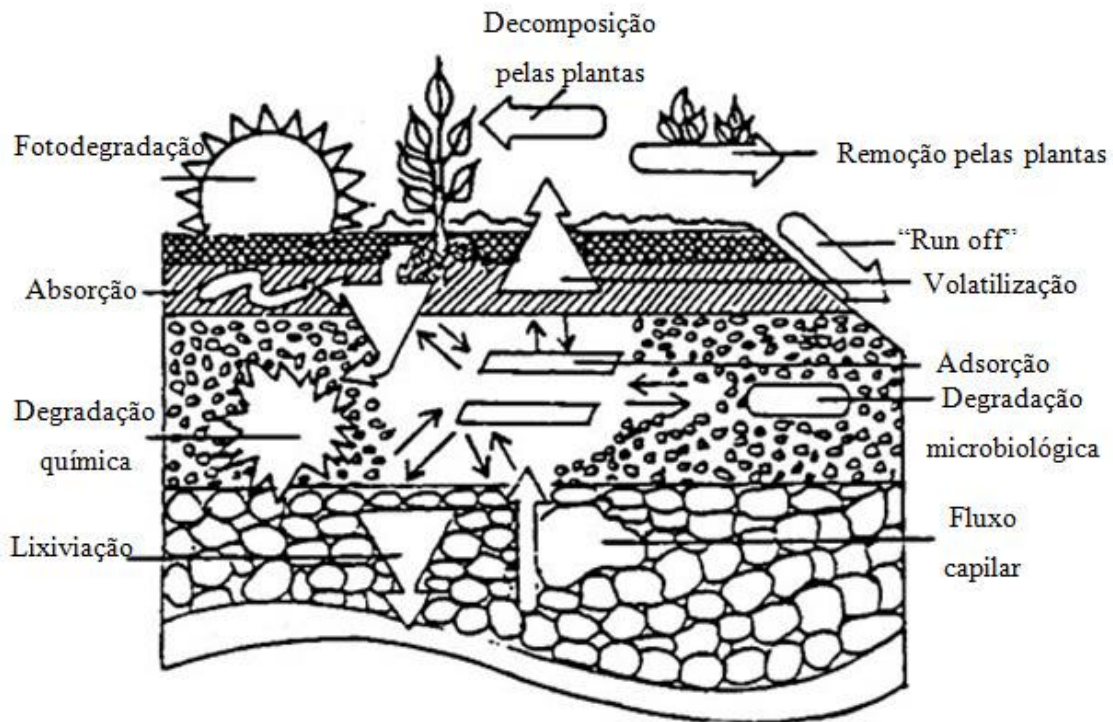


Figura 1 Dinâmica dos pesticidas pós-aplicação.
Fonte: Appleby e Dawson (1994).

Tais processos ocorrem simultaneamente e estão sujeitos a complexas interações. Dentre os principais fatores que influenciam esses processos há: as propriedades físico-químicas dos pesticidas (Tabela 1); os atributos físicos e químicos dos solos; as características climáticas e geológicas do local; e ainda as práticas de manejo do solo e dos pesticidas (CHENG et al., 1990; OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009).

Tabela 1 Propriedades físicas e químicas dos pesticidas que influenciam seu destino no ambiente

Coefficiente de partição ar-água ou constante da Lei de Henry (K_H)
Coefficiente de partição octanol-água (K_{ow})
Dissociação ácido/base (pK_a)
Coefficientes de partição no solo ou coeficientes de sorção (K_d , K_{oc})
Degradação no ambiente (meia vida, $t_{1/2}$)
Metabolismo em plantas e animais
Potencial de bioacumulação
Pressão de vapor (PV)
Solubilidade em água (S_w)

Os processos de retenção reduzem a biodisponibilidade dos pesticidas no solo, portanto, evita a movimentação na sua matriz. Logo, a retenção controla os processos de transformação química e biológica e o transporte de pesticidas para o ambiente aquático, tanto superficial (por escoamento superficial) quanto subterrâneo (por lixiviação) (OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009).

A quantidade de pesticidas armazenada na matriz do solo é influenciada pelos processos de transformação e transporte. Portanto, a retenção dos pesticidas pode causar consequências como: diminuição do material disponível para interagir com a biota; redução

da toxidez do composto; e imobilização do composto, reduzindo sua lixiviação e seu transporte no ambiente (GEVAO et al., 2000).

Se por atos voluntários ou involuntários, há a introdução de compostos diferentes na matriz do solo, ocorre o que se pode chamar de contaminação. Caso o solo seja impermeável, o contaminante fica retido na camada superficial, facilitando o contato com animais e plantas, coligando-se à cadeia alimentar. Já quando o solo é permeável, o contaminante movimentase verticalmente, espelha-se pela matriz e contamina os corpos d'água (ALBERGARIA, 2003).

Atualmente, a maioria dos pesticidas utilizados na agricultura são compostos sintéticos orgânicos, que podem ser transferidos para o solo quando não atingem o alvo pretendido, e isso pode ocorrer devido a derrames durante a aplicação (YADAV et al., 2015). A dissipação dos pesticidas no solo depende das características do solo, da natureza do composto químico e das condições climáticas ambientais (AGNIHOTRI et al., 1994).

Devido à mobilidade dos pesticidas, as águas subterrâneas tornam-se suscetíveis à contaminação. Existem vários fatores, tais como solubilidade dos pesticidas em água, fatores ambientais (solo, clima e estações do ano), e distância das fontes de água a partir da área de aplicação, que podem influenciar a propagação da contaminação (GUSTAFSON, 1993).

Laabs et al. (2007), pesquisando o destino de pesticidas em áreas úmidas tropicais do Brasil, concluíram que a atrazina, simazina, metolaclor e alaclor foram os pesticidas mais persistentes nos ecossistemas das águas e os pesticidas endosulfan, atrazina, simazina metolaclor foram os que exibiram os maiores tempos de meia-vida em ambientes com interação água-sedimento.

A contaminação advinda dos pesticidas, geralmente, é monitorada em compartimentos do ecossistema (água, ar e sedimentos) ou na biota. A primeira tem a vantagem de produzir uma medida imediata, isto é, geograficamente localizada, enquanto a segunda resume um grau variável do processo de biotransformação e bioacumulação. Assim, proporciona uma visão mais realista da distribuição do contaminante no ambiente (RISSATO et al., 2006).

3.1.4 Atrazina

Os herbicidas representam cerca de 60% do total dos pesticidas empregados na agricultura brasileira. As triazinas simétricas (s-triazinas) são largamente usadas como herbicidas, com destaque para atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamina-s-triazina), herbicida que possui ação seletiva na pré e pós-emergência; é amplamente utilizado para controle de plantas invasoras de folhas largas e gramíneas em culturas agrícolas como milho, sorgo e cana-de-açúcar (ABATE e MASINI, 2005; CORREIA e LANGENBACH, 2006; ÁVILA et al., 2009; MUDHOO e GARG, 2011). A atrazina apresenta em sua estrutura um anel aromático heterocíclico clorado e N-alquilado (UETA et al., 2001). Na Figura 2, apresenta-se a estrutura química da atrazina e na Tabela 2, estão as propriedades físico-químicas do herbicida.

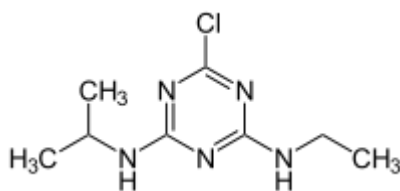


Figura 2 Estrutura química da atrazina.

Tabela 2 Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina

Peso molecular (g mol^{-1})	Ponto de fusão (°C)	Solubilidade em H $_2$ O a 25°C (mgL $^{-1}$)	Pressão de vapor a 25°C (mmHg)	Densidade a 20°C (gcm $^{-3}$)	Coefficiente de adsorção (Koc)	Coefficiente de partição octanol-água, (Kow)
215,69	171-174	34,67	2,88x10 $^{-7}$	1,19	Log Koc =2,24	Log Kow =2,61

Fonte: GRAMATICA e GUARDO, 2002.

Uma vez no ambiente a atrazina pode permanecer quimicamente intacta ou pode se degradar a metabólitos. Os quatro principais metabólitos da atrazina são: desetilatrizona (DEA), desisopropilatrizona (DIA), didealquilatrizona (DDA), desetilhidroxiatrizona (DEHA) e hidroxiatrizona (HÁ), cujas estruturas químicas são apresentadas na Figura 3 (MUDHOO e GARG, 2011).



Figura 3 Estrutura química dos principais metabólitos da atrazina.
Fonte: Adaptado de Solomon et al. (2008); Jiang e Adams (2006).

Prata et al. (2003) estudaram o deslocamento, sorção e dessorção de atrazina em Latossolo brasileiro e relataram que HYA é o metabólito mais importante da atrazina e mostra maior retenção nos solos. Os metabólitos DEA e HYA foram considerados os produtos de maior degradação no solo, embora este fator seja dependente da profundidade do solo e do período de incubação. O metabólito HYA foi apontado como o produto de degradação menos móvel da atrazina.

Modelos de regressão aplicados por Stackelberg et al. (2012) para estimar as concentrações de atrazina em águas subterrâneas dos Estados Unidos apontaram

contaminação pelo herbicida. Pessoa et al. (2003) identificaram áreas de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron. Os autores indicam que cerca de 5,6% da área de estudo apresenta elevada exposição ao risco de contaminação de água subterrânea para atrazina.

Pesquisadores como Claver et al. (2006) e Hildebrandt et al. (2008) estudaram a presença de pesticidas na qualidade das águas superficiais e subterrâneas da Espanha. Os estudos apontaram que o uso agrícola de pesticidas tem efeitos importantes na qualidade da água e conseqüentemente gera graves implicações ambientais. Além disso, compostos do grupo de triazinas foram detectados com maior frequência em ambos estudos. Os autores também concluíram que as águas subterrâneas continham maior concentração de pesticidas do que as águas superficiais.

3.2 BIOCARVÃO

3.2.1 Histórico e produção

Durante viagens pela Amazônia, pesquisadores observaram manchas profundas de solo escuro extremamente fértil, denominadas Terra Preta do Índio (TPI). A denominação surgiu devido à associação com antigas ocupações indígenas e suas atividades (MANGRICH et al., 2011). As manchas observadas eram ricas em carbono, contendo em média cinco vezes mais carbono por quilo de solo (REZENDE et al., 2011). A Terra Preta do Índio é composta, entre outros elementos, pelo carbono altamente estável, o qual confere a estes solos maior fertilidade agrônômica quando comparados aos solos tropicais, o que tem atraído interesses científicos (TEIXEIRA et al., 2010; ATKINSON et al., 2010; BARROW, 2012).

As TPIs possuem elevados teores de elementos químicos importantes para a nutrição das plantas como: carbono; cálcio; nitrogênio; fósforo; manganês e zinco (LAIRD et al., 2009; BARROW, 2012). Também possuem atividade biológica maior do que a dos solos próximos, além de elevada capacidade para reter carbono (ATKINSON et al., 2010; MANGRICH et al., 2011). De acordo com Mangrich et al. (2011), o carvão rico em carbono das TPIs originou-se a partir da queima de materiais orgânicos em condições especiais, ou seja, na presença de pouco oxigênio. A partir daí surgiu o conceito de biocarvão, uma tentativa de reproduzir o carvão de qualidade presente nas TPIs.

O biocarvão é um produto proveniente do processo de pirólise da matéria orgânica de diferentes biomassas, em condições de pouca ou nenhuma presença de oxigênio, e resulta em um produto rico em carbono, de granulação fina e porosa, similar em sua aparência ao carvão vegetal produzido pela queima natural (SOHI et al., 2009; STOCKMANN, 2011), representado na Figura 4. Contudo, os biocarvões diferenciam-se do carvão vegetal, com base na sua aplicação final, uma vez que o carvão vegetal é destinado à produção de energia e combustível e os biocarvões são voltados ao sequestro de carbono e à gestão ambiental (LEHMANN e JOSEPH, 2009).



Figura 4 Esquema de produção do biocarvão

A pirólise é uma técnica de decomposição térmica que ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio (ATKINSON et al., 2010; BARROW, 2012). O processo de pirólise decompõe compostos orgânicos presentes na biomassa e dá origem a três produtos, em três estados físicos, são eles: carvão (sólido), bio-óleo (líquido) e gases não condensáveis (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004; PATWARDHAN, 2010; CARRIER et al., 2012).

A pirólise pode ser categorizada em pirólise lenta e pirólise rápida, dependendo da velocidade de aquecimento e do tempo de residência. A pirólise lenta, também chamada de carbonização convencional, produz biocarvão por aquecimento a uma baixa taxa de aquecimento para um tempo de residência relativamente longo. Este método tem sido utilizado para gerar carvão durante séculos. Por outro lado, a pirólise rápida produz biocarvão a uma elevada taxa de aquecimento (acima de 200 K / min) em curto tempo de residência. As principais diferenças entre os dois métodos de pirólise são os rendimentos de biocarvão e bio-óleo: a pirólise rápida favorece alto rendimento de bio-óleo, enquanto a pirólise lenta favorece alto rendimento de biocarvão (SOHI et al., 2009; QUIAN et al., 2015).

Segundo Rezende et al. (2011), pode se considerar um biocarvão de boa qualidade aquele que apresenta estrutura interna inerte e estrutura periférica reativa, atuando como matéria orgânica natural do ambiente. Agronomicamente, algumas características são avaliadas para a determinação da qualidade do biocarvão, como: pH, teor de compostos voláteis, teor de cinzas, capacidade de retenção de água, densidade, volume de poros e área superficial específica.

3.2.2 Estrutura e propriedades dos biocarvões

O biocarvão é um material carbonoso que contém hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, além de uma variedade de outros grupos funcionais (SCHMIDT e NOACK, 2000). Os biocarvões são altamente porosos e possuem grande área superficial, o que pode fornecer refúgios para os microrganismos benéficos ao solo, tais como micorrizas e bactérias. Quanto

à estrutura molecular, apresentam elevado grau de estabilidade química e microbiana (ATKINSON et al., 2010).

As características da matéria-prima e as condições de pirólise influenciam significativamente as propriedades químicas e físicas do biocarvão gerado (SOHI et al., 2009, NOBREGA, 2011; SUN et al., 2014). Dessa forma, as propriedades dos biocarvões podem ser manipuladas a partir das modificações dos parâmetros de produção de pirólise e da seleção do tipo de biomassa (ZHAO et al., 2013).

As características dos biocarvões são influenciadas por variáveis de produção como matéria-prima, aumento da temperatura e tempo de retenção. Entre tais características, as propriedades da matéria-prima (físicas ou químicas) e o aumento da temperatura são considerados os principais fatores que influenciam as características do biocarvão (ENDERS et al., 2012).

Zhao et al. (2013), ao estudarem a heterogeneidade de propriedades do biocarvão em função das fontes de matéria-prima e as temperaturas de produção, concluíram que certas propriedades são predominantemente controladas pela temperatura de produção, por exemplo: o rendimento de biocarvão, pH, recalcitrância e materiais voláteis. Já propriedades como carbono fixo, capacidade de sequestro de carbono, concentrações de minerais e teor de cinzas são predominantemente controladas pela matéria-prima.

De acordo com Sohi et al. (2009), o teor de carbono de biocarvão está inversamente relacionado ao rendimento biocarvão e ambos os parâmetros estão relacionados ao aumento de temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura de pirólise menor a porcentagem de rendimento e conseqüentemente maior o teor de carbono do biocarvão.

Chen et al. (2014) pesquisaram a influência da temperatura de pirólise sobre as características e o desempenho de adsorção de metais pesados de biocarvão derivado do lodo de esgoto e concluíram que o aumento da temperatura reduziu o rendimento do biocarvão. Sun et al. (2014) avaliaram o efeito do tipo de matéria-prima, processo de produção e temperatura de pirólise em propriedades do biocarvão a partir de três tipos de biomassa (madeira; bagaço; e bambu) e três temperaturas (300; 450 e 500 °C). Concluíram que o aumento de temperatura de pirólise para a produção do biocarvão levou à diminuição do rendimento e aumentou o teor de carbono, corroborando com Chen et al. (2014).

Lian et al. (2014) avaliaram as propriedades físico-químicas do biocarvão produzido a partir de resíduo de erva medicinal em quatro temperaturas (250; 400; 600 e 800 °C). Os autores concluíram que o aumento da temperatura de pirólise aumentou a área superficial e pH do biocarvão, enquanto houve decréscimo da porcentagem de rendimento.

A qualidade dos biocarvões pode ser altamente variável e desempenho desses depende fortemente de suas propriedades intrínsecas (ATKINSON et al, 2010; LEHMANN et al, 2011). Dessa maneira, o conhecimento detalhado das propriedades do biocarvão é

fundamental para maximizar os benefícios e minimizar possíveis efeitos indesejados de sua utilização (MORALES et al., 2015).

3.2.3 Benefícios dos biocarvões e sua aplicação

O biocarvão, enquanto uma forma estável de carvão e com estrutura recalcitrante, apresenta potencial para sequestrar o carbono orgânico do solo (ATKINSON et al., 2010). Skjemstad et al. (1996) e Lehmann e Sohi (2008) identificaram o biocarvão como uma das principais fontes de armazenamento de carbono no solo a longo prazo, devido à capacidade de resistir à decomposição microbiana. Downie et al. (2009) afirmam que o biocarvão tem elevado teor de carbono estável, normalmente 50-85%, que resiste à decomposição e mantém-se no solo por longos períodos de tempo.

Vários são os benefícios da aplicação do biocarvão no solo, tais como: melhoramento das qualidades físicas do solo, o qual proporciona o aumento do rendimento das culturas; armazenamento de carbono em longo prazo (GLASER et al., 2002; STEINBEISS et al., 2009; JOSEPH et al., 2010; SOHI et al., 2010; ENNIS et al., 2011; KARHU et al., 2011); o restabelecimento da fertilidade do solo (ATKINSON et al., 2010; LAIRD et al., 2010; LEHMANN et al., 2011; ENDERS et al., 2012); o aumento da produtividade das culturas por unidade de fertilizante aplicada - a eficácia do fertilizante; a redução de efeitos como escoamento, erosão e perdas gasosas (GLASER et al., 2002); a redução de gases do efeito estufa (SPOKAS e REICOSKY, 2009; WOOLF, et al. 2010; LAIRD et al., 2010); e o aumento da retenção de contaminantes (CAO e HARRIS, 2010), portanto, sobressai-se como um importante aliado à gestão ambiental.

A aplicação de biocarvão no solo pode aumentar a capacidade de troca catiônica (CTC). O aumento da CTC é proporcionado pela estrutura aromática recalcitrante do seu arranjo molecular que pode se ligar com grupos carboxílicos presentes no solo (MADARI et al., 2009; LINHARES et al., 2012). Outra vantagem apresentada é a estabilidade química de tal produto (MADARI et al., 2009).

A incorporação do biocarvão nos solos pode influenciar estrutura, textura, porosidade, distribuição de tamanho de partículas e densidade do biocarvão, bem como pode alterar o teor de oxigênio, a capacidade de armazenamento de água e o estado nutricional do solo na zona de enraizamento das plantas (AMONETTE e JOSEPH, 2009).

Os biocarvões são capazes de aliar a produção de energia e de alimentos com o aumento da fertilidade do solo e o sequestro de carbono. Deste modo, eles têm potencial para resolver questões como: degradação dos solos, escassez de alimentos e fertilizantes, competição por biomassa e emissões de gases do efeito estufa (MANGRICH et al., 2011).

A adição de biocarvões como corretores de solo resulta na mitigação das emissões de gases de efeito estufa (LAIRD et al., 2009; LAIRD et al., 2010; MAJOR et al., 2010), pelo sequestro de carbono no solo, e indiretamente, por meio da melhoria da fertilidade do solo. A

melhoria do quadro de fertilidade do solo estimula o crescimento da planta, que leva a um consumo adicional de CO₂. Tal melhoria ainda reduz a necessidade de aplicação de fertilizantes, assim, há a diminuição das emissões de carbono durante a produção, o transporte e a aplicação dos fertilizantes (QUIAN et al., 2015).

Estudos realizados por Zhang et al. (2010); Zhang et al. 2012; Cayuela et al. (2013); Li et al. (2015); Quian et al. (2015) demonstram que a adição de biocarvão vem reduzindo significativamente os gases N₂O (óxido nitroso) e CH₄ (metano), ambos considerados os principais causadores do efeito estufa que resultam no aquecimento global.

Zhang et al. (2010) e Zhang et al. (2012) estudaram o efeito da alteração biocarvão no rendimento e emissões de metano e de óxido nitroso em uma plantação de arroz e o efeito da alteração biocarvão no rendimento das emissões de gases do efeito estufa em solo argiloso e relataram que as adições de biocarvão diminuíram significativamente as emissões de N₂O em ambos os estudos.

Lai et al. (2013) avaliaram os efeitos da aplicação de biocarvão produzido a partir de lascas de madeira sobre as emissões dos gases de efeito estufa a partir dos solos cultivados com arroz e beterraba e também observaram que a aplicação do biocarvão reduz N₂O e CO₂ e contribui para mitigar o aquecimento global.

Os biocarvões também possuem afinidade de adsorção de contaminantes orgânicos no solo, logo influencia seu destino ambiental, especialmente sua biodisponibilidade (KOOKANA et al., 2011). Ademais, pesquisas que utilizaram colunas de solos homogeneizadas constataram que o biocarvão pode reduzir a lixiviação de alguns pesticidas (XU et al., 2012; TATARKOVÁ et al, 2013).

Jones et al. (2011) concluíram que biocarvões provenientes da madeira têm o potencial de afetar significativamente o comportamento de pesticidas no solo, bem como alterar sua solubilidade, disponibilidade, transporte e distribuição espacial. Deste modo, o uso de biocarvão pode diminuir o potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, além de minimizar a exposição humana através de transferência pela cadeia alimentar.

Outro benefício apontado pela utilização de biocarvões é a contribuição para a melhoria da qualidade da água, pois a retenção de nutrientes e agrotóxicos retarda a lixiviação, que é uma das causas da poluição das águas subterrâneas (GAUNT e LEHMANN, 2008).

Yang et al. (2006) estudaram a biodisponibilidade do herbicida diuron em solos contendo biocarvões derivados de palha de trigo e apontam que os biocarvões foram altamente eficazes na adsorção do herbicida diuron, conseqüentemente, ocorreu redução de biodisponibilidade do herbicida no solo. Zhang et al. (2006) avaliaram a capacidade de biocarvões em diferentes concentrações e diferentes pHs para influenciar na adsorção do composto benzonitrilo e concluíram que em solos com adição de biocarvão houve adsorção

efetiva do benzonitrilo. Em relação ao pH, os autores relatam que o pH teve pouco efeito sobre a degradação do benzonitrilo.

Cao et al. (2009) afirmam que o biocarvão produzido a partir de resíduos de culturas agrícolas foi eficaz na adsorção de contaminantes orgânicos. As pesquisas apresentaram respostas positivas quanto à capacidade de adsorção do metal pesado chumbo (Pb) e do contaminante orgânico atrazina. Zheng et al. (2010) relataram que o biocarvão produzido a partir de resíduos verdes a 450 °C apresentou elevada capacidade de adsorção de atrazina e simazina, e foi eficaz para a remoção destes pesticidas a partir da solução aquosa.

A estrutura porosa do biocarvão, seus anéis aromáticos da superfície e a presença de oxigênio dos grupos funcionais desempenham papel crucial no aprisionamento dos contaminantes. Estas propriedades proporcionam uma excelente oportunidade para adsorver os íons dos metais pesados (SCÍBAN et al., 2007; KOOKANA et al., 2011; LI et al., 2010).

Segundo Liu e Zhang (2009), a utilização da biomassa bruta como adsorvente tem associado risco de vazamento de material orgânico e afeta a imobilização dos metais. De acordo com Abdel-Fattah et al. (2015), a utilização do biocarvão é útil para evitar tais riscos, pois, além de ser livre de substâncias tóxicas, o material carbonáceo é também permeável à água. Logo, estudos têm demonstrado que os biocarvões possuem elevado potencial para a adsorção dos metais pesados (AMUDA et al., 2007).

Embora a utilização de carvão ativado seja conhecida e positiva quanto à adsorção de contaminantes, o elevado custo do processo de ativação limita seu uso (AMARASINGHE e WILLIAMS, 2007). Dessa maneira, um maior interesse tem sido manifestado para o desenvolvimento de uma alternativa que substitua o carvão ativado de forma eficaz e a baixo custo. Sendo assim, o biocarvão tem se mostrado uma alternativa viável, já que vem apresentando resultados positivos na remoção de metais pesados e contaminantes orgânicos (KURNIAWAN et al., 2006).

Mangrich et al. (2011) afirmam que no Brasil os resultados dos estudos com biocarvão são promissores e asseguram que a presença do biocarvão no solo, em doses adequadas, resulta em inúmeros benefícios. Logo, para que a produção de biocarvão seja sustentável e sua aplicação no solo seja segura, a Iniciativa Internacional Biochar (IBI) estabeleceu padrões que incluem a definição padronizada de produtos e orientações de ensaio para biocarvão a fim de identificar certas qualidades e características dos biocarvões, e relatar para os pesquisadores as necessidades de investigação (IBI, 2013).

3.2.4 Fatores que influenciam a eficiência da adsorção de contaminantes

A eficiência de adsorção do biocarvão tende a ser influenciada pelas propriedades do biocarvão como: biomassa inicial e temperatura de produção, pH, concentração do adsorvente (TAN et al., 2015). A capacidade de adsorção do biocarvão é significativamente influenciada pelas composições naturais da matéria-prima. A capacidade de adsorção varia

de acordo com diferentes biomassas de produção e seus componentes minerais (CAO et al, 2009; Xu et al., 2013 a;b). Sun et al. (2014) concluíram que dada a mesma condição de pirólise, a capacidade de adsorção dos biocarvões para contaminantes variava dependendo dos tipos de biomassa.

Xu et al. (2011) investigaram a adsorção do corante violeta de metila pelos biocarvões produzidos a partir de palha de canola, palha de amendoim, palha de soja e palha de arroz. Constataram que a capacidade de adsorção para o corante variou de acordo com a biomassa inicial dos biocarvões. Xu et al. (2013a) compararam biocarvões produzidos a partir de palha arroz e esterco em relação à remoção de metais pesados e relataram que o biocarvão de esterco foi mais eficaz se comparado ao produzido a partir de casca de arroz na remoção de Pb, Cu, Zn, Cd.

Liu e Zhang (2009); Chen et al. (2011); Zhang et al. (2013a) afirmam que a capacidade de adsorção dos biocarvões é maior quando são produzidos a maior temperatura de pirólise. Chen et al. (2012) pesquisaram a cinética de adsorção do naftaleno com diferentes biocarvões preparados a partir de madeira de pinho a temperaturas variáveis (100-700 °C), para assim, ser avaliado o efeito do grau de carbonização dos biocarvões. Os autores afirmam que o aumento da temperatura pirolítica tem um papel ativo na adsorção de contaminantes. Neste estudo, comprovou-se que as matérias orgânicas da biomassa foram completamente carbonizadas, a área superficial foi aumentada, mais nanoporos foram desenvolvidos e o resultado final foi a melhora da taxa de adsorção.

Ahmad et al. (2013) apontam que a temperatura de pirólise de biomassa afeta a taxa de adsorção do composto pelo biocarvão. No estudo em questão, a presença de matéria mais carbonizada nos biocarvões, produzida em altas temperaturas de pirólise, causou maior adsorção de tricloroetileno. Kim et al. (2013) avaliaram a remoção de cádmio em solução aquosa por biocarvões a diferentes temperaturas de pirólise e relataram que a temperatura de pirólise influenciou significativamente a estrutura e as propriedades morfológicas dos biocarvões. As pesquisas apontaram que a área superficial aumentou quando as temperaturas eram superiores a 500 °C, resultando no aumento da capacidade de adsorção de Cd²⁺ com o aumento da temperatura pirolítica.

Quanto ao pH da solução, este é um dos parâmetros mais importantes na otimização do processo de adsorção. A influência do pH sobre a adsorção é dependente do tipo de biocarvão e do contaminante alvo, pois ele afeta tanto a carga de superfície do adsorvente, quanto o grau de ionização do adsorbato (LI et al., 2013; ZHANG et al., 2013d).

Segundo Abdel-Fattah et al. (2015), as superfícies dos biocarvões são constituídas por grupos funcionais oxigenados tais como grupos carboxílicos (-COOH) e hidroxílicos (-OH). Com o aumento do pH o comportamento de tais grupos sofre modificação: quando o pH é baixo, os grupos funcionais estão protonados e apresentam carga positiva. Para pH < pH PZC (ponto de carga zero), a superfície do biocarvão fica carregada positivamente, o que favorece

a adsorção de ânions; já quando $\text{pH} > \text{pH PZC}$, a superfície do biocarvão fica carregada negativamente e favorece a captura de cátions pela superfície do biocarvão.

A presença de um grande número de H_3O^+ na solução aquosa pode competir com os cátions pelos sítios de adsorção disponíveis no biocarvão. Assim, ocorre a repulsão eletrostática entre os contaminantes catiônicos e o biocarvão, cuja superfície está carregada positivamente. Logo, observou-se a menor adsorção em pH baixo. O aumento do valor de pH diminui a competição entre os íons metálicos e os prótons; assim, mais sítios de ligação são liberados devido à desprotonação dos grupos funcionais (LU et al., 2012). Chen et al. (2011); Tong et al. (2011); Lu et al. (2012) relataram que a capacidade de adsorção dos biocarvões aumenta com a elevação do pH.

De acordo com Tan et al. (2015) a concentração do adsorvente tem influência significativa sobre a eficiência de adsorção. Chen et al. (2011) investigaram a capacidade de dois diferentes biocarvões derivados de madeira e palha de milho em adsorver o Cu (II) e Zn (II) a partir de solução aquosa e relataram que o aumento da concentração de biocarvão fez com que houvesse diminuição na eficiência de adsorção dos metais, embora a remoção total tenha se elevado, devido ao aumento da quantidade total de locais ativos.

Entretanto, pesquisas realizadas por Sun et al. (2013) ao avaliarem biocarvões preparados a partir de resíduos de digestão anaeróbica para adsorção do corante azul de metileno apontaram que a eficiência de remoção de corante azul de metileno aumentou de 51,9% para 96,4%, com o aumento das doses de biocarvão e variação de 2 a 8 g L⁻¹, o que pode ser atribuído ao aumento da superfície de adsorção disponível e à disponibilidade de mais sítios de adsorção.

3.2.5 Mecanismos de adsorção de contaminantes orgânicos

O mecanismo de adsorção pode depender de várias propriedades do biocarvão incluindo os grupos funcionais de superfície, a área superficial específica, a estrutura porosa e os componentes minerais (HAN et al., 2013; TAN et al., 2015). Normalmente interação eletrostática, efeito hidrofóbico, ligações de hidrogênio e preenchimento de poros são os principais mecanismos para a adsorção de contaminantes orgânicos em biocarvões (TAN et al., 2015).

Qiu et al. (2009) pesquisaram o mecanismo de adsorção de corantes em biocarvão produzido a partir de palha e concluíram que a elevada área superficial e a estrutura microporosa dos biocarvões os tornaram adsorventes eficazes tanto para corantes aniônicos, quanto para corantes catiônicos. As interações π - π entre as moléculas de corante e a superfície de carbono, juntamente com a atração/repulsão eletrostática e as ligações de hidrogênio, foram apontadas como os mecanismos de adsorção.

Zhang et al. (2013b) avaliaram a adsorção e a hidrólise catalítica de carbaril e atrazina por biocarvões derivados de dejetos suínos e apontaram que a adsorção de carbaril e atrazina

poderia ser explicada por vários processos, incluindo efeito hidrofóbico, preenchimento de poro e interação π - π . Zhu et al. (2014) revelam que as elevadas áreas superficiais e volumes de poro de material carbonáceo proporcionam a adsorção dos contaminantes orgânicos, devido ao efeito de ocupação dos poros.

Suo et al. (2019) investigaram a adsorção da atrazina em biocarvões de palha de milho e apontaram que os mecanismos responsáveis pela adsorção da atrazina nos biocarvões foram: forças de Van der Waals, ligação de hidrogênio, interações eletrostáticas e preenchimento de poros.

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico caracterizado pelo processo de transferência do adsorbato (líquido ou gasoso) para a superfície do adsorvente (fase sólida). Resumidamente, as moléculas presentes na fase líquida ou gasosa são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Os experimentos clássicos do início do século XX de cientistas como Brunauer, Emmett e Teller, McBain e Bakr, Langmuir e Barrer desvendaram a maneira pela qual os sólidos removem contaminantes de gases e líquidos. Como resultado desses importantes estudos, surgiram teorias quantitativas, que demonstraram que os efeitos observados foram melhor alcançados com sólidos porosos e que a adsorção é o resultado de forças interativas de atração física entre a superfície de sólidos porosos e moléculas a serem adsorvidas. Assim, a adsorção é o acúmulo de concentração em uma superfície, em oposição à absorção, que é o acúmulo de concentração no interior de um sólido ou líquido (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

O processo de adsorção pode ser tanto físico quanto químico, contudo, algumas vezes os dois fenômenos podem ocorrer simultaneamente (CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978). A adsorção química, também conhecida com quimissorção, ocorre por meio de interações químicas entre o fluido adsorvido e o adsorvente, caracterizada pela transferência de elétrons, rompimento e formações de ligações. Se uma molécula quimicamente adsorvida sofre reação ou dissociação, ela perde sua identidade e não pode ser recuperada por dessorção. Além disso, moléculas quimissorvidas são ligadas a partes reativas da superfície e a adsorção é necessariamente confinada a uma monocamada. Já a adsorção física (fisissorção) ocorre quando as forças intermoleculares entre superfície do sólido e as moléculas do fluido são maiores que a força entre as próprias moléculas do fluido, agindo apenas as forças de Van der Waals. Uma molécula fisiosorvida mantém sua identidade e na dessorção retorna à fase fluida em sua forma original, além disso, na fisissorção, multicamadas podem se formar (MEZZARI, 2002; ATKINS e PAULA, 2008).

Houve uma grande expansão nas aplicações dos processos de adsorção em muitas áreas com a crescente disponibilidade de diferentes tipos de adsorventes e os interesses mais recentes em biotecnologias e tecnologias sustentáveis. Tal fato despertou interesses científicos, uma vez que a adsorção tem sido utilizada em processos de remoção de pesticidas; secagem ou desengorduramento de produtos petrolíferos; remoção de substâncias orgânicas dissolvidas no abastecimento de água; remoção de odores; sabores e cores dos suprimentos de água; tratamento de águas; recuperação e concentração de proteínas, produtos farmacêuticos e bio-compostos de suspensões diluídas; remoção de agentes tóxicos e odor; separação de ar; captura de CO₂, entre outras utilizações (TIEN, 2019).

A adsorção é resultado do contato das soluções a serem tratadas com os adsorventes selecionados, no qual o contato fluido/sólido pode ser conduzido por adsorção em tanques de fluxo contínuo; adsorção em leito fixo; adsorção em leito móvel e adsorção em reatores/recipientes agitados. A adsorção em reatores agitados representa a maneira mais simples de contato fluido/adsorvente e os dados dos testes de adsorção geralmente são utilizados na caracterização de novos adsorventes. A adsorção em reatores agitados consiste em adicionar um volume de solução com a concentração conhecida de soluto a uma quantidade fixa de adsorvente em um vaso fechado, sob agitação. A agitação é fornecida a fim de garantir que as partículas adsorventes sejam totalmente suspensas e a concentração de adsorbato seja mantida uniforme em toda a solução. Os dados coletados são a evolução temporal da concentração de soluto da solução (TIEN, 2019).

3.3.1 Equilíbrio de adsorção e modelos matemáticos

No momento em que o adsorvente entra em contato com um volume de um líquido contendo o adsorbato, a adsorção ocorre até que se atinja o equilíbrio. Para obtenção da isoterma de adsorção adiciona-se um volume (V) fixo de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_i) variadas e conhecidas a uma massa de adsorvente. Coloca-se o sistema em agitação à temperatura constante até a saturação do adsorvente (equilíbrio). Uma vez que o equilíbrio de adsorção é alcançado, inferem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_{eq}) e a capacidade de adsorção do adsorvente (Q_{ad}). Para a determinação da concentração final no equilíbrio (C_{eq}), avalia-se o sobrenadante das amostras por técnicas analíticas e, para a determinação da capacidade de adsorção aplica-se a Equação 1 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$Q_{ad} = \frac{(C_i - C_{eq})V}{m} \quad \text{Eq. (1)}$$

Em que, Q_{ad} : capacidade de adsorção; C_i : concentração inicial do adsorvato, C_{eq} : concentração do adsorvato no equilíbrio; V : volume da solução e m : massa do adsorvente.

Diante dos resultados, os dados são plotados graficamente - Q_{ad} (eixo da ordenada) versus C_{eq} (eixo da abcissa), originando as isotermas de equilíbrio de adsorção, que podem apresentar diferentes perfis gráficos de acordo com sua forma (NASCIMENTO et al., 2014), como apresentados nas Figuras 5 e 6.

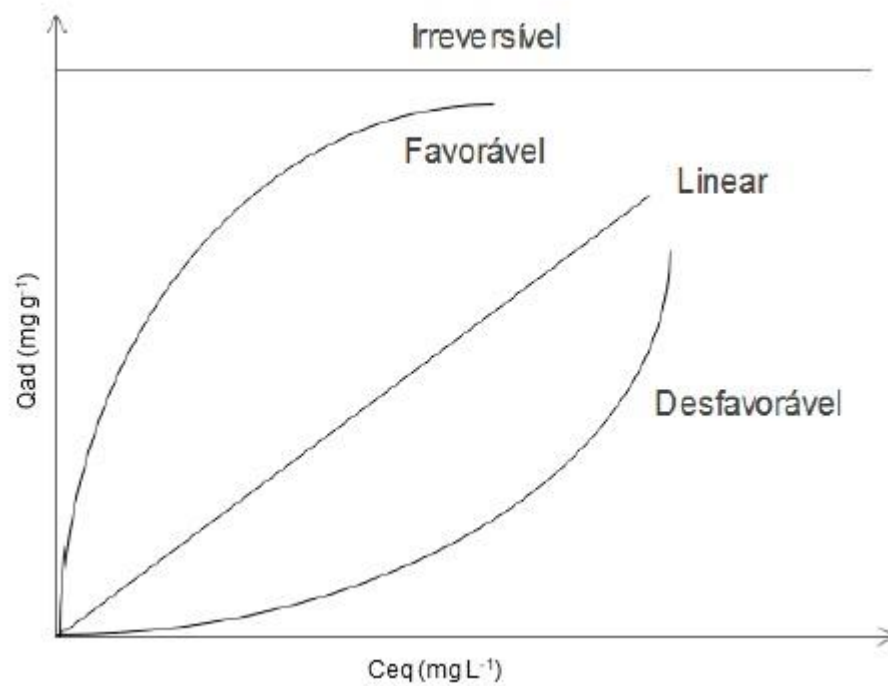


Figura 5 Perfis gráficos de isotermas de equilíbrio de adsorção.
Fonte: Adaptado de McCabe et al. (2001).

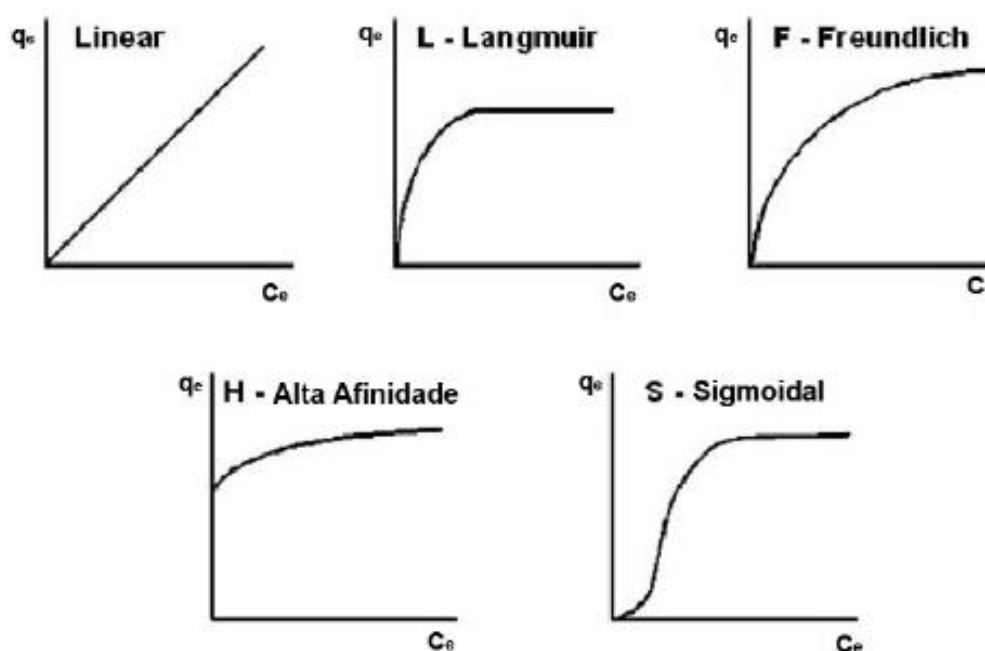


Figura 6 Perfis de isotermas de adsorção mais comuns para materiais carbonáceos.
Fonte: Adaptado de Moreno-Castilla (2004).

No processo de adsorção de carvões, as isotermas lineares são menos comuns, uma vez que estas são mais usuais à adsorvente com superfícies homogêneas. Porém, os perfis tipo Langmuir e Freundlich são mais frequentes, ressaltando-se que o tipo F é característico de superfícies heterogêneas, e mais comumente observado (MORENO-CASTILLA, 2004).

Os modelos de isotermas podem ser representados por equações que relacionam a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato. Vários modelos de isotermas têm sido empregados para analisar os dados experimentais e descrever o equilíbrio de adsorção em biocarvões. Langmuir e Freundlich são os modelos mais usualmente utilizados para avaliar a adsorção em biocarvões (TAN, et al. 2015). Entretanto, apesar de menos usuais, outros modelos também têm sido empregados, tais como os de Brunauer, Emmett e Teller (BET), Redlich-Peterson, Sips, Temkim, Jovanovich, Dubinin-Radushkevich, Toth, entre outros.

Liu e Zhang (2009); Zheng et al. (2010); Dong et al. (2011); Kumar et al. (2011); Tong et al. (2011); Chen et al. (2011); Mahmoud et al. (2012); Ahmad et al. (2012); Lu et al. (2012); Sun et al. (2013); Qian e Chen (2013); Zhang et al. (2013c; d); Li et al. (2013); Kim et al. (2013); Cabrera et al. (2014); Zhang et al. (2015); White Jr et al. (2015); Mubarik et al. (2016); Sun et al. (2016) utilizaram isotermas de Langmuir e/ou isotermas Freundlich para avaliar a adsorção de contaminantes em biocarvões produzidos a partir de diversas biomassas e obtiveram isotermas favoráveis em suas pesquisas.

O modelo de isoterma de Langmuir é considerado o mais simples dentre os vários propostos. A isoterma de Langmuir é caracterizada por uma aproximação a uma quantidade

limite de adsorção, e que se julga corresponder à formação de uma monocamada. As considerações feitas pelo modelo de Langmuir são: 1) As moléculas são adsorvidas em número fixo e bem definido de sítios; 2) Cada sítio pode possuir apenas uma molécula; 3) Todos os sítios são energeticamente equivalentes; 4) Não há interação entre uma molécula adsorvida e suas vizinhas (RUTHVEN, 1994; MEZZARI, 2002).

A Equação 2 representa a equação do modelo de isoterma de Langmuir:

$$Q_{ad} = \frac{K_L \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad \text{Eq. (2)}$$

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

O modelo de BET (Brunauer, Emmett e Teller) advém dos fundamentos do modelo de isoterma de Langmuir e traz algumas hipóteses simplificadoras, visando avaliar a adsorção em uma ou mais camadas na superfície (multicamadas). Para isso, o modelo considera que a adsorção física não está limitada à formação de monocamada (BRUNAUER; EMMETT e TELLER, 1938). E pode ser representado pela Equação 3.

$$Q_{ad} = \frac{q_{max} K_S C_e}{(1 - K_L C_{eq})(1 + (K_S - K_L) C_{eq})} \quad \text{Eq. (3)}$$

Em que, C_{eq} : é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}); q_{max} : capacidade máxima de adsorção do adsorvato na formação da monocamada (mg g^{-1}); K_S : constante de equilíbrio de adsorção em monocamada (L mg^{-1}); K_L : constante de equilíbrio de adsorção multicamada (L mg^{-1}).

Freundlich é um modelo empírico que relaciona a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Tal modelo pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas (FREUNDLICH, 1926; CIOLA, 1981; MCKAY, 1996). A Equação 4 representa a isoterma de Freundlich.

$$Q_{ad} = K_f \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. (4)}$$

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

3.3.2 Cinética de adsorção e modelos matemáticos

Os ensaios cinéticos são de suma importância na compreensão do processo de adsorção, uma vez que estes ensaios fornecem informações como: velocidade das reações, fatores que influenciam na reação e controle da eficiência do processo (DOTTO e PINTO 2011). A cinética de adsorção exibe uma forte relação com as características físicas e / ou químicas do biocarvão e seus resultados sugestionam o mecanismo de adsorção, que pode envolver transporte de massa e processos de reação química (KOLODYŃSKA et al., 2012; BOUTSIKA et al., 2014)

A cinética de adsorção é um processo dependente da taxa (velocidade) de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa das moléculas presentes em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente. Em que são observadas quatro principais etapas: 1) transporte do adsorvato para o interior da solução; 2) transporte do adsorvato por difusão pelo filme líquido que circunda as partículas do adsorvente (difusão externa); 3) difusão do adsorvato ao longo dos poros (difusão intrapartícula); e 4) adsorção do adsorvato em sítios disponíveis do adsorvente (WEBER e SMITH, 1986), representadas pela Figura 7.

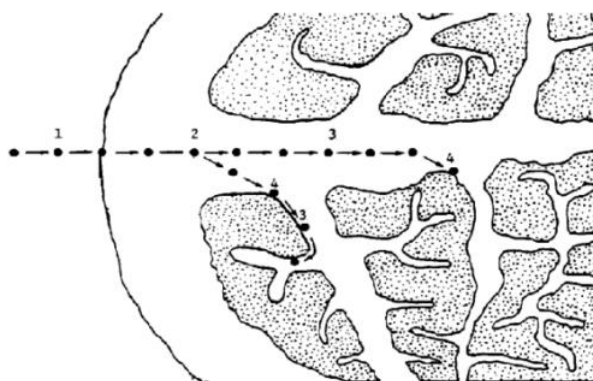


Figura 7 Representação das etapas de adsorção.
Fonte: Adaptado de Weber e Smith (1986).

Vários modelos matemáticos podem ser utilizados para ajustar os dados de forma a descrever as cinéticas de adsorção, e podem ser divididos em modelos empíricos e fenomenológicos. Os modelos empíricos geralmente são obtidos a partir de simples correlações matemáticas dos dados experimentais e análise estatística. Na maioria das vezes, tais modelos são mais simples e de fácil aplicação, o que lhes conferem uma utilização mais difundida e usual, todavia, geralmente não possuem significado físico (SINGH e KULSHRESTHA, 1987; BOTELHO et al., 2010).

Dentre os modelos empíricos mais comumente utilizados estão os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. De acordo com Tan et al. (2015), a maioria dos estudos envolvendo adsorção em biocarvões utilizaram modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O modelo de pseudo-primeira ordem origina-se da equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898) e baseia-se na capacidade da adsorção da fase sólida, que é representada pela Equação 5.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq. (5)}$$

A Equação 5 é integralizada, além de aplicar as condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$ e obtém-se a Equação 6 (forma linearizada).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad \text{Eq. (6)}$$

Em que, q_e : representa as quantidades de adsorbato adsorvidos em (mg g^{-1}) no equilíbrio; q_t : representa as quantidades de adsorbato adsorvidos em (mg g^{-1}) no tempo t ; K_1 : representa a constante de velocidade de adsorção e pode ser determinada pela inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t .

O modelo da cinética de pseudo-segunda ordem pode ser expresso segundo a Equação 7 (HO e MCKAY, 1999) e baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. (7)}$$

A Equação 7 é integralizada e obtém-se a Equação 8 (forma linearizada).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. (8)}$$

Em que, q_e : representa as quantidades de adsorbato adsorvidos em (mg g^{-1}) no equilíbrio; q_t : representa as quantidades de adsorbato adsorvidos em (mg g^{-1}) no tempo t ; K_2 : representa a constante de velocidade de adsorção. Os valores de q_e e K_2 podem ser obtidos por meio do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t .

Os modelos fenomenológicos são baseados em dados experimentais e podem ser usados como ferramentas para projetos e otimização de processos em escala industrial (SILVA et al., 2002), uma vez que avaliam o balanço de massa nas fases sólida e líquida, diferentemente dos modelos empíricos que avaliam o balanço de massa apenas na fase sólida. Dentre os modelos fenomenológicos, ressaltam-se os modelos de difusão no filme, adsorção na superfície e difusão intrapartícula.

O modelo de difusão no filme caracteriza-se pela transferência de massa entre a solução e o filme líquido adjacente à superfície do material adsorvente. Assumindo algumas suposições: 1) Homogeneidade, ou seja, as partículas do material adsorvente são

consideradas esféricas, 2) O soluto está distribuído homoganeamente na solução; 3) Insignificância do processo de difusão intrapartícula uma vez que a adsorção ocorre na superfície da partícula; 4) Rápido equilíbrio; 5) Volume da solução constante; 6) Processo de adsorção isotérmico (PURANIK et al., 1999; PONNUSAMI; RAJAN; SRIVASTAVA, 2010).

O modelo de difusão no filme é regido pela Equação 9 e considera que taxa de transferência de massa no filme líquido externo está associada ao filme ao redor da partícula.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{K_F}{\rho_s} (C - C_{eq}) \quad \text{Eq. (9)}$$

Em que, K_F : representa o coeficiente de transferência de massa no filme externo (min^{-1}); ρ_s : representa a densidade real do adsorvente (g L^{-1}); C : concentração de adsorbato na fase líquida (mg L^{-1}); C_{eq} : representa a concentração do adsorbato na fase sólida no equilíbrio (mg L^{-1}).

O modelo de adsorção na superfície na superfície é baseado na adsorção-dessorção do modelo de Langmuir e pode ser descrito pela Equação 10 (THOMAS, 1944).

$$\frac{dq}{dt} = K_a C(q_{\max} - q) - K_d q \quad \text{Eq. (10)}$$

Em que, K_a : constante cinética de adsorção ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); K_d : constante cinética de dessorção (min^{-1}).

Considera-se a expressão $\frac{dq}{dt} = 0$ quando o sistema encontra-se em equilíbrio, e, neste caso, a equação pode ser reescrita como Equação 11 (equação de Langmuir).

$$Q_{ad} = \frac{K_L \cdot q_{\max} \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad \text{Eq. (11)}$$

Em que, K_L representa a razão entre a constante de dessorção e adsorção.

O modelo cinético de difusão intrapartícula deriva da Lei de Fick e considera a difusão do filme líquido desprezível, enquanto a difusão interna dentro do adsorvente controla as etapas do processo de adsorção (YANG e AL-DURI, 2005). O modelo pode ser descrito pela Equação 12.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad \text{Eq. (12)}$$

Em que, q : representa a concentração da espécie na partícula; D_{ef} : representa o coeficiente de difusão efetivo e engloba a difusividade em macro e microporos em sólidos porosos.

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATE, G.; MASINI, J.C. Sorption of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine onto organovermiculite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.16, p. 936–943, 2005.

ABDEL-FATTAH, T.M.; MAHMOUD, M. E.; AHMED, S.B.; HUFF, M. D.; LEE, J. W.; KUMAE, S. Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.22, p. 103-109, 2015.

AGNIHOTRI, N.E.; GAJBHIYE, V.T.; KUMAR, M.; MOHAPATRA, S.R. Organochlorine insecticide residues in Ganga river water near Farrukhabad, India. **Indian Agricultural Research Institute**, 1994.

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

AHMAD, M.; LEE, S.S.; RAJAOAKSHA, A.U.; VITHANAGE, M.; ZHANG, M.; CHAO, J.S.; LEE, S.E, OK, Y.S. Trichloroethylene adsorption by pine needle biochars produced at various pyrolysis temperatures. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 615–622, 2013.

ALBERGARIA, S.V.T.J. **Extração de vapor para remediação de solos controlo dos parâmetros que limitam a descontaminação**. 173f Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto. Porto, 2003.

AMARASINGHE, B. M. W. P. K.; WILLIAMS, R.A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 132, p. 299-309, 2007.

AMONETTE J.E.; JOSEPH. S. Characteristics of biocarvão: microchemical properties. Chapter 3. In: Lehmann J, Joseph S (eds.) **Biocarvão for environmental management science and technology**, p.33–52, 2009.

AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**, v. 36, p. 174–181, 2007.

APPLEBY, A.P.; DAWSON, J.H. Microbial and non-microbial breakdown of herbicides in soil. In: Intensive course on the activity, selectivity, behavior, and fate of herbicides in plants and soils. **West Lafayette, Indiana, USA. West Lafayette:** Purdue University. Departments of Horticulture, Agronomy, Botany and Plant Pathology, and Forest and Natural Resources. p. 446-462, 1994.

ARIAS-ESTÁVEZ, PERIAGO-LÓPEZ, E.; CARBALLO-MARÍNEZ, E.; GÁNDARA-SIMAL, J.; MEJO, J.C.; RÍO-GARCÍA, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 123, p. 247–260, 2008.

ATKINS, P.W.; PAULA, J. DE. **Físico-química**. 8ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 2, 427 p, 2008.

ATKINSON, C.J.; FITZGERALD, J.D.; HIPPS, N.A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. **Plant Soil**, v. 337, p. 1–18, 2010.

ÁVILA. L.G.; LEITA, S.B.; DICK, D.P.; POHLMANN, A.R. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1727-1733, 2009.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 607 p, 2002.

BARROW, C.J. Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture. **Applied Geography**, v. 34, p. 21-28, 2012.

BOTELHO, F.M.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; MARTINS, M.A.; BAPTESTINI, F.M. Análise da Hidratação do Arroz na parbolização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, p. 713-718, 2010.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

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

CAO, X.; HARRIS, W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5222-5228, 2010.

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

CARRIER, M.; HARDIE, A.G.; URAS, U.; GORGENS, J.; KNOETZE, J.H. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 96, p. 24-32, 2012.

CAYUELA, M. L.; VAN ZWIETEN, L.; SINGH, B. P.; JEFFERY, S.; ROIG, A.; SANCHEZ-MONEDERO, M. A. Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: a review and meta-analysis. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, 2013.

CHEN, T.; ZHANG, Y., WANG, H.; WENJING, LU.; ZHOU, Z.; ZHANG, Y.; REN, L. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, 2014.

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.

CHEN, Z.; CHEN, B.; CHIOUS, C.T. Fast and Slow Rates of Naphthalene Sorption to Biochars Produced at Different Temperatures. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 11104-11111, 2012.

CHENG, H. H. Pesticide in soil environment: an overview. In: CHENG, H. H. et al. (Eds.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, p. 1-5, 1990.

CHEREMISINOFF, N.P.; ELLERBUSCH, F. **Carbon adsorption handbook**. Ann Arbor Science Publishers, 1054 p, 1978.

CHRISTOFFOLETI, J.P. **Aspecto de resistências de plantas daninhas a herbicidas**. 3ª ed. Piracicaba, Associação Brasileira de Ação à Resistência de Plantas Daninhas, 2008.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

- CLAVER, A.; ORMAD, P.; RODRÍGUEZ, L.; OVELLEIRO, L. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). **Chemosphere**, v. 64, p. 1437–1443, 2006.
- CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em argissolo vermelho-amarelo sob condições de clima tropical úmido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 183-192, 2006.
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy and Fuels**, v. 18, p. 590-98, 2004.
- DELCOUR, I.; SPANOGHE, P.; UYTENDAELE, M. Literature review: Impact of climate change on pesticide use. **Food Research International**, 2014.
- DONG, X.; MA, L.Q.; LI, Y. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 909–915, 2011.
- DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**. v. 187, p. 164-170, 2011.
- DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical properties of biocarvão. Chapter 2. In: Lehmann J, Joseph S (eds) **Biocarvão for environmental management science and technology**. Earthscan, London, p. 13–32, 2009.
- ENDERS, A.; HANLEY, K.; WHITMAN, T.; JOSEPH, S.; LEHMANN, J. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 644–653, 2012.
- ENNIS, C.J.; EVANS, A.G.; ISLAM, M.; RALEBITSO-SENIOR, T.K.; SENIOR, E. Biochar: carbon sequestration, land remediation and impacts on soil microbiology. **Crit. Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 2311–2364, 2011.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **About Pesticides**. 2014. Disponível em: < http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm#what_pesticide >. Acesso em: 21 nov. 2019.
- FREUNDLICH, H. **Colloid and Capillary Chemistry**. 3rd Ed, Methuen, London, 1926.
- GALDOS-RIVEROS, A.C.; PESSOLATO, A. G.T.; PALOMINO-RODRIGUEZ, M.G.; MARIA, D. A. Análise de pesticidas por espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa (CG-EM). **Enciclopédia Biosfera**, v. 8, n. 15; p. 2008-2018, 2012.
- GAUNT, J.; LEHMANN, J. Energy Balance and Emissions Associated with Biochar Sequestration and Pyrolysis Bioenergy Production. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 4152–4158, 2008.
- GEVAO, B.; SEMPLE, K.T.; JONES, K.C. Bound pesticide residues in soils: A review. **Environ. Pollut.**, v. 108, p. 3-12, 2000.
- GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. **Biol. Fertil. Soils**, v. 35, p. 219–230, 2002.
- GRAMATICA, P.; GUARDO, D. A. Screening of pesticides for environmental partitioning tendency. **Chemosphere**, v. 47, p. 947–956, 2002.

- GUSTAFSON, D. I. **Pesticides in Drinking Water**. Van Nostrand Reinhold, New York, NY, p. 4, 1993.
- HAN, Y.; BOATENG, A.A.; QI, P.X.; LIMA, I.M.; CHANG, J. Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties. **Journal of Environmental Management**, v. 118, p. 196-204, 2013.
- HILDEBRANDT, A.; GUILLAMÓN, M.; LACORTE, S.; ROMA, T.; BARCELO, D. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). **Water Research**, v. 42, p. 3315-3326, 2008.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.
- INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Histórico de comercialização 2000 – 2018**. 2019. Disponível em: < <http://ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#historicodecomercializacao>>. Acesso em: 15 de dez. de 2019.
- INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE (IBI). **Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar**. 2013. Disponível em: < <http://www.biochar-international.org/characterizationstandard>>. Acesso em: 21 de nov. de 2019.
- JIANG, H.; ADAMS, C. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment Technologies. **Water Research**, v. 40, p. 1657-1667, 2006.
- JONES, D.L.; EDWARDS-JONES, G.; MURPHY, D.V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 43, p. 804-813, 2011.
- JOSEPH, S.D.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; LIN, Y.; MUNROE, P.; CHIA, C.H.; HOOK, J.; VAN ZWIETEN, L.; KIMBER, S.; COWIE, A.; SINGH, B.P.; LEHMANN, J.; FOIDL, N.; SMERNIK, R.J.; AMONETTE, J.E. An investigation into the reactions of biochar in soil. **Australian Journal of Soil Research**, v. 48, p. 501, 2010.
- KARHU, K.; MATTILA, T.; BERGSTROM, I.; REGINA, K. Biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field study. **Agriculture Ecosystems & Environment**, v.140, p. 309–313, 2011.
- KIM, W.K.; SHIM, T.; KIM, Y.S.; HYUN, S.; RYU, C.; PARK, Y.K.; JUNG, J. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 266–270, 2013.
- KOŁODYŃSKA, D.; WNETRZAK, R.; LEAHY, J.J.; HAYES, M.H.B.; KWAPINSKI, W.; HUBICKI, Z. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 295–305, 2012.
- KOOKANA, R. S.; SARMAH, A.K.; VAN ZWIETEN, L.; KRULL, E.; SINGH, B. Chapter three–Biochar Application to Soil: Agronomic and Environmental Benefits and Unintended Consequences. **Advances in Agronomy**, v.112, p. 103–143, 2011.
- KUMAR, S.; LOGANATHAN, V.A.; GUPTA, R.B.; BARNETT, M.O. An assessment of U (VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 2504–2512, 2011.

KURNIAWAN, T.A.; CHAN, G.Y.S.; LO, WH, BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 366, p. 409–426, 2006.

LAABS, V.; WEHRHAN, A.; PINTO, A.; DORES, E.; AMELUNG, W. Pesticide fate in tropical wetlands of Brazil: An aquatic microcosm study under semi-field conditions. **Chemosphere**, v. 67, p. 975–989, 2007.

LAGERGREN, S. **Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens**. Handlingar, v. 24, p. 1-39, 1898.

LAI, M.; KE, G.R.; CHUNG, R.S.; CHEN, C.T.; CHENG, C.H, PAI, C.W.; CHEN, S. Y, CHEN, C.C. The effects of woodchip biochar application on crop yield, carbon sequestration and greenhouse gas emissions from soils planted with rice or leaf beet. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 1039–1044, 2013.

LAIRD, D.A.; BROWN, R. C.; AMONETTE, J.E.; LEHMANN, J. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, p. 547–562, 2009.

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

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. 2^a ed. London; Sterling VA, 2009.

LEHMANN, J.; RILLIG, M.C.; THIES, J.E.; MASIELLO, C.A.; HOCKADAY, W.C.; CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota – A review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, p. 1812-1836, 2011.

LEHMANN, J.; SOHI, S. Comment on “fire-derived charcoal causes loss of forest humus”. **Science**, v. 321, p. 5894, 2008.

LI, B.; FAN, C.H.; ZHANG, H.; CHEN, Z.Z.; SUN, L.Y.; XIONG, Z.Q. Combined effects of nitrogen fertilization and biochar on the net global warming potential, greenhouse gas intensity and net ecosystem economic budget in intensive vegetable agriculture in southeastern China. **Atmospheric Environment**, v. 100, p. 10-19, 2015.

LI, M.; LIU, Q.; GUO, L.; ZHANG, Y.; LOU, Z.; WANG, Y.; QIAN, G. Cu(II) removal from aqueous solution by *Spartina alterniflora* derived Biochar. **Bioresource Technology**, v. 141, p. 83–88, 2013.

LI, Q.; CHAI, L.; WANG, Q.; YANG, Z.; YAN, H.; WANG, Y. Fast esterification of spent grain for enhanced heavy metal ions adsorption. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3796–3799, 2010.

LIAN, F.; SUN, B.; SONG, Z.; ZHU, L.; QI, X.; XING, B. Physicochemical properties of herb-residue biochar and its sorption to ionizable antibiotic sulfamethoxazole. **Chemical Engineering Journal**, v.2 48, p. 128-134, 2014.

LINHARES, C. R.; LEMKE, J.; AUCCAISE, R.; DUÓ, D. A.; ZIOLLI, R. L.; KWAPINSKI, W.; NOVOTONY. Reproducing the organic matter model of anthropogenic dark Earth of Amazonia and testing the ecotoxicity of functionalized charcoal compounds. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 5, p. 693-698, 2012.

LIU, Z.; ZHANG, FS. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 933–939, 2009.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil - um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: RBJA, v.1, p. 88, 2011.

LÓPEZ-BLANCO, M.C.; CANCHO-GRANDE, B.; GÁNDARA-SIMAL, J.; LAPEZ-PERIAGO, E.; ARIAS-ESTÉVEZ, M. Transport of Commercial Endosulfan through a Column of Aggregated Vineyard Soil by a Water Flux Simulating Field Conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 6738-6743, 2005.

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

MADARI, B. E. et al. Matéria orgânica dos solos antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): suas características e papel na sustentabilidade da fertilidade do solo. In: TEIXEIRA, W. G. et al. **As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: EMBRAPA Amazônia Ocidental, p.174-187, 2009.

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

MAJOR, J.; RONDON, M.; MOLINA, D.; RIHA, S.J.; LEHMANN, J. Maize yield and nutrition after 4 years of doing biochar application to a Colombian savana oxisol. **Plant Soil**, v. 333, p. 117-128, 2010.

MANGRICH, S. A.; MAIA, F. B. M. C.; NOVOTNY, H. E. Biocarvão: As terras pretas de índios e o sequestro de carbono. **Revista Ciência Hoje**, 2011.

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Informações técnicas**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/informacoes-tecnicas>>. Acesso em: 05 de dez.de 2019.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International Ed., 6ª ed., 2001.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MEZZARI, A. I. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 117f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MORALES, V.L.; RECHE-PEREZ, F.J.; HAPCA, S.M.; HANLEY, K.L.; LEHMANN, J.; ZHANG, W. Reverse engineering of biochar. **Bioresource Technology**, v. 183, p. 163–174, 2015.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p.83–94, 2004.

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

- MUDHOO, A.; GARG, V.K. Sorption, Transport and Transformation of Atrazine in Soils, Minerals and Composts: A Review. **Pedosphere**, v. 21, p. 11–25, 2011.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1ª ed. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 256 p, 2014.
- NOBREGA, C.P.I. **Efeitos do Biocarvão nas propriedades físicas e químicas do solo: sequestro de carbono no solo**. 46f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, 2011.
- OLIVEIRA JR., R. S.; REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. v. 2. Viçosa: SBCS, p. 187-248, 2009.
- OTIENO, P.O.; OWUOR, O.P.O.; LALAH, J.O.; PFISTER, G.; SCHRAMM, KW. Impacts of climate-induced changes on the distribution of pesticides residues in water and sediment of Lake Naivasha, Kenya. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 2723-2733, 2013.
- PATWARDHAN, P.R. **Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis**. 162f. Tese (Doutorado) - Iowa State University, Ames, Iowa, 2010.
- PESSOA, M.C.P.Y.; GOMES, M.A.F.; NEVES, M.C.; CERDEIRA, A.L.; SOUZA, M.D. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 111-122, 2003.
- PONNUSAMI, V.; RAJAN, K. S.; SRIVASTAVA, S. N. Application of film-pore diffusion model for methylene blue adsorption onto plant leaf powders. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, p. 236–242, 2010.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; VANDERBORGHT, J.; BURAUDEL, P.; VEREECKEN, H. Miscible displacement, sorption and desorption of atrazine in a Brazilian oxisol. **Vadose Zone Journal**, v. 2, p. 728–738, 2003.
- PURANIK, P.R.; MODAK, J.M.; PAKNIKAR, K.M. A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. **Hydrometallurgy**, v. 52, p. 189–197, 1999.
- QIAN, L.; CHEN, B. Dual role of biochars as adsorbents for aluminum: the effects of oxygen-containing organic components and the scattering of silicate particles. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 8759–8768, 2013.
- QIU, Y.; ZHENG, Z.; ZHOU, Z.; SHENG, G.D. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5348–5351, 2009.
- QUIAN, K.; KUMAR, A.; ZHANG, H.; BELLMER, D.; HUHNKE, R. Recent advances in utilization of biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1055–1064, 2015.
- RASOUL, A.M.G.; SALEM, M. E. B.; MECHAEL, A.A.; HENDY, O.M.; ROHLMAN, D.S.; ISMAIL, A. A. Effects of occupational pesticide exposure on children applying pesticides. **NeuroToxicology**, v. 29, p. 833–838, 2008.
- REZENDE, E.I.P.; ANGELO, L.C.; SANTOS, S.S.; MANGRICH, A.S. Biocarvão (Biocarvão) e Sequestro de Carbono. **Revista Virtual Química**, v. 3, p.426-433, 2011.

RISSATO, S.R.; GALHIANE, M.S.; XIMENES, V.F.; ANDRADE, R.M.B.; TALAMONI, J.L.B.; LIBANO, M.; ALMEIDA, M.V.; APON, B.; CAVALARI, A.A. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of São Paulo State, Brazil. **Chemosphere**, v. 65, p. 1949–1958, 2006.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption process**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.

SCHMIDT, M.W.I.; NOACK, A.G. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications and current challenges. **Glob Biogeochem Cycles**, v. 14, p. 777–793, 2000.

SCÍBAN, M.S.; REDETIC, B.; KEVRESAN, Z.; KLASNJA, M. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 402-409, 2007.

SILVA, C.M.M.S.; FAY, E.F. **Agrotóxicos e ambiente**. Embrapa Informação Tecnológica, 1ª edição, 400p, 2004.

SILVA, E.A.; COSSICH, E.S.; TAVARES, C.R.G.; CARDOZO, L.; GUIRARDELLO, R. Modeling of copper (II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed bed. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 791-799, 2002.

SINGH, B.P.N.; KULSHRESTHA, S.P. Kinetics of water sorption by soybean and pigeon-pea grains. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 6, p. 1538-1544, 1987.

SKJEMSTAD, J.O.; CLARKE, P.; TAYLOR, J.A.; OADES, J.M.; McCLURE, S.G. The chemistry and nature of protected carbon in soil. **Australian Journal of Soil Research**, v. 34, p. 251–271, 1996.

SOHI, S.P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, E.; BOL, R. A review of biochar and its use and function in soil. **Advances in Agronomy**, v. 105, p. 47–82, 2010.

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

SOLOMON, K.R.; CARR, J.A.; DU PREEZ, L.; GIESY, J.P.; KENDALL, R.J.; SMITH, E.E.; DER KRAAK, G.V. Effects of atrazine on fish, amphibians, and aquatic reptiles: a critical review. **Critical reviews in toxicology**, v. 38, n. 9, p. 721-772, 2008.

SPOKAS, K.A.; REICOSKY, D.C. Impacts of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. **Annals of Environmental Science**, v. 3, p. 179-193, 2009.

STACKELBERG, P.E.; BARBASH, J.E.; GILLIOM, R.J.; STONE, W.W.; WOLOCK, D.M. Regression models for estimating concentrations of atrazine plus deethylatrazine in shallow groundwater in agricultural areas of the United States. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, p. 479-494, 2012.

STEINBEISS, S.; GLEIXNE, G.; ANTONIETTI, M. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 41, p. 1301–1310, 2009.

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

STRECK, T. AGROCHEMICALS. In: BENBI, D.K.; NIEDER, R. (Eds.). **Handbook of processes and modeling in the soil-plant system**. New York: Food Product Press, 2003.

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

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

SUN, Y.; GAO, B.; YAO, Y.; FANG, J.; ZHANG, M.; ZHOU, Y.; CHEN, H.; YANG, L. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 574-578, 2014.

SUO, F.; YOU, X.; MA, Y.; LI, Y. Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 235, p.918-925, 2019.

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

TATARKOVÁ, V.; HILLER, E.; VACULÍK, M. Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and the growth of sun flower (*Helianthusannuus L.*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2013.

TEIXEIRA, W. G.; KERN, D.C.; MADARI, B.E.; LIMA, H.N.; WOODS, W. **As Terras Pretas de índios da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus, Editora da Universidade Federal do Amazonas – EDUA, v. 1, 2010.

THOMAS, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of American Chemical Society**, v. 66, p. 1664-1666, 1944.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design**. Elsevier Science Andamp; Technology Books, 1998.

TIEN, C. **Introduction to Adsorption Basics, Analysis, and Applications**, 216.p, 2019.

TONG, X.J.; LI, J.Y.; YUAN, J.H.; XU, R.K. Adsorption of Cu (II) by biochars generated from three crop straws. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 828-834, 2011.

UETA, J.; PEREIRA, N.L.; SHUHAMA, I. K; CERDEIRA, A.L. Biodegradação de herbicidas e biorremediação: microrganismos degradadores de atrazina provenientes de solos da Região do Aquífero Guarani. **Revista Plantio Direto**. 2001. Disponível em: <http://plantiodireto.com.br/?body=cont_int&id=81>. Acesso em: 27 nov. 2019.

WEBER, W.J.; SMITH, E.H. Activated carbon adsorption: The state of the art. **Studies in Environmental Science**, v. 29, p. 455-492, 1986.

WELCH, R.M.; GRAHAM, R.D. A new paradigm for world agriculture: meeting human needs Productive, sustainable, nutritious. **Field Crops Research**, v. 60, p. 1-10, 1999.

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

WOOLF, D.; AMONETTE, J. E.; PERROT-ALAYNE.; LEHMANN. J.; JOSEPH S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. **Nature Communications**, 2010.

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

XU, T.; LOU, L.; LUO, L.; CAO, R.; DUAN, DECHAO.; CHEN, Y. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. **Science of the Total Environment**, v. 414, p. 727–731, 2012.

XU, X.; CAO, X.; ZHAO, L. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars. **Chemosphere**, v. 92, p.955–961, 2013a.

XU, X.; CAO, X.; ZHAO, L.; WANG, H.; YU, H.; GAO, B. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p.358–368, 2013b.

YADAV, I.C.; DEVI, N.L.; SYED, J.H.; CHENG, Z.; LI, J.; ZHANG, G.; JONES, K.C. Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. **Science of the Total Environment**, v. 511, p.123-137, 2015.

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

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.

ZHANG, A.; CUI, L.; PAN, G.; LI, L.; HUSSAIN, Q.; ZHANG, X.; ZHENG, J.; CROWLEY, D. Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 4, p. 469-475, 2010.

ZHANG, A.; LIU, Y.; PAN, G.; HUSSAIN, Q.; LI, L.; ZHENG, J.; ZHANG, X. Effect of biochar amendment on maize yield and greenhouse gas emissions from a soil organic carbon poor calcareous loamy soil from Central China Plain. **Plant Soil**, v. 351, p. 263-275, 2012.

ZHANG, F.; WANG, X.; YIN, D.; PENG, B.; TAN, C.; LIU, Y.; TAN, X.; WU, S. Efficiency and mechanisms of Cd removal from aqueous solution by biochar derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*). **Journal of Environmental Management**, v. 153, p. 68-73, 2015.

ZHANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; INYANG, M. Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. **Chemosphere**, 2013a.

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

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

ZHANG, W.; MAO, S.; CHEN, G.; HUANG, L.; QIU, R. Pb(II) and Cr(VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions. **Bioresource Technology**, v.147, p. 545–552, 2013c.

ZHANG, Z. B.; CAO, X. H.; LIANG, P.; LIU, Y.H. Adsorption of uranium from aqueous solution using biochar produced by hydrothermal carbonization. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 295, p. 1201–1208, 2013d.

ZHAO, L.; CAO, X. MASEK, O.; ZIMMERMAN, A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 256, p. 1-9, 2013.

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

ZHU, X.; LIU, Y.; ZHOU, C.; LUO, G.; ZHANG, S.; CHEN, J. A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline. **Carbon**, v. 77, p. 627-636, 2014.

5 ARTIGOS

5.1 ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM BIOCARVÕES OBTIDOS A PARTIR DE DIFERENTES ESPÉCIES DE BAMBU

RESUMO

A atrazina é um dos herbicidas mais reportados cientificamente em virtude do seu potencial contaminante atrelado às propriedades físico-químicas, relevância no cenário econômico e difundida utilização. Estudos apontam a presença de atrazina em diferentes compartimentos ambientais, demonstrando a importância e a necessidade de técnicas de remoção desta do meio ambiente. Diante da problemática apresentada, a adsorção da atrazina em biocarvões tem se mostrado vantajosa. Logo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção da atrazina em seis biocarvões produzidos a partir da pirólise de distintas espécies de bambu, por meio de modelagem clássica. Para tanto, foram analisados biocarvões de diferentes espécies de bambu produzidos em quatro temperaturas de pirólise (350, 450, 500 e 550 °C). Seis biocarvões (BN350, BN450, BN500, BB500, BT500 e BF500) foram estudados quanto à capacidade de adsorver atrazina. A caracterização dos biocarvões foi realizada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e medidas de porosidade (fisissorção de N₂ - BET). Dados experimentais cinéticos e de equilíbrio foram obtidos para os seis biocarvões. Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, com triplicatas e um controle. Os dados cinéticos de adsorção foram obtidos para todos os biocarvões e tempos de equilíbrio semelhantes (12 dias) foram observados. Todos biocarvões demonstraram ser eficientes adsorventes e a capacidade de adsorção da atrazina foi maior em BN450 e menor para BF500. Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram avaliados para a descrição dos dados de adsorção cinética nos biocarvões, em que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor para a maioria dos dados dos biocarvões avaliados, com exceção de BN350. Modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich foram avaliados, e o biocarvão BT500 foi melhor representado pelo modelo de Langmuir, enquanto o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados de BN550. E, para os demais biocarvões, recomenda-se a avaliação de outros modelos de isotermas e parâmetros estatísticos que possam ser mais conclusivos. Os resultados mostraram a efetividade dos biocarvões de bambu, com destaque para BN450 que apresentou maior capacidade de adsorção da atrazina, demonstrando que os adsorventes em estudo são promissores na remoção da atrazina.

Palavras-chave: isoterma de Freundlich; isotermas de Langmuir; modelos cinéticos.

ADSORPTION OF ATRAZINE ON BIOCHARS OBTAINED FROM DIFFERENT BAMBOO SPECIES

ABSTRACT

Atrazine is one of the most scientifically studied herbicides due to its contaminating potential linked to physicochemical properties, relevance in the economic scenario and widespread application. Studies have suggested atrazine presence in different environmental parts, demonstrating the importance and need to apply techniques that can remove it from the environment. Given the presented issues, atrazine adsorption on biochars has proved to be advantageous. Therefore, this trial aimed at evaluating atrazine adsorption in six biochars produced from the pyrolysis of different species of bamboo using classical modeling. Thus, biochars of different bamboo species were produced and analyzed at four pyrolysis temperatures (350, 450, 500 and 550 °C). Six biochars (BN350, BN450, BN500, BB500, BT500 and BF500) were studied based on their ability to adsorb atrazine. Biochars characterization was carried out by Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and porosity measurements (N₂ physisorption - BET).

Experimental kinetic and equilibrium data were obtained for the six biochars. The adsorption tests were carried out in batch, with triplicates and one control. Kinetic adsorption data were obtained for all biochars and similar equilibrium times (12 days) were observed. All biochars were efficient adsorbents and the adsorption capacity of atrazine was higher in BN450 and lower for BF500. The pseudo-first and pseudo-second order models were evaluated to describe kinetic adsorption data on the studied biochars, in which the pseudo-second order adjusted better for most of evaluated biochars, except BN350. Langmuir and Freundlich isotherm models were evaluated, and BT500 biochar was better represented by Langmuir model, while Freundlich model was better adjusted to BN550 data. And, for the other biochars, it is suggested to evaluate other models of isotherms and statistical parameters that can be more conclusive. The results showed the effectiveness of bamboo biochars, highlighting BN450, which showed the greatest capacity to adsorb atrazine, demonstrating that the studied adsorbents are promising on removing atrazine.

Keywords: Freundlich isotherm; kinetic models; Langmuir isotherms.

INTRODUÇÃO

A atrazina (ATZ) é um dos herbicidas da classe das triazinas mais pesquisados, com inúmeros estudos científicos a respeito da sua segurança para os seres humanos e o meio ambiente (LEBARON et al., 2008), devido ao seu potencial contaminante e a sua demasiada e inevitável utilização. Embora proibida a comercialização na União Europeia (UE), a atrazina ainda é utilizada em cerca de 70 países, incluindo o Brasil e os EUA (KOMSKY-ELBAZ e ROTH, 2017). Pesquisas apontam poluições persistentes de atrazina nas águas superficiais e subterrâneas de países da UE em virtude de aplicações ilegais na agricultura (JABLONOWSKI et al., 2011) bem como sua presença vem sendo detectada em diversos compartimentos ambientais, devido às características de mobilidade e persistência.

Diante da problemática apresentada, técnicas eficientes e de baixo custo vêm sendo estudadas, com destaque para utilização de biocarvões como adsorvente de pesticidas. Os biocarvões são produzidos a partir de diversos resíduos, a partir da decomposição termoquímica em sistema de pirólise lenta, sob baixa concentração de oxigênio (LEHMANN e JOSEPH, 2009). Dentre as vantagens dos biocarvões como adsorvente, salientam-se o baixo custo, a fácil produção e manipulação, além de um produto com elevada área superficial, abundantemente poroso, com alta estabilidade e rico em grupos funcionais, com características favoráveis à adsorção.

Estudos demonstram a capacidade de adsorção da atrazina em biocarvões produzidos a partir de derivados de resíduos de mandioca (DENG et al., 2017), bambu, espiga de milho, casca de eucalipto, casca de arroz e palha de arroz (MANDAL et al., 2017).

A adsorção é caracterizada pelo processo de transferência do adsorvato para a superfície do adsorvente e é descrita pela capacidade e o mecanismo de adsorção. Em que, a capacidade e o mecanismo de adsorção são dependentes das propriedades do biocarvão (grupos funcionais, área superficial específica, estrutura porosa) das características químicas do adsorvato (polaridade, natureza iônica, grupos funcionais, solubilidade) e das propriedades da solução de adsorção (HAN et al., 2013; TAN et al., 2016).

Logo, os modelos cinéticos são utilizados com o intuito de demonstrar o mecanismo que controla o processo de adsorção, sendo os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem os mais usuais e estudados (TAN et al., 2016). Além disso, os modelos de isotermas têm sido empregados para analisar os dados experimentais e descrever o equilíbrio de adsorção em biocarvões. Dentre as equações mais comumente utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich, isto porque a partir destas equações, é possível prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO et al., 2014).

Portanto, o estudo tem por objetivos avaliar a capacidade de adsorção da atrazina em seis biocarvões provenientes de diferentes espécies de bambus; estudar a cinética da adsorção da atrazina, nos biocarvões, bem como inferir o modelo de cinética da adsorção; e determinar o modelo de isoterma que melhor se ajusta ao processo de adsorção da atrazina, nos biocarvões.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

O pesticida atrazina e seis biocarvões advindos de diferentes espécies nativas de bambus foram utilizados para os ensaios. Uma solução estoque em metanol na concentração de 500 mg L⁻¹ foi preparada para os ensaios de adsorção a partir do padrão de atrazina (C₈H₁₄CIN₅), 99% de pureza adquirida junto à Sigma-Aldrich.

Os biocarvões foram concedidos pela Embrapa Floresta, localizada no município de Colombo-PR. Os materiais provenientes da espécie *Guadua sp.* foram confeccionados por Maia et al. (2013), e os oriundos das espécies *Chusquea aff. gracilis*, *Merostachys skvortzovii* e *Apoclada simplex* foram confeccionados por Silvestre et al. (2017).

Produção e caracterização dos biocarvões

De acordo com protocolos propostos por Maia et al. (2013) e Silvestre et al. (2017), para a produção dos biocarvões, inicialmente, as amostras *in natura* dos bambus das espécies *Guadua sp.*, *Chusquea aff. gracilis*, *Merostachys skvortzovii* e *Apoclada simplex* foram moídas a 2 mm, secas em estufa a 110 °C durante 24 horas. Posteriormente, a pirólise foi realizada em forno mufla adaptado, sob baixa concentração de oxigênio, às temperaturas de 350 °C, 450 °C e 550 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, por uma hora, para os biocarvões provenientes da espécie *Guadua sp.* Para os demais biocarvões, as amostras foram mantidas por duas horas em temperatura final de 500 °C.

Logo, seis biocarvões foram produzidos, sendo três oriundos da espécie de bambu *Guadua sp.* e os demais biocarvões produzidos a partir das espécies de bambu *Chusquea aff. gracilis*, *Merostachys skvortzovii* e *Apoclada simplex*, denominados de BN350, BN450,

BN550, BB500, BT500 e BF500. As seis amostras foram moídas e peneiradas a 0,075 mm para a realização dos ensaios de adsorção e demais caracterizações.

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

Na análise em Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), as amostras foram compactadas em pastilhas de KBr na proporção de 1:100 (1,5 mg de amostra para 150 mg de KBr). 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).

As amostras foram submetidas a um pré-tratamento em temperatura de 100 °C por 24 horas para a caracterização da área superficial - tamanho de poro, volume total de poro e volume de microporos e a medição foi efetuada por sorção de gás nitrogênio (N_2). As análises foram realizadas no equipamento Quantachrome, modelo Nova 2000, a partir dos métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller), BJH (Barrett-Joyner-Halenda) e DH (Dollimore-Heal). Para a análise, utilizaram-se a pressão relativa na faixa de 10^{-4} a 1, a temperatura de -195,8 °C e o tempo de equilíbrio de 60 segundos.

Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as amostras foram espalhadas sobre fita de carbono dupla face; posteriormente, foram secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (*sputtering*). As micrografias foram obtidas nos aumentos de 650 x, 1 Kx, 3 Kx e 7 Kx em módulo BSE (*backscattering*).

Ensaio de adsorção

Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos de adsorção foram realizados utilizando o método de equilíbrio em batelada visando encontrar o tempo de equilíbrio e o modelo cinético que governam o processo de adsorção da atrazina nos biocarvões. Para tanto, 15 mg de cada biocarvão foram pesados e adicionados a frascos de vidro de 50 mL em contato com 10 mL de solução de atrazina na concentração de 4 mg L^{-1} . A mistura foi agitada a 180 rpm/T $22 \pm 0,5$ °C. Os frascos contendo as amostras foram retirados do agitador em 12 tempos predefinidos (3, 6, 12, 24, 48, 72, 96, 192, 288, 384, 480, 576 h), centrifugados a 3500 rpm, durante 15 minutos. A mistura de cada frasco foi imediatamente filtrada em filtro de membrana de 0,45 μm .

A concentração da atrazina no filtrado foi determinada utilizando o Cromatógrafo Shimadzu® Prominence, por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. As leituras foram realizadas sob as seguintes condições de uso: coluna C-18 (4,6 mm x 150 mm x 5 μm), fase móvel acetonitrila/água (50:50, v/v), detector UV – 270 nm, fluxo contínuo de 1 mL min^{-1} ,

temperatura do forno de 35 °C, corrida de 6 minutos e volume de injeção de 20 µL (LIU et al., 2015; ZHENG et al., 2010).

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

$$Q_{ad} = \frac{(C_i - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad \text{Eq. (1)}$$

Em que, Q_{ad} : representa a quantidade de atrazina adsorvida por grama de biocarvão (mg g^{-1}) no tempo (t), V : é o volume da solução (L), C_{eq} : concentração de equilíbrio de atrazina (mg L^{-1}), C_i : concentração inicial de atrazina concentração (mg L^{-1}), e m (g): massa de biocarvão.

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

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

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

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

Isotermas de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, em que, avaliou-se os adsorventes BN350, BN450, BN550, BB500, BT500 e BF500. As isotermas de adsorção para cada adsorvente foram determinadas em cinco concentrações diferentes (2, 4, 6, 8 e 10 mg L^{-1}), com três repetições em cada ponto de concentração.

Uma alíquota de 15 mg de cada adsorvente foi pesada em tubos de vidro de 50 mL, seguido por 10 mL da solução de atrazina. Como determinado no equilíbrio cinético, a mistura foi agitada durante 12 dias a 180 rpm/T $22 \pm 0,5$ °C, posteriormente, foram centrifugadas a 3500 rpm, durante 15 minutos. Após a centrifugação, as amostras foram filtradas em filtro de membrana de 0,45 µm.

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

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

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

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

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

Para avaliar o modelo de isoterma de Freundlich, utilizou-se a Equação 5.

$$\ln Q_{ad} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad \text{Eq. (5)}$$

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

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos biocarvões

Propriedades físico-químicas

Os biocarvões são materiais constituídos majoritariamente por carbono, assim, todos os biocarvões oriundos do processo de pirólise das diferentes espécies de bambu apresentaram porcentagem de carbono superior a 65%. Com relação à porcentagem de hidrogênio, os valores encontrados foram inferiores a 4,5% em todos biocarvões, resultado característicos dos processos pirolíticos (Tabela 1). Brownsort (2009) afirma que a degradação térmica de uma biomassa vegetal transforma lignina e celulose em material sólido

rico em carbono e pobre em materiais voláteis. Resultados semelhantes quanto aos teores de carbono e hidrogênio foram observados em biocarvões de bambu produzidos em diferentes temperaturas de pirólise - 300°C - C: 68,56% H: 3,85%; 400°C - C: 74,64% H: 3,48%; 500°C - 79,12% H: 1,67% (CHEN et al. 2015).

Os biocarvões produzidos a 500 °C desenvolveram as maiores áreas superficiais com relação à área superficial específica; em contrapartida, as áreas superficiais dos biocarvões da espécie *Guadua sp.* apresentaram menores valores variando 2,22 m² g⁻¹ a 6,89 m² g⁻¹ (Tabela 1). Valores condizentes são observados em estudos de Alchouron et al. (2020) que avaliaram biocarvões de bambu da espécie *Guadua chacoensis* produzidos a 700 °C (6,7 m² g⁻¹), Wang et al. (2020), para biocarvões de casca de amendoim produzidos a 300 °C (1,63 m² g⁻¹) e 450°C (2,21 m² g⁻¹), Wong et al. (2019), para biocarvões derivado de colza produzido a 550°C (7,3 m²g⁻¹).

A associação entre a sílica presente nos bambus, as estruturas fibrosas polilameladas (parede com estrutura helicoidal, composta por microfibrilas com ligninas cruzadas), as células do parênquima e a retirada da umidade no pré-tratamento pirolítico propicia o fortalecimento dos caules, mantém a estrutura do material e a morfologia da parede celular, portanto, justifica a baixa área superficial encontrada nos biocarvões estudados (LIESE 1998; EVERT 2013; ERFANI JAZI et al., 2019).

Tabela 1 Propriedades físico-químicas dos biocarvões

	Biocarvões					
	BN ¹ 350 [*]	BN ¹ 450 [*]	BN ¹ 550 [*]	BB ² 500 [*]	BT ³ 500 [*]	BF ⁴ 500 [*]
Carbono (%)	67,08	69,44	67,81	68,65	73,29	80,08
Hidrogênio (%)	4,38	4,02	3,32	3,18	3,14	3,50
ASE _{BET} (m ² g ⁻¹)	2,22	6,89	6,05	20,93	25,54	25,48
D _p (Å)	31,32	39,56	31,23	36,56	32,84	40,77
V _p (cm ³ g ⁻¹)	0,0039	0,0130	0,0100	0,0249	0,0319	0,0337
V _M (cm ³ g ⁻¹)	0,0010	0,0021	0,0022	0,0073	0,0084	0,0087

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

D_p: representa diâmetro médio dos poros método BJH.

V_p: representa volume total de poros.

V_M: representa volume dos microporos.

¹Biocarvão proveniente da espécie *Guadua sp.*; ²Biocarvão proveniente da espécie *Chusquea aff. gracilis*; ³Biocarvão proveniente da espécie *Merostachys skvortzovii*; ⁴Biocarvão proveniente da espécie *Apoclada simplex*.

*Temperaturas de pirólise.

Os biocarvões podem ser classificados em microporosos, mesoporos e macroporos e, de acordo com a faixa de tamanho de seus respectivos diâmetros de poro, constata-se que todos biocarvões estudados variaram na faixa de 31,23 - 40,77 Å (Tabela 1), o que implica na classificação de materiais mesoporosos (diâmetro 20 – 500 Å) (IUPAC, 1985). Saliencia-se que mesmo que os biocarvões se enquadrem na classificação mesoporosa, isto não exclui a presença de macro e microporos.

Kalinke et al. (2017) realizaram a produção de biocarvão a partir de mamona e avaliaram o diâmetro de poros. Os autores obtiveram o valor de 35,78 Å para o biocarvão produzido a 400 °C. Alahabadi e Moussavi (2017) avaliaram o biocarvão de caule de planta

produzido a 500 °C, obtiveram 21,90 Å de diâmetro de poro e classificação de material mesoporoso. Pode-se observar a semelhança entre as propriedades texturais dos biocarvões produzidos nesta pesquisa com outros biocarvões.

As dimensões da molécula de atrazina estimadas pelo software 3D render engine-MolView v2.4 demonstraram diâmetro longitudinal de $D_{long} = 9,02 \text{ \AA}$; e diâmetro médio $D_{av} = 8,28 \text{ \AA}$. Logo, os tamanhos médios de poros (31,23 a 40,77 Å) e as propriedades mesoporosas dos biocarvões permitem a adsorção da molécula de atrazina, uma vez que o diâmetro da atrazina é aproximadamente quatro vezes menor que o tamanho dos poros dos biocarvões estudados. Tais resultados indicam que os seis biocarvões apresentam características físicas que os tornam relevantes adsorventes. Com relação ao volume de poros e microporos, os menores valores foram encontrados para BN350 $0,0039 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $0,0010 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 1). Isto pode ser justificado pela menor temperatura de pirólise submetida durante a produção do biocarvão.

A área superficial específica e a porosidade são propriedades que podem variar bastante, dependendo de fatores como: tipo de biomassa utilizada, processos de ativação, tipos de pirólise, temperatura de pirólise, taxa de aquecimento, tempo de residência (AHMAD et al., 2014; TAN et al., 2016).

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros da análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) fornecem informações sobre grupos químicos presentes nos biocarvões e suas heterogeneidades químicas. Logo, é possível observar uma diversidade de bandas correspondentes a distintos grupos funcionais, o que permite interações entre os biocarvões e as moléculas de atrazina. Os seis biocarvões apresentaram espectros semelhantes, contudo, com forças e alongamentos diversificados. Observam-se bandas largas e estendidas de grupo hidroxila $-\text{OH}$ ($3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) em todos biocarvões, atribuídas à água, condizentes com o processo de degradação térmica das matérias-primas, em que, altas temperaturas propiciam a perda de água. Tais bandas são menos aparentes em BB500, BT500 e BF500, sugerindo maior perda de água por evaporação/desidratação nestes biocarvões (HU et al., 2020; LIU et al., 2015).

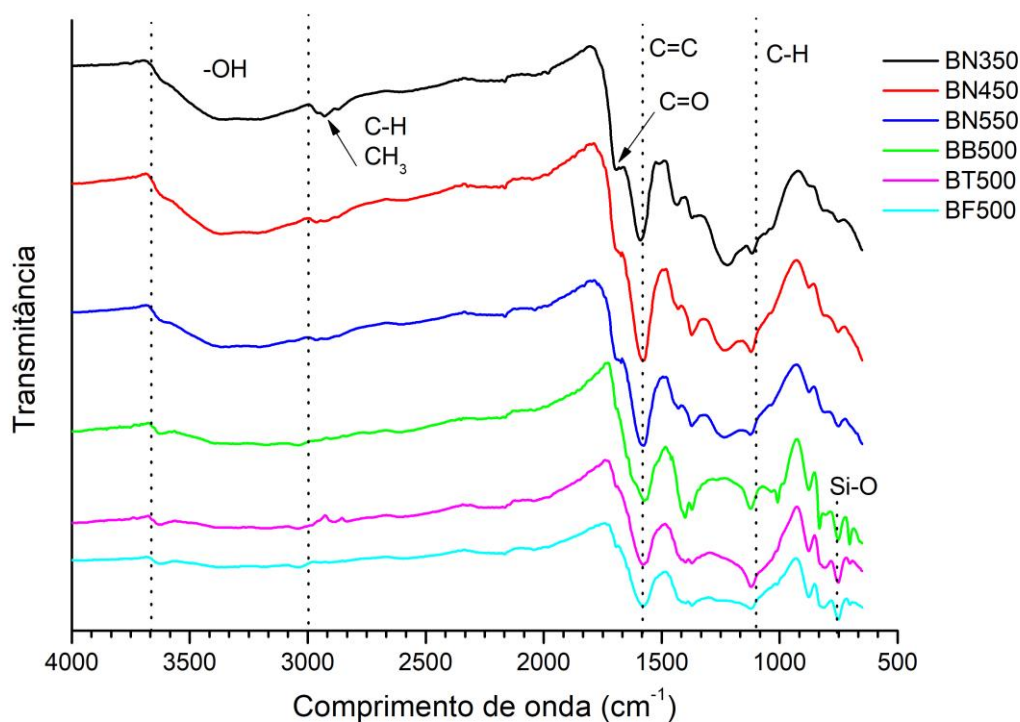


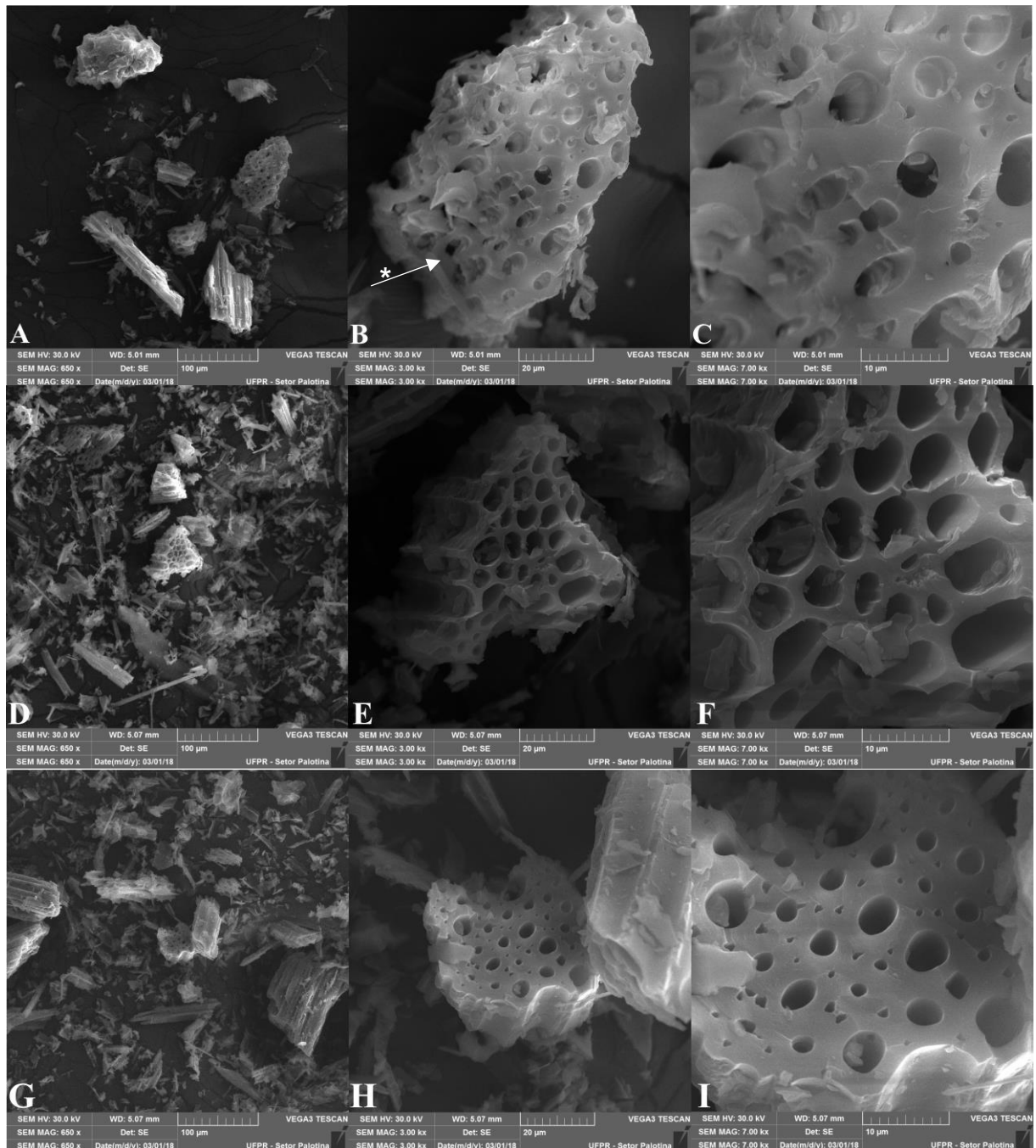
Figura 1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos seis biocarvões

A banda 2900 cm^{-1} refere-se aos estiramentos C-H e CH_3 , correspondentes ao grupo metil e cadeias de hidrocarbonetos presentes em biomassas que apresentam em sua composição celulose e hemiceluloses (CASTRO, 2003). Tal banda está presente em BN350 e BT500, ou seja, as estruturas celulósicas foram preservadas nestes biocarvões. Em BN350, BN450 e BN550, observa-se um ombro em 1700 cm^{-1} (grupo carbonila C=O), constituinte da hemicelulose (Figura 1) (FATRIASARI et al., 2014). A banda 1600 cm^{-1} com intensidade mais forte, observada em todos o biocarvões, está associada à ligação C=C, presente no anel aromático da lignina, componente característico da parede celular de bambus.

A intensidade da banda 1400 cm^{-1} (-COOH carboxila) reduziu com o aumento da temperatura pirolítica e, segundo Chia et al. (2012), os principais processos químicos que ocorrem durante a pirólise de biomassas lignocelulósicas são a despolimerização e a desidratação. O resultado é a formação de ligações C=C, grupos carbonila C=O e carboxila -COOH, assim como os resultados da presente pesquisa. Bandas no comprimento de onda de 1100 cm^{-1} , relativa às ligações C-H presentes nos monômeros guaiacil e siringil da lignina, são observadas nos seis biocarvões (Figura 1) (MENG et al., 2016). Em BB500, BT500 e BF500, são observadas vibrações mais intensas em 820 cm^{-1} (Si-O), consistentes com materiais silicados (OH e CHOI, 2010).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As alterações morfológicas microscópicas dos seis biocarvões foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As fotomicrografias da Figura 2 mostram a superfície dos biocarvões e a consequente constituição da estrutura porosa. Observa-se menor estruturação de poros em BN350, com formação pouco definida de poro (maior presença de poros abertos), em comparação aos demais biocarvões (Figuras 2a, 2b, 2c). Resultado em concordância aos apresentados na Tabela 1, em que, tal material exibe menor volume de poros, menor volume de microporos e menor área superficial específica.



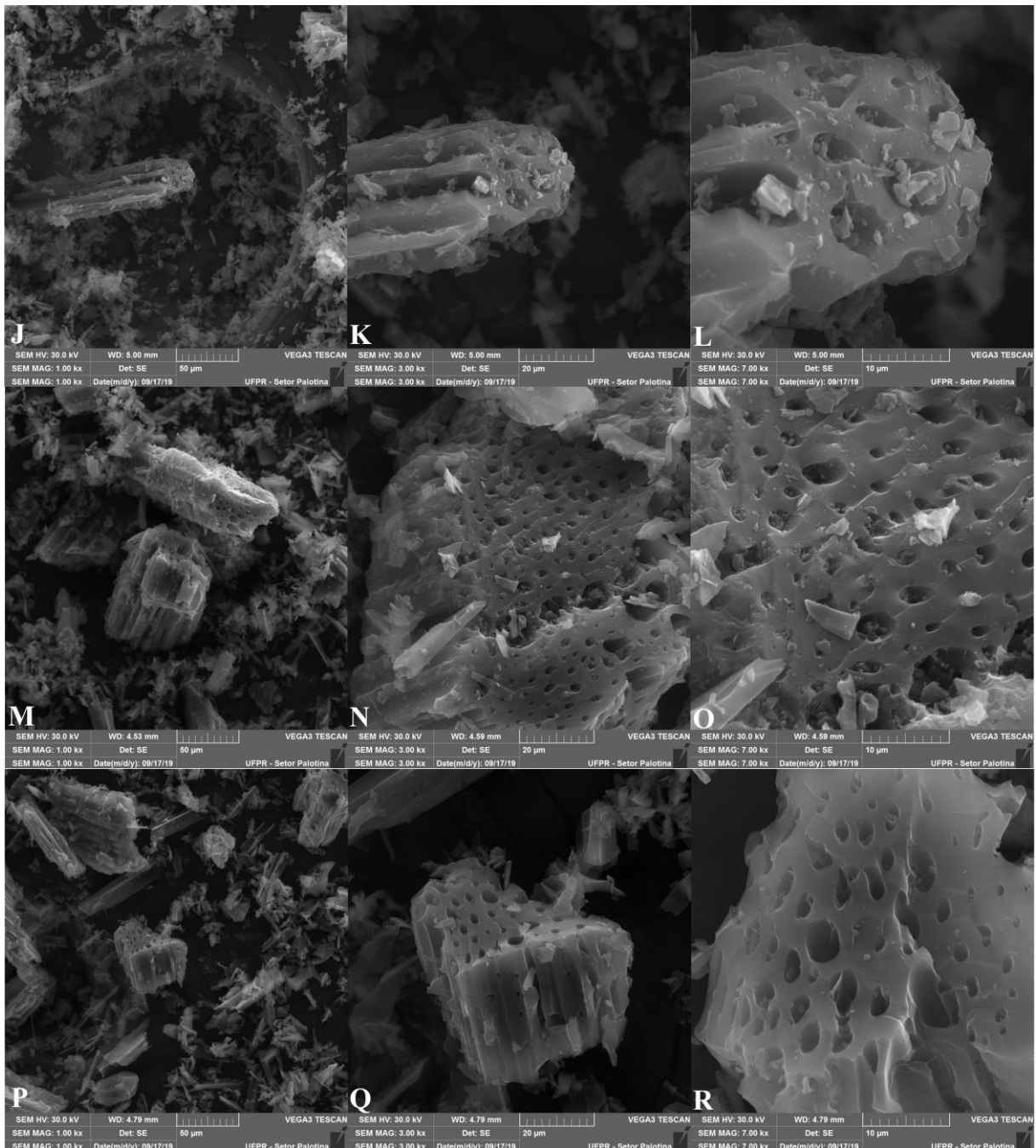


Figura 2 Imagens de microscopia eletrônica de varredura a, b, c)BN350; d, e, f)BN450; g, h, i)BN550; j, k, l)BB500; m, n, o)BT500; p, q, r)BF500.

* indica poros abertos.

De acordo com as fotomicrografias, observa-se que BN450 (Figuras 2d, 2e, 2f) apresenta abertura de poros maior do que os demais biocarvões estudados, o que provavelmente pode influenciar a capacidade de adsorção deste biocarvão. Para BB500, é possível observar uma série de longos canais paralelos com formas semelhantes (Figuras 2j, 2k e 2l). Porém, em BN550, BT500 e BF500, observam-se cavidades de vários tamanhos, evidenciando o caráter poroso dos biocarvões.

Cinética de adsorção

Efeito da concentração da atrazina e tempo de equilíbrio cinético

Nas primeiras 24 horas houve rápida adsorção da atrazina pelos biocarvões, cujas remoções foram de aproximadamente 26, 49, 37, 21, 22 e 26% para BN350, BN450, BN550, BB500, BT500 e BF500, respectivamente. Por conseguinte, é possível observar uma fase instantânea de adsorção (24 horas iniciais), uma fase subsequente de adsorção mais lenta (entre 24 e 72 horas) e a fase de equilíbrio, alcançado em 288 horas (Figura 3). Tal comportamento é explicado pela disponibilidade de sítios livres no início do processo e o preenchimento gradual dos poros, pelas moléculas de atrazina (VITHANAGE et al., 2016). Isto é, as moléculas de atrazina em contato com os biocarvões fluíram do meio aquoso para a superfície dos biocarvões até que a concentração de soluto na fase líquida permanecesse constante.

Neste estágio, o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção dos adsorventes foi determinada, sendo 1,4, 2,0, 1,5, 1,5, 1,5 e 1,2 mg de atrazina adsorvidas por grama de biocarvão, em BN350, BN450, BN550, BB500, BT500 e BF500, respectivamente (Figura 3).

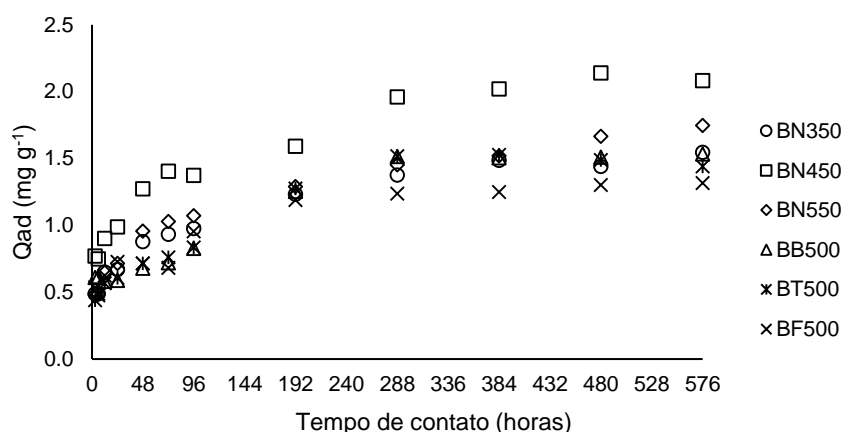


Figura 3 Tempo de equilíbrio para adsorção de atrazina nos seis biocarvões, na concentração de 4 mg L⁻¹ de atrazina.

Na concentração de 4 mg L⁻¹, BN450 demonstrou uma capacidade de adsorção de 75% da atrazina, seguidos por \cong 55% em BN350, BN550, BB500, BT500 e 44% em BF500. Sugere-se, portanto que, ao serem comparados aos biocarvões produzidos a 350, 450, 500 e 550 °C, nas condições apresentadas, a temperatura de 450 °C se mostrou mais eficiente e recomendada para a produção de biocarvões de bambus.

Modelos cinéticos

Os parâmetros cinéticos de adsorção dos seis biocarvões são apresentados na Tabela 2.

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

Biocarvões	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem				
	K_1	q_e (mg g^{-1})	R^2		K_2	q_e (mg g^{-1})	R^2	
BN350	0,01	0,88	0,98	$y=-0,004x-0,0572$	0,03	1,41	0,98	$y=0,7082x+15,964$
BN450	0,01	1,10	0,90	$y=-0,0028x+0,042$	0,03	1,94	0,98	$y=0,5156x+10,443$
BN550	0,01	0,92	0,97	$y=-0,0041x-0,0378$	0,03	1,49	0,99	$y=0,6713x+14,456$
BB500	0,01	1,05	0,89	$y=-0,0028x+0,0221$	0,02	1,56	0,90	$y=0,6428x+25,511$
BT500	0,01	1,13	0,95	$y=-0,0032x+0,0528$	0,02	1,57	0,92	$y=0,6371x+25,056$
BF500	0,01	0,86	0,91	$y=-0,0058x-0,0661$	0,03	1,30	0,96	$y=0,7716x+18,455$

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

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

q_e : representa quantidade calculada adsorvida no equilíbrio.

O modelo de pseudo-segunda ordem descreve a cinética de adsorção para a maioria dos biocarvões (BN450, BN550, BB500 e BF500), visto que esses apresentaram os coeficientes de determinação (R^2) mais elevados (Tabela 2). A melhor adequação dos dados experimentais aos modelos de pseudo-segunda ordem indica que a quimissorção pode ser o principal mecanismo envolvido na adsorção de atrazina nos biocarvões BN450, BN550, BB500 e BF500. Esses resultados estão em concordância com resultados apresentados por Hou et al. (2019), quando avaliaram a adsorção de corante em biocarvões de brotos de bambu, assim como os resultados de Grundgeiger et al. (2015); Vithanage et al. (2016); Alahabadi e Moussavi (2017); Tao et al. (2019).

Vale ressaltar que apenas BT500 se ajustou adequadamente ao modelo de pseudo-primeira ordem. A adequação dos dados experimentais ao modelo de pseudo-primeira ordem pressupõe que a fisissorção pode ser o mecanismo de adsorção da atrazina em BT500. Na adsorção física, as moléculas se ligam à superfície do adsorvente por interações de Van der Waals, ou seja, ligações fracas, o que pode comprometer a capacidade de adsorção. Para BN350, a adsorção seguiu a cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, sugerindo a necessidade de avaliação de outros modelos cinéticos que apresentem mais parâmetros e possibilidade de desvendar o mecanismo controlador do processo, como modelos de transferência de massa.

Isotermas de adsorção

Considerando as isotermas de equilíbrio para adsorção da atrazina nos diferentes biocarvões e nas diferentes concentrações (Figura 4), observou-se que BN450 possui maior capacidade de adsorção, seguido de BN350=BN550=BB500=BT500>BF500.

Comparando BN450 à BN350 e BN550 (biocarvões provenientes da mesma espécie, contudo, produzidos em diferentes temperaturas de pirólise), a melhor capacidade de adsorção de BN450 pôde ser explicada uma vez que o material apresenta maior volume de poros, maior ASE e maior diâmetro de poros (resultado evidenciado nas micrografias - Figura 2e e 2f). Comparando BN450 à BB500, BT500 e BF500 (biocarvões produzidos a partir de diferentes espécies de bambus utilizando a mesma temperatura de pirólise), BB500, BT500 e BF500 apresentaram maiores ASE, maiores volumes de poro, maiores volumes de microporos e diâmetro de poro semelhante à BN450. Contudo, demonstram menor capacidade de adsorção da atrazina, provavelmente devido ao conjunto de fatores que englobam: 1) presença mais expressiva de materiais silicados, evidenciado pelo FTIR (Figura 1), o que pode interferir na capacidade de adsorção atrazina-biocarvões, 2) BT500 melhor ajustado ao modelo de pseudo primeira ordem sugestivos de fissiosorção e ligações fracas.

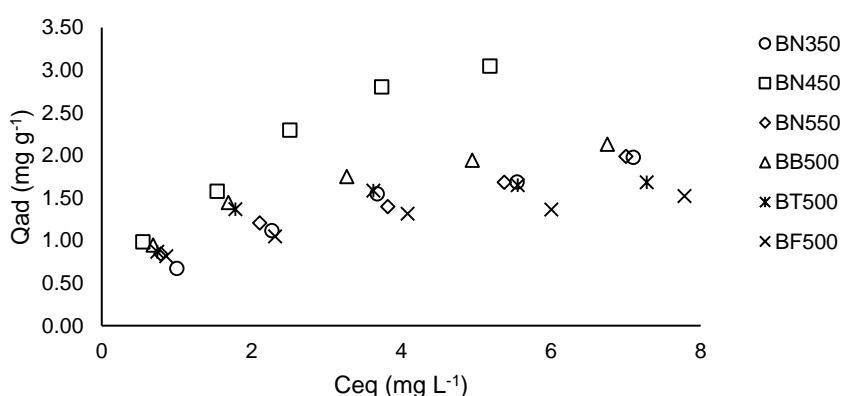


Figura 4 Isotermas de adsorção da atrazina para os seis biocarvões, com concentrações iniciais de atrazina de 2, 4, 6, 8 e 10 mg L⁻¹.

Nota-se que a quantidade adsorvida (mg g⁻¹) de atrazina nos biocarvões é diretamente proporcional ao aumento da concentração (mg L⁻¹) (Figura 4). Sendo a quantidade adsorvida, na maior concentração, 1,98 mg g⁻¹ (BN350), 3,05 mg g⁻¹ (BN450), 1,99 mg g⁻¹ (BN550), 2,13 mg g⁻¹ (BB500), 1,70 mg g⁻¹ (BT500) e 1,52 mg g⁻¹ (BF500).

Mandal et al. (2017) estudando a adsorção de atrazina em biocarvões produzidos a partir de cinco diferentes biomassas e a 600°C, encontraram ao final do processo quantidade adsorvida (Qad) variando de 0,5 mg g⁻¹ – 3,5 mg g⁻¹, sendo que o biocarvão de lascas de bambu apresentou Qad de aproximadamente 2 mg g⁻¹, valor próximo aos apresentados na presente pesquisa.

Modelos de isotermas

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

Tabela 3 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção da atrazina nos seis biocarvões

Biocarvões	Langmuir			Freundlich				
	K_L	$q_{m\acute{a}x}$ ($mg\ g^{-1}$)	R^2	K_f	n	R^2		
BN350	0,30	2,82	0,98	$y=0,354x+1,1685$	0,70	1,84	0,98	$y=0,543x-0,3584$
BN450	0,45	4,35	0,97	$y=0,2298x+0,5098$	1,34	1,90	0,99	$y=0,5274x+0,2923$
BN550	0,51	2,38	0,95	$y=0,4199x+0,8231$	0,91	2,67	0,98	$y=0,3748x-0,0988$
BB500	0,83	2,46	0,99	$y=0,406x+0,4869$	1,13	2,87	0,98	$y=0,3478x+0,1224$
BT500	1,37	1,87	0,99	$y=0,5354x+0,3919$	1,03	3,54	0,90	$y=0,2828x+0,0338$
BF500	0,83	1,70	0,99	$y=0,5865x+0,7072$	0,85	3,55	0,99	$y=0,2819x-0,165$

K_L : representa a constante de adsorção de Langmuir.

$q_{m\acute{a}x}$: máxima capacidade de cobertura da monocamada.

K_f : constante de Freundlich referente à capacidade de adsorção.

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

A partir dos dados apresentados na Tabela 3, sugere-se que o modelo de isoterma de Langmuir se ajusta mais adequadamente aos dados experimentais de BT500 (Tabela 3), uma vez que este biocarvão apresentou maior coeficiente de determinação (R^2 0,99) se comparado ao modelo de Freundlich (R^2 0,90), corroborando com resultados apresentados por Xu et al. (2011), Ahmad et al. (2012), Mahmoud et al. (2012); Sun et al. (2013), Mubarik et al. (2016), Tao et al. (2019). O modelo de Langmuir (cobertura por monocamada) é capaz de prever a capacidade máxima de adsorção do material, sendo $1,87\ mg\ g^{-1}$ a capacidade máxima de adsorção de BT500.

Para BN550 (R^2 0,98), os resultados sugerem que o modelo de isoterma de Freundlich se ajusta adequadamente aos dados experimentais (Tabela 3), assim como Cabrera et al. (2014), White Jr et al. (2015), Sun et al. (2016), Gao et al. (2019), Liu et al. (2019). O modelo de Freundlich é uma equação empírica que pressupõe que locais de ligação mais fortes sejam ocupados primeiro e que a força de ligação diminui com o aumento do grau de ocupação. Além disso, o modelo de isoterma de Freundlich prevê a eficiência do processo de adsorção a partir do parâmetro n , em que a faixa $1 < n < 10$ indica adsorção favorável, logo, a adsorção para BN550 é considerada favorável ($n=2,67$) (Tabela 3).

Os biocarvões BN350, BN450, BB500 e BF500 apresentaram valores de R^2 muito próximos sugerindo que os dados experimentais podem ser representados tanto pelo modelo de Langmuir, quanto pelo modelo de Freundlich. Evidencia-se, assim, a necessidade de avaliação de equações de isotermas que envolvem três ou mais parâmetros.

CONCLUSÃO

O estudo cinético demonstrou que o tempo de equilíbrio de adsorção da atrazina nos biocarvões é de 12 dias. Os biocarvões produzidos a partir de bambu exibiram afinidade para a adsorção da atrazina e, dentre os biocarvões estudados (faixa de temperatura 350°C – 550°C), BN450 demonstrou capacidade de adsorção superior.

A maioria dos biocarvões foram bem representados pelo modelo de pseudo-segunda ordem, entretanto, para BN350, sugere-se a avaliação de outros modelos cinéticos. Com relação às isothermas de equilíbrio, BT500 foi bem representado pelo modelo de isoterma de Langmuir, enquanto o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados de BN550. Os demais biocarvões foram bem ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, assim, recomenda-se o estudo de outros modelos de isothermas bem como modelagens que forneçam parâmetros estatísticos que possam ser mais conclusivos.

Salienta-se que a avaliação da capacidade de adsorção dos biocarvões envolve a análise integrada das propriedades físico-químicas, características texturais, grupos funcionais (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura dos biocarvões.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Embrapa Florestas pela concessão dos biocarvões, à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e Tecnológico) processo 88881.134257 / 2016-01 do Programa Internacional de Doutorado (PDSE) pelo financiamento deste estudo, à UNIOESTE (Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Cascavel) e ao PGEAGRI (Pós-Graduação em Engenharia Agrícola).

REFERÊNCIAS

- AHMAD, M.; LEE, S.S.; DOU, X.; MOHAN, D.; SUNG, J.K.; YANG, E.J.; OK, S.Y. Effects of pyrolysis temperature on soybean stove- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 536–544, 2012.
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A.U.; LIM, J.E.; ZHANG, M. BOLAN, M.; 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. 19-33, 2014.
- ALAHABADI, A.; MOUSSAVI, G. Preparation, characterization and atrazine adsorption potential of mesoporous carbonate-induced activated biochar (CAB) from Calligonum Comosum biomass: Parametric experiments and kinetics, equilibrium and thermodynamic modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 204, p. 40-52, 2017.
- ALCHOURON, J.; NAVARATHNA, C.; CHLUDIL, D.H.; DEWAGE, B.N.; PEREZ, F.; HASSAN, B.E.; JUNIOR, P.U.V.; VEGA, S.A.; MLSNA, E.T. Assessing South American Guadua chacoensis bamboo biochar and Fe₃O₄ nanoparticle dispersed analogues for aqueous arsenic(V) remediation. **Science of the Total Environment**, v. 706, 2020.
- BROWNSORT, P.A. **Biomass pyrolysis processes: performance parameters and their influence on biochar system benefits**. 83f. Dissertação de Mestrado, University of Edinburgh, Endinburgh, 2009.
- CABRERA, A.; COXA, L.; SPOKAS, K.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J.; KOSKINEN, W.C. Influence of biochar amendments on the sorption–desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to na agricultural soil. **Science of the Total Environment**, v. 470–471, p. 438–443, 2014.
- CASTRO, G.R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com ligante p- Aminobenzoico em pré-concentração de íons-metálicos**. 57f. Programa de Pós-graduação em Química. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- CHEN, D.; LIU, D.; ZHANG, H.; CHEN, Y.; LI, Q. Bamboo pyrolysis using TG–FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields. **Fuel**, v. 148, p. 79-86, 2015.
- CHIA, C. H.; GONG, B.; JOSEPH, S. D.; MARJO, C.E.; MUNROE, P.; RICH, A.M. Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM–EDX. **Vibrational Spectroscopy**, v. 6, p. 248-257, 2012.
- DENG, H.; FENF, D.; HE, J.X.; LI, F.Z.; YU, H.M.; GE, C.J. Influence of biochar amendments to soil on the mobility of atrazine using sorption-desorption and soil thin-layer chromatography. **Ecological Engineering**, v. 99, p.381–390, 2017.
- ERFANI JAZI, M.; NARAYANAN, G.; AGHABOZORGI, F.; FARAJIDIZAJI, B.; AGHAEI, A.; KAMYABI, M.A.; NAVARATHNA, C.M. ; MLSNA, T.E. Structure, chemistry and physical-chemistry of lignin for material functionalization. **SN Applied Sciences**, v. 1, p. 1-19, 2019.
- EVERT, F.R. **Anatomia das Plantas de Esau: Meristemas, Células e Tecidos do Corpo da Planta sua Estrutura, Função e Desenvolvimento**. 1ª ed. Blucher, 2013, 728p.
- FATRIASARIA, W.; SYAFII, W.; WISTARA, J.N.; SYAMSUC, K.; PRASETYA, B. The Characteristic Changes of Betung Bamboo (*Dendrocalamus asper*) Pretreated by Fungal Pretreatment. **Int. Journal of Renewable Energy Development**, v. 3, p. 133/143, 2014.

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

GRUNDGEIGER, E.; HONG LIM, Y.; FROST, L. R.; AYOKO, A.G.; XI, Y. Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine. **Applied Clay Science**, v. 105, p. 252-258, 2015.

HAN, Y.; BOATENG, A.A.; QI, P.X.; LIMA, I.M.; CHANG, J. Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties. **Journal of Environmental Management**, v. 118, p. 196-204, 2013.

HOU, Y.; HUANG, G.; LI, J.; YANG, Q.; HUANG, S.; CAI, J. Hydrothermal conversion of bamboo shoot shell to biochar: Preliminary studies of adsorption equilibrium and kinetics for rhodamine B removal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 143, 2019.

HU, R.; XIAO, J.; WANG, T.; CHEN, G.; CHEN, L.; TIAN, X. Engineering of phosphate-functionalized biochars with highly developed surface area and porosity for efficient and selective extraction of uranium. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, 2020.

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

JABLONOWSKI, N.D.; SCHÄFFER, A.; BURAUDEL, P. Still present after all these years: Persistence plus potential toxicity raise questions about the use of atrazine. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 18, p. 328-331, 2011.

KALINKE, C.; OLIVEIRA, R.P.; OLIVEIRA, A.G.; MANGRICH, S.A.; MARCOLINO-JUNIOR, H. L.; BERGAMINI, F. M. Activated biochar: Preparation, characterization and electroanalytical application in an alternative strategy of nickel determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 983, p. 103-111, 2017.

KOMSKY-ELBAZ, A.; ROTH, Z. Effect of the herbicide atrazine and its metabolite DACT on bovine sperm quality. **Reproductive Toxicology**, v. 67, p. 15-25, 2017.

LEBARON, H.M.; MCFARLAND, J.E.; BURNSIDE, O.C. Chapter 1 – **The triazine herbicides: A milestone in the development of weed control technology**. *The Triazine Herbicides*, p.1-12, 2008.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. 2^a ed. London; Sterling VA, 2009.

LIESE, W. **The anatomy of bamboo culms**. INBAR Technical Report N° 18, International Network for bamboo and Rattan, Beijing, 204p, 1998.

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

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

LIU, Y.; SOHI, S.P.; JING, F.; CHEN, J. Oxidative ageing induces change in the functionality of biochar and hydrochar: Mechanistic insights from sorption of atrazine. **Environmental Pollution**, v. 249, p. 1002-1010, 2019.

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

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

MANDAL, A.; SINGH, N.; PURAKAYASTHA, T.J. Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal. **Science of the Total Environment**, v. 577, p. 376–385, 2017.

MENG, F.; YU, Y.; ZHANG, Y.; YU, W.; GAO, J. Surface chemical composition analysis of heat-treated bamboo. **Applied Surface Science**, v. 371, p. 383-390, 2016.

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

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G.S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1ª ed. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 256 p, 2014.

OH, T.; CHOI, K.C. Comparison between SiOC Thin Films Fabricated by Using Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition and SiO₂ Thin Films by Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 56, p. 1150-1155, 2010.

SILVESTRE, G.F.; MAIA, C.M.B.; GUIOTOKU, M. Biochar de bambus nativos: *Merostachys skvortzovii* e *Chusquea aff. meyeriana*. **XII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas**, 2017.

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

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

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

TAN, X.; LIU, Y.; GU, Y.; XU, Y.; ZENG, G.; HU, X.; LIU, X.; WANG, X.; LIU, S.; LI, J. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: a review. **Bioresource Technology**, v. 212, p. 318-333, 2016.

TAO, Y.; HU, S.; HAN, S.; SHI, H.; YANG, Y.; LI, H.; JIAO, Y.; ZHANG, Q.; AKINDOLIE, M.S.; JI, M.; CHEN, Z.; ZHANG, Y. Efficient removal of atrazine by iron-modified biochar loaded *Acinetobacter lwoffii* DNS32. **Science of the Total Environment**, v. 682, p. 59–69, 2019.

VITHANAGE, M.; MAYAKADUWA, S.S.; HERATH, I.; OK, Y.S.; MOHAN, D. Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks. **Chemosphere**, v. 150, p. 781-789, 2016.

WANG, P.; LIU, X.; YU, B.; WU, X.; XU, J.; DONG, F.; ZHENG, Y. Characterization of peanut-shell biochar and the mechanisms underlying its sorption for atrazine and nicosulfuron in aqueous solution. **Science of the Total Environment**, v. 702, 2020.

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

WONG, J.W.C.; WEBBER, J.B.W.; OGBONNAYA, U.O. Characteristics of biochar porosity by NMR and study of ammonium ion adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 143, p.1-9, 2019.

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

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

5.2 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM BIOCARVÕES DE BAMBU POR MODELAGEM FENOMENOLÓGICA

RESUMO

A atrazina é um herbicida eficaz utilizado no controle de plantas daninhas nas culturas de milho, sorgo e cana-de-açúcar, contudo, contaminações vêm sendo observadas no meio ambiente, principalmente nos sistemas aquáticos, ocasionando ameaças ambientais e comprometimento da saúde dos animais e de seres humanos. A contaminação por atrazina evidencia a necessidade de alternativas para sua remoção do meio ambiente. Dentre as técnicas estudadas a adsorção em biocarvões tem sido reconhecida como processo eficiente de remoção de pesticidas. Logo, foram investigados modelos fenomenológicos de equilíbrio de adsorção e cinética da atrazina em biocarvões de bambu, em sistema de batelada, com o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção da atrazina em biocarvões de bambu e elucidar os mecanismos de adsorção envolvidos no sistema biocarvões-atrazina. Para isso, foram avaliados seis biocarvões produzidos de diferentes espécies de bambu e em diferentes temperaturas de pirólise: BN350, BN450 e BN550, provenientes da espécie *Guadua sp.* (temperaturas de pirólise 350, 450, 550 °C), BB500 (espécie *Chusquea aff. gracilis*, 500 °C), BT500 (espécie *Merostachys skvortzovii*, 500 °C) e BF500 (espécie *Apoclada simplex*, 500 °C). O sistema adsorção atrazina-biocarvões foi avaliado a partir de experimentos de isotermas de equilíbrio e experimentos cinéticos em sistemas de batelada, com análises em triplicata e um controle. Para o estudo cinético, utilizou-se a concentração de 4 mg L⁻¹ e avaliação de 12 tempos (3, 6, 12, 24, 48, 72, 96, 192, 288, 384, 480, 576 h). Para as isotermas de equilíbrio, foram estudadas cinco concentrações 2, 4, 6, 8 e 10 mg L⁻¹ no tempo de 12 dias definido a partir do estudo cinético. Após a constatação do equilíbrio, foram avaliados os modelos de isotermas de Langmuir, BET (Brunauer-Emmett-Teller) e Freundlich, em que os dados de equilíbrio se ajustaram consistentemente ao modelo de equilíbrio de Langmuir na faixa de concentração estudada (2, 4, 6, 8 e 10 mg L⁻¹), para os seis biocarvões. Constatado o modelo de isoterma de equilíbrio mais consistente (Langmuir), os modelos de difusão no filme, adsorção na superfície e difusão intrapartícula (método Homogeneous Surface Diffusion Model - HSDM) foram aplicados aos dados experimentais para examinar os mecanismos envolvidos na adsorção da atrazina nos biocarvões, e verificou-se que o modelo de difusão intrapartícula (HSDM) foi o que melhor se ajustou aos dados para os seis biocarvões estudados. Todos os biocarvões apresentam significativa capacidade de adsorção da atrazina, contudo, o BN450 demonstrou maior capacidade de adsorção. Os modelos de isoterma de equilíbrio e o modelo cinético de transferência de massa foram conclusivos e orientaram quanto aos mecanismos envolvidos na adsorção da atrazina nos biocarvões de bambu.

Palavras-chave: difusão intrapartícula; Langmuir, modelos cinéticos, modelos de isotermas.

ATRAZIN ADSORPTION CAPACITY IN BAMBOO BIOCHARS BY PHENOMENOLOGICAL MODELING

ABSTRACT

Atrazine is an effective herbicide used to control weeds in maize, sorghum and sugar cane crops, however, contamination has been observed in the environment, mainly in aquatic systems, resulting in environmental threats and harming animal health and human beings. Contamination by atrazine highlights the need of alternatives to remove it from the environment. Among the studied techniques, adsorption on biochars has been recognized as an efficient pesticide removal process. Therefore, phenomenological models of atrazine equilibrium and kinetics of atrazine in bamboo biochars were studied in a batch system to evaluate the amount of atrazine could be adsorbed by bamboo biochars and to elucidate the adsorption mechanisms that take part on biochars-atrazine system. Thus, six biochars produced from different bamboo species and at different pyrolysis temperatures were studied: BN350, BN450 and BN550, from the species *Guadua sp.* (pyrolysis temperatures 350, 450,

550 °C), BB500 (*Chusquea aff. gracilis* species, 500 °C), BT500 (*Merostachys skvortzovii* species, 500 °C) and BF500 (*Apoclada simplex* species, 500 °C). The atrazine-biochar adsorptive system was evaluated using equilibrium isotherm experiments and kinetic experiments in batch systems, with triplicate analysis and one control. For the kinetic study, the concentration of 4 mg L⁻¹ and evaluation of 12 times (3, 6, 12, 24, 48, 72, 96, 192, 288, 384, 480, 576 h) were used. While for the equilibrium isotherms, five concentrations of 2, 4, 6, 8 and 10 mg L⁻¹ were studied during 12 days, defined based on the kinetic study. After verifying the equilibrium, Langmuir, BET (Brunauer-Emmett-Teller) and Freundlich isotherm models were evaluated, in which equilibrium data consistently adjusted to Langmuir equilibrium model in the studied concentration range (2, 4, 6, 8 and 10 mg L⁻¹), for the six biochars. The most consistent equilibrium isotherm model (Langmuir) was found out, the models of diffusion in the film, adsorption on surface and intraparticle diffusion (method Homogeneous Surface Diffusion Model – HSDM) were applied to the experimental data to examine the mechanisms involved in atrazine adsorption by biochars. It was also observed that the intraparticle diffusion model (HSDM) was the one that best adjusted itself to the data for the six studied biochars. All biochars have shown a significant atrazine adsorption capacity, however, BN450 registered the greatest adsorption capacity. Equilibrium isotherm models and kinetic mass transfer model were conclusive and provided a direction concerning the mechanisms involved in atrazine adsorption by bamboo biochars.

Keywords: intraparticle diffusion; isothermal models; kinetic models; Langmuir.

INTRODUÇÃO

A contaminação contínua dos compartimentos ambientais, proveniente da inadequada utilização de pesticidas, traz grandes preocupações à comunidade científica e às agências governamentais. A atrazina, um dos herbicidas mais comuns e eficazes na prevenção de plantas daninhas, possui como características longo tempo de meia-vida, moderada mobilidade, elevado potencial de lixiviação e alta estabilidade química (JABLONOWSKI et al., 2011; ZHANG et al., 2018; GAO et al., 2019). Por conseguinte, vem sendo frequentemente detectada em águas e solos (FANG et al. 2015; BARCHANSKA et al., 2017; SUN et al., 2017; YANG et al., 2019; MONTIEL-LEÓN et al., 2019; ALBUQUERQUE et al., 2020; DOU et al. 2020).

Assim, para solucionar tal problema, várias técnicas de remoção da atrazina estão sendo estudadas, tais como: degradação fotocatalítica (WANG et al., 2016, ZHANG et al., 2015), nanofiltração (AHMAD et al., 2008), processos avançados de oxidação (MOEINI et al., 2019; CONTRERAS et al., 2020) e a adsorção (YU et al., 2020, GAO et al., 2019; WEI et al., 2018; GRUNDGEIGER et al., 2015). Dentre a variedade de métodos de remoção, os processos de adsorção em biocarvões destacam-se devido à sua eficiência, facilidade de aplicação, baixo custo e vantagens ambientais, portanto, atraem a atenção científica (ZHANG et al., 2018; REN et al., 2018; SUO et al., 2019; GAO et al., 2019; WANG et al., 2020).

Neste contexto, os biocarvões são uma alternativa para a adsorção da atrazina, considerando suas propriedades físico-químicas, que incluem considerável área superficial específica, porosidade, frações carbonizadas e não carbonizadas, estrutura poliaromática e uma diversidade de grupos funcionais, que viabilizam a interação biocarvão-atrazina (CHEN et al., 2008; KEILUWEIT et al., 2010; XU et al., 2014; LIANG et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

A efetividade e a capacidade de adsorção de um adsorvente são pautadas em fatores como cinética favorável, afinidade pelo adsorvido e características físico-química do adsorvente. Além disso, a compreensão dos mecanismos e interações envolvidas no processo de adsorção permitiram a otimização de condições operacionais e o aumento da eficácia do adsorvente (MONTE BLANCO et al., 2017).

Apesar de usuais e difundidos, os modelos cinéticos clássicos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem muitas vezes não são capazes de demonstrar o processo de adsorção definitivo. Assim, é necessária a avaliação do processo geral de adsorção, que envolve a investigação de fenômenos de transferência de massa e equilíbrio, a fim de melhor compreender o processo. Os modelos cinéticos de transferência de massa são mais vantajosos, pois são dependentes dos dados de equilíbrio, que envolvem variáveis como velocidade, que não comprometem a avaliação da adsorção e permitem a simulação e a previsão de perfis adsorptivos (BEQUETTE, 1998, MONTE BLANCO et al., 2017).

Neste sentido, uma investigação conjunta de cinética e equilíbrio por modelos fenomenológicos levará a uma compreensão mais conclusiva dos mecanismos envolvidos na adsorção atrazina-biocarvão, ao invés de abordagens empíricas, uma vez que os modelos fenomenológicos consideram os pressupostos teóricos e os estágios elementares da transferência de massa. Portanto, investigamos a capacidade de adsorção da atrazina em seis biocarvões de bambu, a partir de modelos fenomenológicos em sistemas fechados de batelada.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Os biocarvões (BC's) (adsorventes) utilizados no presente estudo foram concedidos pela Embrapa Floresta, produzidos segundo protocolos propostos por Maia et al. (2013) e Silvestre et al. (2017). O tamanho de partícula dos biocarvões utilizados em os ensaios foi de 0,075 mm. Os biocarvões foram produzidos a partir de bambus adultos das espécies *Guadua sp.*, coletados na Floresta Nacional do Irati (Colombo-PR), *Chusquea aff. gracilis*, *Merostachys skvortzovii* e *Apoclada simplex*, coletados na Estação Experimental da Embrapa Florestas (Caçador- SC), nas temperaturas de pirólise de 350, 450 e 550 °C para *Guadua sp.* e 500 °C para *Chusquea aff. gracilis*, *Merostachys skvortzovii* e *Apoclada simplex* (Quadro 1).

Quadro 1 Nomenclatura dos BC's, suas respectivas espécies de origem e temperatura de pirólise

Espécies de bambu	Temperaturas de pirólise	Nomenclaturas BC's
<i>Guadua sp.</i>	350 °C	BN350
<i>Guadua sp.</i>	450 °C	BN450
<i>Guadua sp.</i>	550 °C	BN550
<i>Chusquea aff. gracilis</i>	500 °C	BB500
<i>Merostachys skvortzovii</i>	500 °C	BT500
<i>Apoclada simplex</i>	500 °C	BF500

Utilizou-se como adsorvato a atrazina (ATZ) ($C_8H_{14}ClN_5$) (99% de pureza), em que preparou-se uma solução estoque na concentração de 500 mg L^{-1} em metanol. A partir dessa solução, as amostras para os experimentos de calibração e adsorção foram obtidas por diluição em água ultrapura (Milli-Q).

A concentração da atrazina nos ensaios de adsorção foi determinada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em coluna C-18 ($4,6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$), fase móvel acetonitrila/água - Milli-Q (50:50, v/v), detector UV – 270 nm, fluxo contínuo de 1 mL min^{-1} , temperatura do 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).

Ensaio de adsorção

Estudo cinético

Os ensaios de adsorção cinética foram realizados pelo método de equilíbrio de batelada em triplicada, e uma amostra controle em cada um dos doze tempos pré-definidos, como apresentado na Figura 1, adaptação da metodologia de Liu et al. (2015) e Zheng et al. (2010).

A concentração média de atrazina nos biocarvões ($\bar{q}(t)$) foi determinada pelo balanço de massa, conforme descrito na Equação 1.

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

Em que: V (L): volume da solução de ATZ (para este estudo $0,01 \text{ L}$); C_0 (mg L^{-1}): concentração inicial de ATZ na fase líquida; $C(t)$ (mg L^{-1}): concentração de ATZ na fase líquida no tempo específico; e m : massa (g) dos BC's (base seca) (para este estudo $0,015 \text{ g}$).

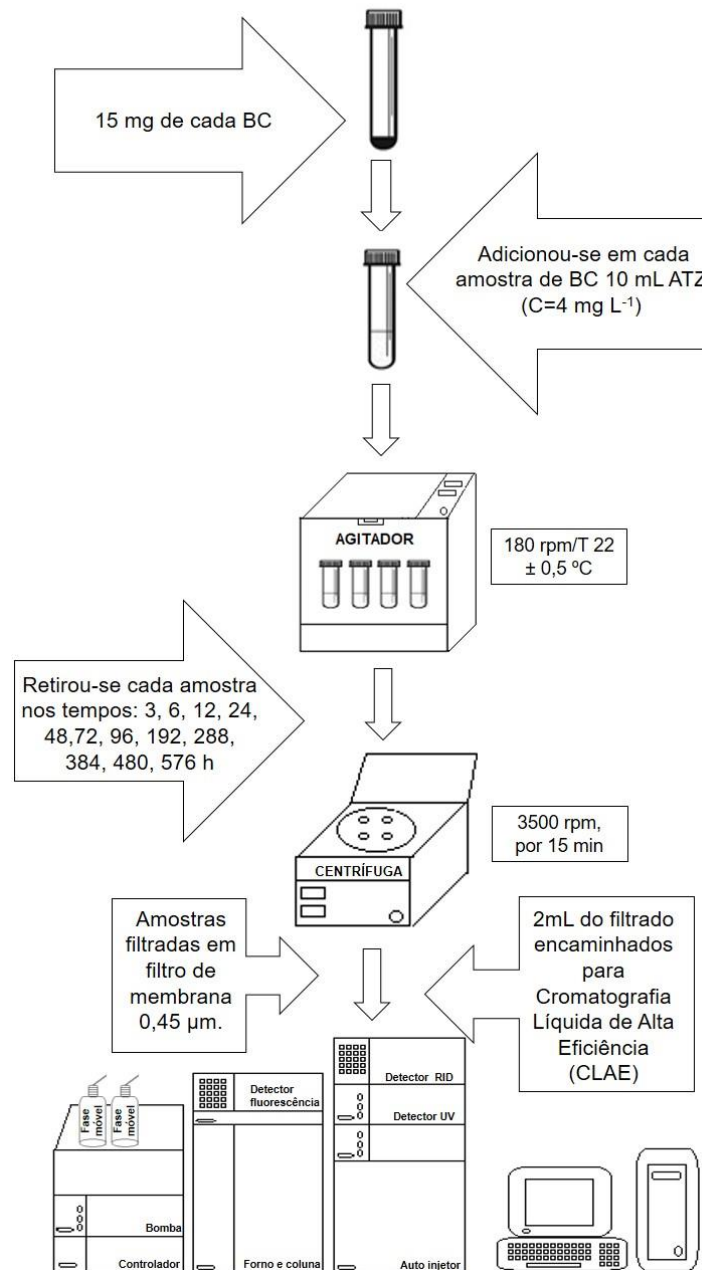


Figura 1 Representação das etapas envolvidas no ensaio experimental para o estudo cinético.

Estudo de equilíbrio

Testes de adsorção utilizando o método de equilíbrio em batelada também foram realizados para o estudo de equilíbrio. A isoterma de adsorção para cada biocarvão foi determinada a partir de cinco soluções de atrazina em diferentes concentrações (2, 4, 6, 8 e 10 mg L^{-1}), utilizando três repetições para cada concentração e um controle para cada BC, (Figura 2). A concentração média de atrazina nos biocarvões ($\bar{q}(t)$) foi determinada pelo balanço de massa, conforme descrito na Equação 1.

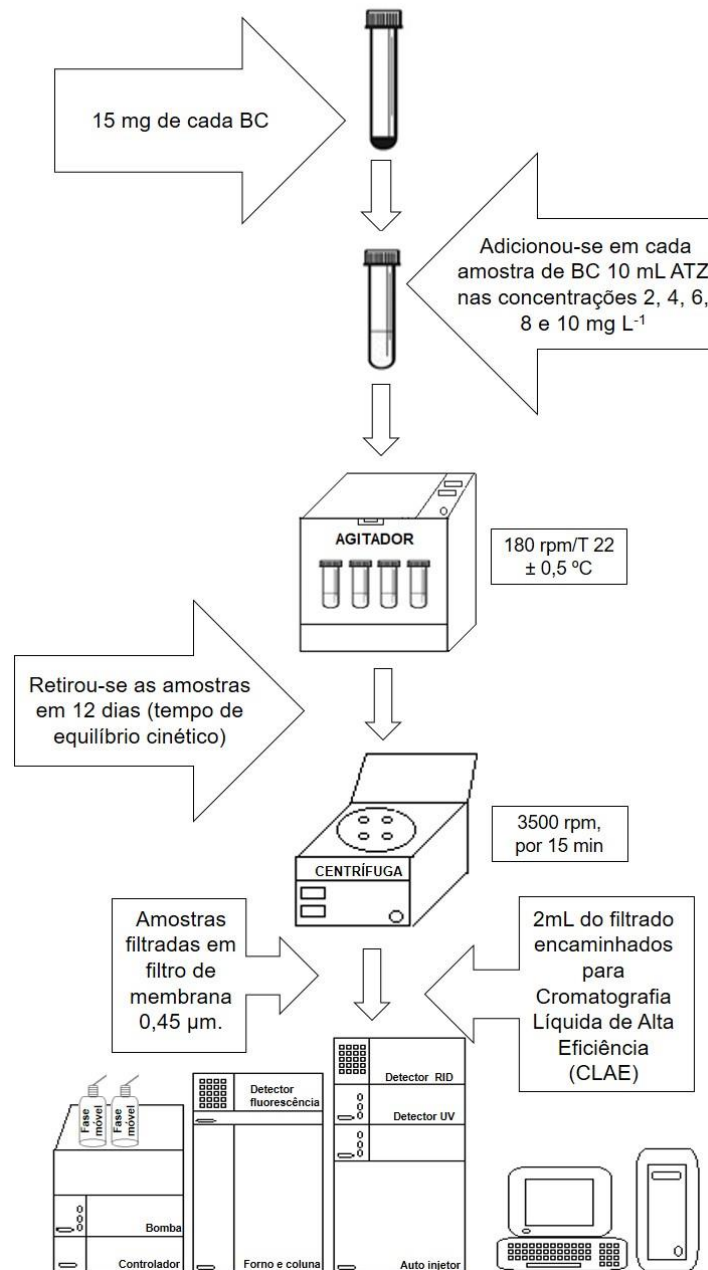


Figura 2 Representação das etapas envolvidas no ensaio experimental para o estudo de equilíbrio.

Modelos matemáticos

Seis diferentes modelos matemáticos foram aplicados aos dados experimentais, em que os modelos de isotermas de Langmuir, BET (Brunauer-Emmett-Teller) e Freundlich foram utilizados na avaliação do estudo de equilíbrio da adsorção e os modelos de difusão no filme, adsorção na superfície e difusão intrapartícula (método - Homogeneous Surface Diffusion Model - HSDM) foram avaliados quanto à cinética de adsorção/transferência de massa, conforme exposto no fluxograma (Figura 3).

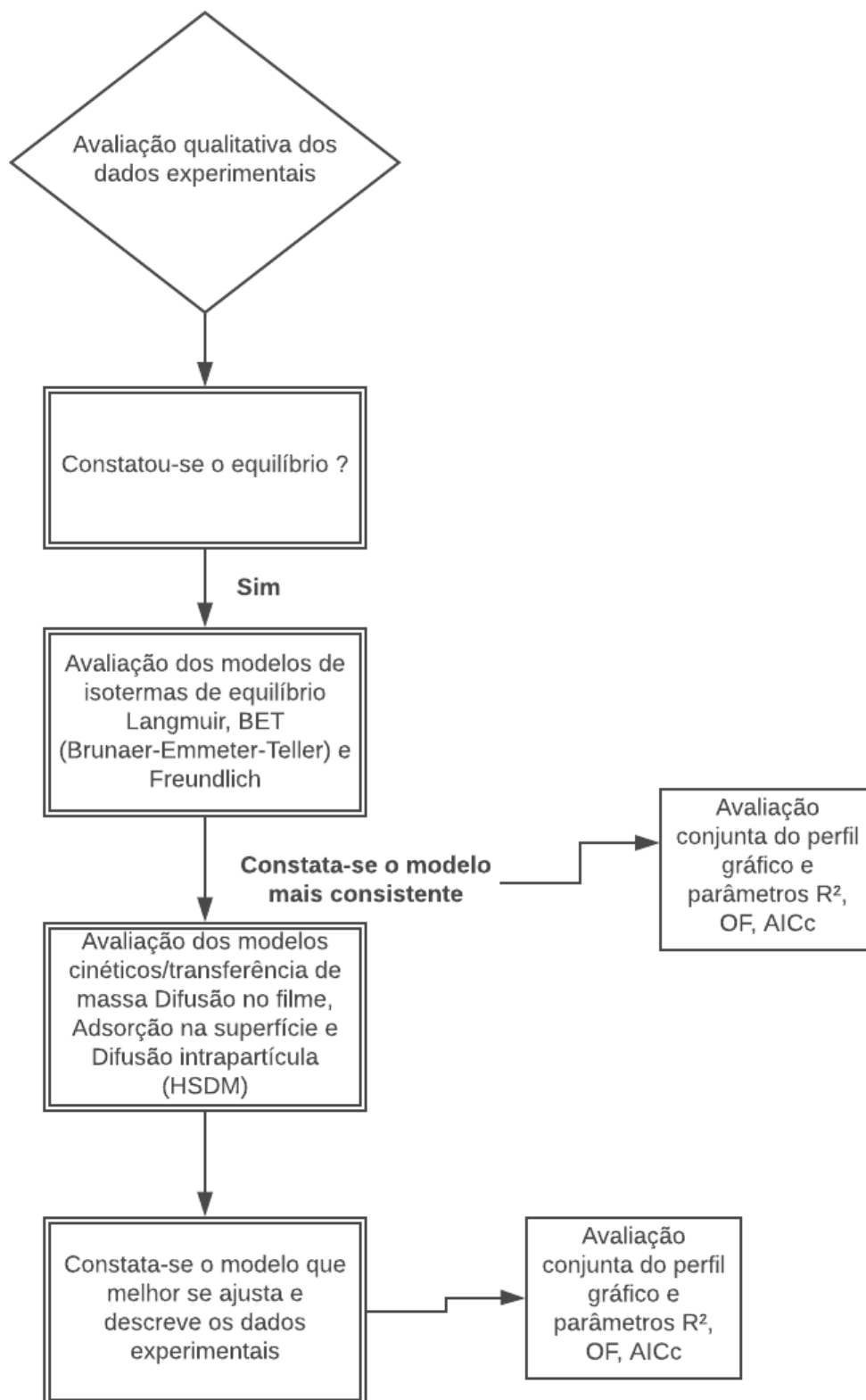


Figura 3 Fluxograma das etapas envolvidas na avaliação da modelagem matemática.

Estudo de equilíbrio

Constatada qualitativamente a condição de equilíbrio, foram avaliados três modelos matemáticos de equilíbrio Langmuir, BET (Brunauer-Emmett-Teller) e Freundlich, e suas respectivas equações, hipóteses e pressupostos são apresentados no Quadro 2. Após verificar-se o modelo de equilíbrio com melhor ajuste ao conjunto de dados experimentais, modelou-se a cinética de adsorção. Utilizou-se o software Maple para a modelagem.

Quadro 2 Modelos matemáticos de isotermas de equilíbrio aplicados aos dados experimentais

Modelos	Equações	Pressupostos/Hipóteses
Langmuir (modelo de equilíbrio teórico)	$q_{eq} = \frac{K_L q_{max} C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Eq. (2)}$ <p> K_L (L mg⁻¹): constante de Langmuir; q_{eq} (mg g⁻¹): concentração de ATZ nos BC's em equilíbrio; e q_{max} (mg g⁻¹): concentração máxima de ATZ adsorvida. </p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. A superfície é homogênea e a energia de adsorção é igual em todos os sítios ativos; 2. Não há interação entre moléculas adsorvidas; e 3. A adsorção ocorre em monocamada.
Brunauer-Emmett-Teller (BET) (modelo derivado de Langmuir)	$q_{eq} = \frac{q_{max} K_S C_e}{(1 - K_L C_{eq})(1 + (K_S - K_L) C_{eq})} \quad \text{Eq. (3)}$ <p> q_{max}: quantidade de ATZ adsorvida nos sítios disponíveis na superfície dos BC's (isto é, monocamada) (mg g⁻¹); K_S: constante de equilíbrio de adsorção em monocamada (L mg⁻¹); e K_L: constante de equilíbrio de adsorção multicamada (L mg⁻¹). </p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. A adsorção ocorre em várias camadas, independentes e imóveis; 2. O equilíbrio é alcançado para cada camada individualmente; 3. A adsorção é aproximadamente igual à condensação, exceto na primeira camada. Além disso, a superfície é energeticamente homogênea (a energia de adsorção não muda com o progresso da adsorção na mesma camada) e não há interação entre moléculas adsorvidas, mesmos pressupostos já utilizados na teoria de Langmuir (DO, 1998).
Freundlich (modelo empírico)	$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. (4)}$ <p> K_F (L mg⁻¹): constante de Freundlich, referente à concentração máxima de ATZ; n: constante de Freundlich referente à eficiência da adsorção; e C_{eq} (mg L⁻¹): concentração de ATZ na fase aquosa em equilíbrio. </p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Superfícies heterogêneas; 2. Há interação entre moléculas adsorvidas; e 3. Cada camada é independente uma da outra e não há interação entre as camadas, ou seja, um sistema multicamada.

Os parâmetros $q_{máx}$, K_L , K_S , K_F e n , descritos no Quadro 2, foram fornecidos por meio dos dados experimentais. Os ajustes dos modelos foram avaliados pelos coeficientes de determinação (R^2), função objetivo (OF) (Equação 5) e critério de Akaike corrigido (AICCc) (HURVICH e TSAI, 1991), estimado a partir das equações 6 e 7. Recomenda-se a avaliação do critério de Akaike corrigido (AICc) para relação n/p (número de amostras/parâmetros do modelo) inferior a 40 (BURNHAM e ANDERSON, 2004).

$$OF = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{q}_{eq}^{exp} - \bar{q}_{eq}^{mod}}{\bar{q}_{eq}^{exp,n}} \right)^2 \quad \text{Eq. (5)}$$

Em que: n: número de dados experimentais de equilíbrio; q_{eq}^{-exp} : concentrações médias de ATZ nos BC's no equilíbrio obtido experimentalmente; q_{eq}^{-mod} : concentrações médias de ATZ nos BC's no equilíbrio obtido pelo modelo; e $q_{eq}^{-exp,n}$: concentração média de ATZ nos BC's no equilíbrio dos enésimos dados experimentais.

$$AIC = n \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{q}_{exp,i} - \bar{q}_{mod,i})^2}{n} \right) + 2(p + 1) \quad \text{Eq. (6)}$$

$$AICc = AIC + \frac{2(p+1)(p+2)}{n-p-2} \quad \text{Eq. (7)}$$

Em que, AIC: critério de informação Akaike; AICc: critério de informação Akaike corrigido; $q_{exp,i}$: concentrações médias de ATZ na fase sólida dos dados experimentais; $q_{mod,i}$: concentrações calculadas pelo modelo; n: número de observações experimentais; e p: número de parâmetros do modelo ajustado.

Cinética de adsorção

Após verificar-se o modelo de isoterma experimental de equilíbrio com melhor ajuste aos dados, os parâmetros obtidos de tal modelo foram aplicados à investigação do mecanismo de transferência de massa, avaliado dentro dos modelos cinéticos. Para tanto, três modelos cinéticos foram analisados, e suas respectivas equações e considerações são apresentadas no Quadro 3. Utilizou-se o software Maple para a modelagem.

Quadro 3 Modelos matemáticos de cinética de adsorção/transferência de massa aplicados aos dados experimentais

Modelos	Equações	
Difusão no filme	$\frac{\partial}{\partial t} q(t) = \frac{K_f}{\rho_s} (C(t) - C_s(t)) \quad \text{Eq. (8)}$ (RUTHVEN, 1984 e HINES; MADDOX, 1985) q: concentração da ATZ nos BC's (mg g ⁻¹), C: concentração da ATZ na fase líquida (mg L ⁻¹); C _s : concentração de ATZ na interface sólido-líquido no equilíbrio (mg L ⁻¹), K _F : coeficiente de difusão externa (min ⁻¹); e ρ _S : densidade dos BC's (g L ⁻¹).	A transferência de massa da ATZ através de filme líquido externo foi descrita como uma difusão unidimensional em uma camada plana. Os parâmetros K _F foram estimados a partir dos dados experimentais cinéticos de adsorção.
Adsorção na superfície	$\frac{\partial}{\partial t} q(t) = K_a(q_{max} - q(t))C(t) - K_d q(t) \quad \text{Eq. (9)}$ (THOMAS, 1944) K _a : constante cinética de adsorção (L mg ⁻¹ min ⁻¹), K _d : constante cinética de dessorção (min ⁻¹).	Baseadas em adsorção e dessorção de Langmuir, considerando-se a adsorção na superfície etapa limitante. No equilíbrio, a expressão $\frac{\partial}{\partial t} = 0$, logo, a Equação 9 se converte na Equação (2) – expressão de Langmuir. Os parâmetros K _a foram estimados a partir dos dados experimentais cinéticos de adsorção.
Difusão intrapartícula (Derivado da Lei de Fick)	$\frac{\partial}{\partial t} q(r, t) = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} q(r, t) \right) \quad \text{Eq. (10)}$ q: concentração da atrazina nos BC's (mg g ⁻¹), e	Os BC's foram considerados homogêneos e as partículas como conchas esféricas. O

	D_{ef} ($cm^2 h^{-1}$): parâmetro cinético coeficiente de difusão efetivo nos BC's. Em que as condições de contorno deste modelo foram descritas como:	modelo de difusão sólida homogênea (método HSDM) foi o modelo aplicado à difusão intrapartícula, que pode descrever a transferência de massa em uma esfera amorfa e homogênea (COONEY, 1999). As condições de contorno indicam que foram considerados a resistência à transferência de massa externa desprezível e o equilíbrio instantâneo na interface sólido-líquido. Os parâmetros D_{ef} foram estimados a partir dos dados experimentais cinéticos de adsorção.
	$\frac{\partial}{\partial t} q(r = 0, t > 0) = 0$ Eq. (11)	
	$q(r = R, t > 0) = \text{function}(C(t))$ Eq. (12)	
	R (cm): raio das partículas dos bc's.	
	Neste trabalho, uma equação adicional foi utilizada para calcular a concentração média da ATZ nos BC's	
	$\bar{q}(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 q(r, t) dr$ Eq. (13)	

Os ajustes dos modelos foram avaliados pelos coeficientes de determinação (R^2), função objetivo (OF) (Equação 5) e critério de Akaike corrigido (AICc) (HURVICH e TSAI, 1991) (Equações 6 e 7).

O método linear foi utilizado no modelo matemático de difusão intrapartícula (Equações 10, 11, 12 e 13). A equação diferencial parcial (Equação 10) foi discretizada em relação à coordenada r , resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias em relação ao tempo. Este sistema com condições de contorno iniciais foi solucionado pelo método de Runge-Kutta-Fehlberg (RKF). E os modelos matemáticos difusão no filme externo (Equação 8) e adsorção na superfície (Equação 9) foram solucionados utilizando o método Rosenbrok, codificados pelo software Maple (MONTE BLANCO et al., 2017).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Modelagem matemática

Estudo de equilíbrio da atrazina

No estudo de equilíbrio da atrazina nos seis biocarvões os dados experimentais foram utilizados na avaliação de três modelos de isothermas Langmuir, BET e Freundlich, no qual, são apresentados na Tabela 1 os valores dos parâmetros de ajuste das isothermas: função objetivo (OF), coeficiente de determinação (R^2) e critério de informação de Akaike corrigido (AICc), bem como, os parâmetros q_{max} , K_L , K_S , K_F e n .

Tabela 1 Valores estimados dos parâmetros dos modelos de isoterma aplicados aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção de atrazina em BN350, BN450, BN550, BB500, BT500 e BF500

Modelos	Parâmetros	Biocarvões					
		BN350	BN450	BN550	BB500	BT500	BF500
Langmuir	q_{max}^a ($mg g^{-1}$)	2,7625	4,4177	2,2697	2,4157	1,9012	1,6407
	K_L^b ($L mg^{-1}$)	0,3208	0,4346	0,5967	0,8977	1,3055	0,9805
	OF	0,0047	0,0068	0,0195	0,0018	0,0036	0,0079
	R^2	0,9965	0,9955	0,9844	0,9986	0,9977	0,9940

	AICc	-21,70	-11,27	-10,58	-40,26	-33,25	-17,39
BET	q_{\max} (mg g ⁻¹)	1,4280	3,0394	1,1979	2,0179	1,9012	1,2189
	K_s^c (L g ⁻¹)	0,9443	0,7531	2,6753	1,2795	1,3055	2,0368
	K_L^d (L g ⁻¹)	0,0480	0,0367	0,0598	0,0200	0,0000	0,0300
	OF	0,0072	0,0058	0,00004	0,0004	0,0036	0,0026
	R ²	0,9949	0,9960	0,9996	0,9996	0,9977	0,9979
	AICc	12,89	15,52	-3,74	-33,93	-19,25	4,60
Freundlich	K_F^e (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{1/n}	0,7489	1,3852	0,8923	1,1869	1,1203	0,8486
	n^f	0,4951	0,5012	0,3931	0,3135	0,2325	0,2814
	OF	0,0069	0,0048	0,0047	0,0048	0,0229	0,0021
	R ²	0,9949	0,9966	0,9961	0,9964	0,9851	0,9983
	AICc	-17,10	-20,39	-20,40	-28,15	-19,82	-27,44

^aconcentração máxima de ATZ adsorvida

^bconstante de equilíbrio de Langmuir

^cconstante de equilíbrio de adsorção em monocamada

^dconstante de equilíbrio de adsorção multicamada

^econstante de Freundlich, referente à concentração máxima de ATZ

^fconstante de Freundlich referente à eficiência da adsorção

A Figura 4 apresenta os dados de equilíbrio experimental juntamente com os ajustes de isotermas de Langmuir, Freundlich e BET para BN350 (Figura 4a), BN450 (Figura 4b), BN550 (Figura 4c), BB500 (Figura 4d), BT500 (Figura 4e) e BF500 (Figura 4f).

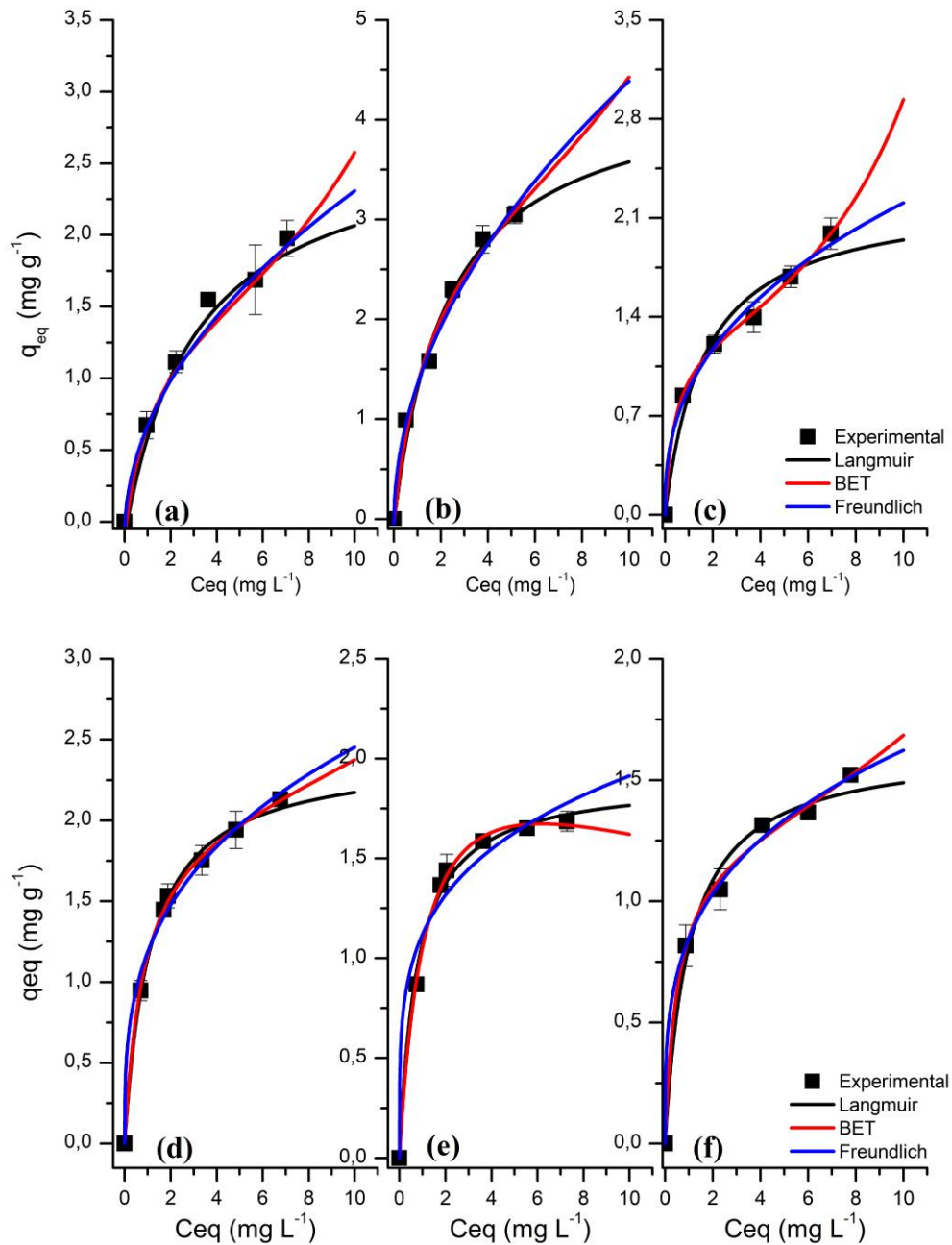


Figura 4 Dados experimentais de equilíbrio da adsorção de atrazina em BN350 (a), BN450 (b), BN550 (c), BB500 (d), BT500 (e) e BF500 (f).

Os perfis dos gráficos das isothermas indicam como os biocarvões efetivamente adsorvem a atrazina e se o processo de adsorção é ou não favorável. Considera-se adsorção favorável os perfis de isothermas que apresentam o formato côncavo (GEANKPOLIS, 1993; MCCABE et al., 2001). Logo, é possível afirmar que a adsorção da atrazina é favorável para todos os biocarvões estudados, uma vez que os biocarvões BN350, BN450, BN550, BB500, BT500 e BF500 apresentam perfis côncavos, conforme exposto na Figura 4. Indicando que a atrazina pode ser eficientemente adsorvida nos biocarvões de bambu.

Para inferirmos o modelo de isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais, é necessária uma avaliação conjunta entre os parâmetros estatísticos de ajuste e a representação gráfica da isoterma experimental, ou seja, uma avaliação dos resultados

mostrados na Tabela 1 e na Figura 4. Diante disso, para o sistema estudado, o modelo de isoterma de Langmuir se mostra mais consistente ao ajuste dos dados para todos os seis biocarvões pesquisados. Portanto, é possível que o mecanismo envolvido na adsorção da atrazina nos biocarvões seja a quimissorção, e que a adsorção se processe por ligações covalentes, compartilhamento ou transferência de elétrons. Além disso, na quimissorção as interações são irreversíveis e de duas ordens de grandeza mais fortes que as interações da fisissorção (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020).

BN350 claramente se ajustou mais adequadamente ao modelo de Langmuir, uma vez que, apresentou maior R^2 , menor OF, menor AICc (Tabela 1). Além disso, a análise gráfica da isoterma experimental indica que o modelo de Langmuir é o mais adequado para descrever os dados de equilíbrio de adsorção de atrazina em tal biocarvão (Figura 4a).

BN450 apresentou baixo valor de AICc (-11,27) e isoterma experimental graficamente condizente com o modelo de Langmuir (Tabela 1, Figura 4b). De acordo com a classificação de Giles (1960), as isotermas de adsorção sólido-líquido de classificação L (Langmuir) apresentam uma inclinação não linear e côncava em relação à abcissa. Isso indica que existe a formação de uma monocamada na superfície e, conforme os sítios vazios do biocarvão são preenchidos, torna-se mais difícil para a atrazina ocupar sítios disponíveis. BN550 apresentou bons ajustes de dados e representação gráfica, condizentes ao modelo de Langmuir.

Para BB500, observa-se que tanto BET quanto Langmuir se ajustaram adequadamente aos dados, apresentando maiores valores de R^2 , menores OF e AICc. Entretanto, a representação gráfica apresentou uma tendência ao modelo de Langmuir (Figuras 4c e 4d) (Classificação Giles 1960). Baseado nos valores de R^2 , OF e AICc, os melhores ajustes para BT500 foram os modelos de Langmuir e BET, contudo, o valor $K_L=0,0000$ é um indicativo de que a isoterma de BET se reduz à Langmuir e que a multicamada não é formada. Esta informação é confirmada pela representação gráfica, posto que a isoterma experimental tende ao modelo de isoterma de Langmuir (Figura 4e). Para BF500, os menores valores de AICc são observados para os modelos de Freundlich e Langmuir, todavia, a representação gráfica aponta ajuste mais adequado ao modelo de Langmuir (Figura 4f), ou seja, assume-se a adsorção em monocamada da atrazina em uma superfície homogênea do biocarvão.

Com relação à capacidade máxima de adsorção (q_{max}), parâmetro advindo do modelo de isoterma de Langmuir, observa-se maior capacidade de adsorção da atrazina em BN450 (4,42 mg g⁻¹) e menor capacidade de adsorção da atrazina em BF500 (1,64 mg g⁻¹). Amézquita-Marroquina et al. (2020) pesquisaram a adsorção da atrazina em biocarvões de casca de mangostão e verificaram maiores valores de q_{max} se comparados ao presente estudo (24,92 mg g⁻¹ (Tpirólise 700 °C), 51 mg g⁻¹ (Tpirólise 800 °C) e 22,54 mg g⁻¹ (Tpirólise 900 °C)). Entretanto, os biocarvões estudados pelos autores em questão foram produzidos em maiores temperaturas de pirólise e passaram pelo processo de ativação em CO₂. Isso

provavelmente conferiu-lhes maiores valores de capacidade de adsorção. Chen et al. (2011) pesquisaram a adsorção de poluentes orgânicos e fosfatos em biocarvão produzido de casca de laranja e verificaram q_{\max} de $0,007 \text{ mg g}^{-1}$ para o biocarvão produzido a $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $0,477 \text{ mg g}^{-1}$ para o biocarvão produzido a $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Zhao et al. (2013) estudaram a adsorção de atrazina em biocarvão de palha de milho produzido a $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e obtiveram q_{\max} de $7,8 \text{ mg g}^{-1}$.

Cinética de adsorção da atrazina

A identificação da etapa limitante de transferência de massa fornece informações fundamentais sobre o processo e pode ser usada como uma ferramenta para a ampliação e otimização do processo de adsorção da atrazina em biocarvões. Logo, para o estudo de cinética de adsorção da atrazina nos seis biocarvões, os dados experimentais foram utilizados na avaliação de três modelos de transferência de massa, difusão no filme, adsorção na superfície e difusão intrapartícula (HSDM). Os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos estão apresentados na Tabela 2: função objetivo (OF), coeficiente de determinação (R^2), critério de informação de Akaike corrigido (AICc), e os parâmetros K_f , K_a e D_{ef} .

Tabela 2 Valores estimados dos parâmetros dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais da adsorção de atrazina em BN350, BN450, BN550, BB500, BT500 e BF500.

Modelo cinético	Parâmetros	Biocarvões					
		BN350	BN450	BN550	BB500	BT500	BF500
Difusão no filme	$K_f^a (\text{h}^{-1})$	24,8454	30,6786	21,4820	4,2698	4,0496	5,8216
	OF	0,4608	2,0568	0,4920	0,1056	0,0688	0,1101
	R^2	0,8714	0,8940	0,8989	0,9643	0,9815	0,9292
	AICc	-38,21	-18,78	-37,36	-57,35	-62,92	-56,81
Adsorção na superfície	$K_a^b (\text{L mg}^{-1} \text{ h}^{-1})$	$5,84 \times 10^{-3}$	$4,60 \times 10^{-3}$	$6,82 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,82 \times 10^{-3}$	$3,05 \times 10^{-3}$
	OF	0,4450	2,0074	0,2658	0,0992	0,0459	0,0866
	R^2	0,8868	0,9048	0,9150	0,9541	0,9789	0,9329
	AICc	-38,66	-19,08	-38,07	-58,17	-68,18	-59,94
Difusão intrapartícula	$D_{ef}^c (\text{cm}^2 \text{ h}^{-1})$	$1,62 \times 10^{-8}$	$1,25 \times 10^{-8}$	$1,51 \times 10^{-8}$	$3,15 \times 10^{-9}$	$3,65 \times 10^{-9}$	$5,41 \times 10^{-9}$
	OF	0,1839	0,9488	0,1783	0,0684	0,0188	0,0462
	R^2	0,9618	0,9602	0,9714	0,9603	0,9877	0,9631
	AICc	-50,15	-28,82	-50,55	-63,00	-79,80	-68,08

^a K_f : coeficiente de difusão externa

^b K_a : constante cinética de adsorção

^c D_{ef} : coeficiente de difusão efetiva

A Figura 5 apresenta a cinética experimental e simulada para modelos difusão no filme, adsorção na superfície e difusão intrapartícula, nos seis biocarvões, na concentração de mg L^{-1} , BN350 (Figura 5a), BN450 (Figura 5b), BN550 (Figura 5c), BB500 (Figura 5d), BT500 (Figura 5e) e BF500 (Figura 5f).

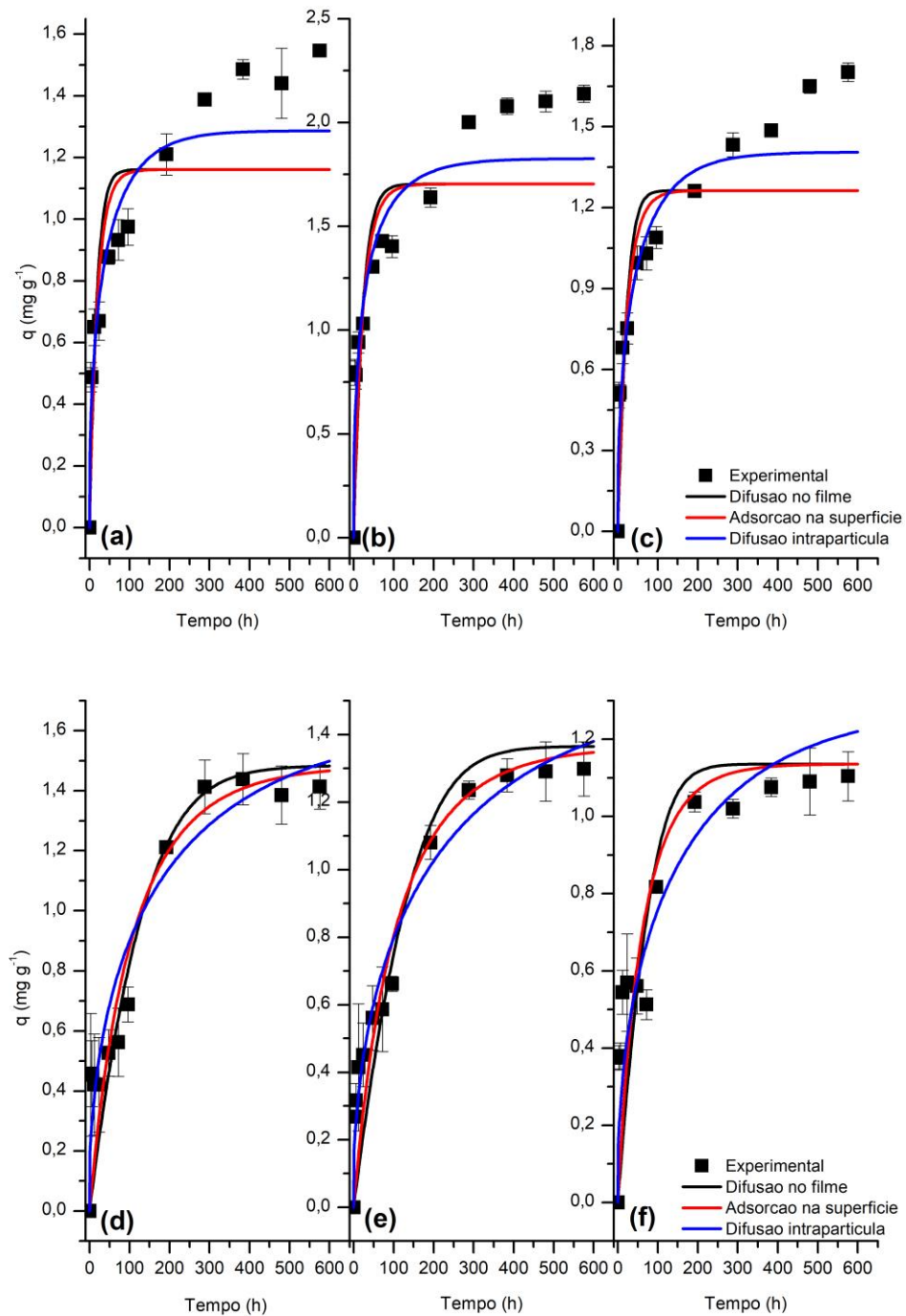


Figura 5 Cinética de adsorção e dados de modelagem da atrazina em biocarvão de bambu na concentração de 4 mg L^{-1} para os seis biocarvões, BN350 (a), BN450 (b), BN550 (c), BB500 (d), BT500 (e) e BF500 (f).

A Figura 5 mostra que os seis biocarvões apresentaram perfil cinético semelhante, com ocupação intensa dos sítios disponíveis pelas moléculas de atrazina nos tempos iniciais, seguida de adsorção mais lenta até a fase de equilíbrio. E o tempo de equilíbrio foi obtido em aproximadamente 288 horas, tempos de equilíbrio menores são observados na literatura (LIU et al. 2015; MANDAL et al., 2017; AMÉZQUITA-MARROQUÍNA et al., 2020). Contudo, considerando a natureza heterogênea e as estruturas porosas dos biocarvões, a adsorção da atrazina pode levar mais tempo para alcançar o verdadeiro equilíbrio. Destaca-se que apesar

do tempo de equilíbrio mais longo, em curto período, uma grande quantidade de atrazina já estava adsorvida, indicando uma cinética favorável. Além disso, é possível observar as quantidades adsorvidas (mg g^{-1}) de 1,4 (BN350), 2,0 (BN450), 1,4 (BN550), 1,4 (BB500), 1,3 (BT500) e 1,1 (BF500), seguindo a ordem de adsorção de $\text{BN450} > \text{BN350} = \text{BN550} = \text{BB500} = \text{BT500} > \text{BF500}$ (Figura 5).

Diante da interpretação concomitante entre os resultados apresentados na Tabela 2 e Figura 5, é possível afirmar que, para os seis biocarvões, o modelo de transferência de massa de difusão intrapartícula descreve satisfatoriamente os dados cinéticos do sistema atrazina-biocarvões, uma vez que esses apresentaram maiores coeficientes de determinação (R^2), menores valores do parâmetro função objetivo (OF), menores valores de critério de Akaike corrigido (AICc) e interpretação gráfica da cinética experimental condizentes com a cinética simulada do modelo de difusão intrapartícula, concluindo que as moléculas de atrazina foram transportadas por difusão para interior dos poros dos biocarvões.

Estudos realizados por Chang et al. (2005) e Marin et al. (2014) relatam que a difusão intrapartícula é a etapa limitante da transferência de massa do processo de adsorção. Além disso, o modelo de difusão intrapartícula responde satisfatoriamente aos processos adsorptivos envolvendo adsorventes com morfologia porosa (NACKE et al., 2017). Vale ressaltar, para que a difusão intrapartícula seja significativa, outros fatores que afetam a adsorção podem ocorrer simultaneamente (ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

Considerando a predominância do modelo de difusão intrapartícula nos sistemas estudados, é importante a avaliação do parâmetro coeficiente de difusão efetiva (D_{ef}) da atrazina nos BC's. Observa-se que a ordem de grandeza é semelhante para os biocarvões produzidos da espécie *Guadua sp.* e superiores para os demais biocarvões estudados, que também apresentam ordem de grandeza semelhante entre si (10^{-9}) (Tabela 2). Baup et al. (2000) avaliaram a adsorção de pesticidas em carvão ativado pelo mecanismo de difusão intrapartícula e obtiveram D_{ef} na ordem de 10^{-6} e 10^{-7} ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$), para diferentes pesticidas. Entretanto, não foram encontrados na literatura valores de D_{ef} para a adsorção de atrazina em biocarvão de bambu.

CONCLUSÃO

Os resultados indicaram que o tempo de equilíbrio de adsorção da atrazina nos biocarvões é de 12 dias e todos biocarvões apresentam significativa capacidade de adsorção da atrazina. Contudo, BN450 demonstrou maior capacidade de adsorção. A isoterma de Langmuir foi capaz de descrever os dados experimentais de equilíbrio, para todos os biocarvões, e a maior capacidade máxima de adsorção verificada para a atrazina foi de $4,42 \text{ mg g}^{-1}$ em BN450. O modelo de difusão intrapartícula descreveu consistentemente os dados cinéticos da adsorção de atrazina nos seis biocarvões.

Os modelos de isoterma de equilíbrio e o modelo cinético de transferência de massa foram conclusivos e orientaram quanto aos mecanismos envolvidos na adsorção da atrazina nos biocarvões de bambu.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Embrapa Florestas pela concessão dos biocarvões, à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e Tecnológico) processo 88881.134257 / 2016-01 do Programa Internacional de Doutorado (PDSE) pelo financiamento deste estudo, à UNIOESTE (Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Cascavel) e ao PGEAGRI (Pós-Graduação em Engenharia Agrícola).

REFERÊNCIAS

- AHMAD, A.L.; TAN, L.S.; SHUKOR, A.R.S. Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 71-77, 2008.
- ALBUQUERQUE, F.P.; OLIVEIRA, J.L.; MOSCHINI-CARLOS, V.; FRACETO, L.F. An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: Perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. **Science of the Total Environment**, v. 700, 2020.
- AL-GHOUTI, M.A.; DA'ANA, D.A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, In Press, Journal Pre-proof, 2020.
- AMÉZQUITA-MARROQUÍN, C.P.; TORRES-LOZADA, P.; GIRALDO, L.; HÚMPOLA, P.D.; RIVERO, E.; POON, P.S.; MATOS, J.; MORENO-PIRAJÁN, J.C. Sustainable production of nanoporous carbons: Kinetics and equilibrium studies in the removal of atrazine. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 562, p. 252-267, 2020.
- BARCANSKA, H.; SAJDAK, M.; SZCZYPKA, K.; SWIENTEK, A.; TWOREK, M.; KUREK, M. Atrazine, triketone herbicides, and their degradation products in sediment, soil and surface water samples in Poland. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 644-658, 2017.
- BAUP, S.; JAFFRE, C.; WOLBERT, D.; LAPLANCHE, A. Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: Determination of surface diffusivities using simple batch experiments. **Adsorption**, v. 6, p. 219-228, 2000.
- BEQUETTE, W.B. **Process Dynamics Modeling, Analysis and Simulation**, Prentice Hall, 1998.
- BURNHAM, K.P.; ANDERSON, D.R. Multimodel inference: understanding AIC and BIC in model selection. **Sociological Methods and Research**, v. 33, p. 261-304, 2004.
- CHANG, S.; WAITE, T.D.; FANE, A.G.A simplified model for trace organics removal by continuous flow PAC adsorption/submerged membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 253, p. 81-87, 2005.
- CHEN, B. ZHOU, D. ZHU, L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 5137-5143, 2008.
- CHEN, B.; CHEN, Z.; LV, S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 716-723, 2011.
- CONTRERAS, C.B.M.; CAMACHO, V.J.; FERNÁNDEZ-MORALES, J.F.; CAÑIZARES, C.P.; RODRIGO, R.A.M. Biodegradability improvement and toxicity reduction of soil washing effluents polluted with atrazine by means of electrochemical pre-treatment: Influence of the anode material. **Journal of Environmental Management**, v. 255, 2020.
- COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Lewis Publishers, Boca Raton, 1999.
- DO, D.D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. **Series on chemical engineering**, v. 2, p. 84-85, 1998.

DOU, R.; SUN, J.; DENG, F.; WANG, P.; ZHOU, H.; WEI, Z.; CHEN, M.; HE, Z.; LAI, M.; YE, T.; ZHU, L. Contamination of pyrethroids and atrazine in greenhouse and open-field agricultural soils in China. **Science of the Total Environment**, v. 701, 2020.

FANG, H.; LIAN, J.J.; WANG, H.F.; CAI, L.; YU, Y.L. Exploring bacterial community structure and function associated with atrazine biodegradation in repeatedly treated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 457-465, 2015.

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

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**. 4th ed., New York: PTR Prentice Hall, 1993, 1026p.

GILES, C. H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GRUNDGEIGER, E.; LIM, H. Y.; FROST, L. R.; AYOKO, A.G.; XI, Y. Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine. **Applied Clay Science**, v. 105, p. 252-258, 2015.

HINES, A.L., MADDOX, R.N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**, Prentice-Hall PTR, New Jersey, 1985, 542 p.

HURVICH, C.M., TSAI, C.L. Bias of the corrected AIC criterion for underfitted regression and time series models. **Biometrika**, v.78, p.499-509, 1991.

JABLONOWSKI, N.D.; SCHÄFFER, A.; BURAUDEL, P. Still present after all these years: Persistence plus potential toxicity raise questions about the use of atrazine. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 18, p. 328-331, 2011.

KEILUWEIT, M.; NICO, S.P.; JOHNSON, M.G.; KLEBER, M. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 1247-1253, 2010.

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.

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

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

MANDAL, A.; SINGH, N.; PURAKAYASTHA, T.J. Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal. **Science of the Total Environment**, v. 577, p. 376-385, 2017.

MARIN, P.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; OLIVEIRA, S.P. D.; 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.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International. 6th ed., 2001.

MOEINI, Z.; AZHDARPOOR, A.; YOUSEFINEJAD, S.; HASHEMI, H. Removal of atrazine from water using titanium dioxide encapsulated in salicylaldehyde–NH₂–MIL-101 (Cr): Adsorption or oxidation mechanism. **Journal of Cleaner Production**, v. 224, p. 238-245, 2019.

MONTE BLANCO, S.P.D.; SCHEUFELE, F.B.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MARIN, P.; KROUMOV, A.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.

MONTIEL-LEÓN, J.; MUNOZ, G.; VO DUY, S.; TIEN DO, D.; SAUVÉ, S. An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: Perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. **Environmental Pollution**, v. 250, p. 29-39, 2019.

NACKE, H.; JÚNIOR, A.C.G.; COELHO, G.F.; SCHWANTES, D.; CAMPAGNOLO, M.A.; LEISMANN, E.A.V.; JÚNIOR, E.C.; MIOLA, A.J. Removal of Cd (II) from water using the waste of jatropha fruit (*Jatropha curcas* L.). **Applied Water Science**, v. 7, p. 3207–3222, 2017.

ÖZCAN, A.S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 39-46, 2004.

REN, X.; SUN, H.; WANG, F.; ZHANG, P.; ZHU, H. Effect of aging in field soil on biochar's properties and its sorption capacity. **Environmental Pollution**, v. 242, p. 1880-1886, 2018.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, J. Wiley & Sons, New York, 1984.

SILVESTRE, G.F.; MAIA, C.M.B.; GUIOTOKU, M. Biochar de bambus nativos: *Merostachys skvortzovii* e *Chusquea aff. meyeriana*. **XII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas**, 2017.

SUN, J.T.; PAN, L.L.; ZHAN, Y.; TSANG, D.C.W.; ZHU, L.Z.; LI, X.D. Atrazine contamination in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China and associated health risks. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 39, p. 369-378, 2017.

SUO, F.; YOU, X.; MA, Y.; LI, Y. Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 235, p. 918-925, 2019.

THOMAS, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of American Chemical Society**, v. 66, p. 1664-1666, 1944.

WANG, P.; LIU, X.; YU, B.; WU, X.; XU, J.; DONG, F.; ZHENG, Y. Characterization of peanut-shell biochar and the mechanisms underlying its sorption for atrazine and nicosulfuron in aqueous solution. **Science of the Total Environment**, v. 702, 2020.

WANG, W.; CHEN, J.; GAO, M.; HUANG, Y.; ZHANG, X.; YU, H. Photocatalytic degradation of atrazine by boron-doped TiO₂ with a tunable rutile/anatase ratio. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 195, p. 69-76, 2016.

WEI, X.; WU, Z.; WU, Z.; YE, B.C. Adsorption behaviors of atrazine and Cr (III) onto different activated carbons in single and co-solute systems. **Powder Technology**, v. 329, p. 207-216, 2018.

XU, X.; CAO, X.; ZHAO, L.; ZHOU, H. LUO, Q. Interaction of organic and inorganic fractions of biochar with Pb(II) ion: further elucidation of mechanisms for Pb(II) removal by biochar. **RSC Advances**, v. 4, p. 44930-44937, 2014.

YANG, W.; WANG, Z.; SONG, S.; HAN, J.; CHEN, H.; WANG, X.; SUN, R.; CHENG, J. Adsorption of copper(II) and lead(II) from seawater using hydrothermal biochar derived from *Enteromorpha*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 149, 2019.

YU, T.; WANG, L.; MA, F.; WANG, Y.; BAI, S. A bio-functions integration microcosm: Self-immobilized biochar-pellets combined with two strains of bacteria to remove atrazine in water and mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, 2020.

ZHANG, L.; HAN, C.; ZHANG, G.; DIONYSIOU, D.D.; NADAGOUDA, N.M. PEG-assisted synthesis of crystal TiO₂ nanowires with high specific surface area for enhanced photocatalytic degradation of atrazine. **Chemical Engineering Journal**, v.268, p.170-179, 2015.

ZHANG, Y.; CAO, B.; ZHAO, L.; SUN, L.; GAO, Y.; LI, J.; YANG, F. Biochar-supported reduced graphene oxide composite for adsorption and co-adsorption of atrazine and lead ions. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 147-155, 2018.

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 behavior of atrazine. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 338–344, 2013.

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

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista a inovação científica, a importância na gestão ambiental e a problemática dos impactos gerados pelos pesticidas quando esses não atingem o alvo na agricultura, os biocarvões de bambu estudados apresentaram potencialidades como adsorventes da atrazina. De forma mais ampla, os biocarvões apresentados na presente pesquisa representam uma alternativa para a imobilização da atrazina. Assim, futuros estudos podem avaliar a viabilidade da utilização em larga escala de biocarvões de bambu como adsorventes de pesticidas.

O primeiro artigo além de apresentar a capacidade de adsorção dos biocarvões de bambu, o tempo de equilíbrio cinético e indícios dos modelos cinéticos e modelos de equilíbrio de isotermas que governam o sistema biocarvão de bambu - atrazina, ainda contribui com informações relevantes quanto à caracterização dos biocarvões de bambu e sua importância ao processo de adsorção. Diante dos resultados apresentados e das demais contribuições científicas trazidas por outros autores, recomenda-se que futuros estudos sejam realizados visando ao aperfeiçoamento dos biocarvões utilizados. Para isso, sugere-se que sejam produzidos biocarvões de bambu em temperaturas de pirólise mais elevadas e que esses passem por processo de ativação química, o qual contribuirá para a melhoria das características físico-químicas, texturais e morfológicas, e conseqüentemente com a melhor eficiência da adsorção.

O segundo artigo aborda a investigação da capacidade de adsorção da atrazina nos biocarvões de bambu, com viés dos modelos fenomenológicos, complementando o primeiro trabalho uma vez que apresenta o mecanismo envolvido na adsorção atrazina-biocarvão, e ainda elucida bem como exibe resultados conclusivos quanto ao modelo de isoterma de equilíbrio que representa mais adequadamente os dados da presente pesquisa. Isto porque, os modelos fenomenológicos são capazes de retratar os dados de forma realista, pois permitem que sejam realizadas extrapolações para condições sob as quais as variações dos parâmetros não foram estudadas.

De forma geral, a pesquisa em questão colabora com lacunas de conhecimento importantes sobre a utilização de biocarvões como adsorvente de pesticidas e se concentra em esclarecer a complexidade dos processos de adsorção e dos fatores de controle, uma vez que há poucos estudos na literatura, principalmente nacionais, a respeito da adsorção de atrazina em biocarvões de bambu. Além disso, não existem pesquisas a respeito de modelos fenomenológicos na adsorção da atrazina nem de outros pesticidas em biocarvões.