

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DOUTORADO

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ATRAZINA E CARBENDAZIM EM BIOCARVÃO
ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DA PIRÓLISE DA PALHA DE MILHO.**

CLEUCIANE TILLVITZ DO NASCIMENTO

TOLEDO

2019

CLEUCIANE TILLVITZ DO NASCIMENTO

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ATRAZINA E CARBENDAZIM EM BIOCARVÃO
ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DA PIRÓLISE DA PALHA DE MILHO.**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor (a) em Engenharia Química, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Área de Concentração: **Processos químicos e bioquímicos.**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

Co-orientadores: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva e Prof^a. Dr^a. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

TOLEDO – PR - BRASIL, 2019

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

Nascimento, Cleuciane Tillvitz do

Estudo da adsorção de atrazina e carbendazim em biocarvão ativado produzido a partir da pirólise da palha de milho / Cleuciane Tillvitz do Nascimento; orientador(a), Carlos Eduardo Borba; coorientador(a), Edson Antonio da Silva, coorientador(a)II, Melissa Gurgel Adeodato Vieira, 2019.

153 f.

Tese (doutorado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Adsorção. 2. Pesticidas. 3. Biocarvão ativado de palha de milho. 4. Modelagem matemática. I. Borba, Carlos Eduardo. II. Silva, Edson Antonio da. III. Vieira, Melissa Gurgel Adeodato. IV. Título.

CLEUCIANE TILLVITZ DO NASCIMENTO

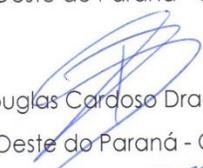
Estudo da adsorção de atrazina e carbendazim em biocarvão ativado produzido a partir da pirólise da palha de milho

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos, linha de pesquisa Processos Químicos e Bioquímicos, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Carlos Eduardo Borba

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



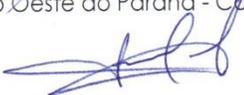
Douglas Cardoso Dragunski

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



Márcia Teresinha Veit

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



Helton José Alves

Universidade Federal do Paraná (UFPR)



Fabiano Bisinella Scheufele

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Toledo, 17 de junho de 2019

Dedicatória

Ao grande Deus, criador e sustentador de todas as coisas, meu maior e eterno amor, à Ele dedico.

Aos meus pais Roberto e Nadir, meu irmão Cleucio, minha cunhada Carla e minha sobrinha Ana Júlia, os grandes amores da minha vida a quem dedico todas as minhas vitórias.

A minha amada avó, Rita Maria de Jesus Nascimento (In memoriam) a quem perdi durante o doutorado, a ela dedico.

Agradecimentos

Agradeço ao soberano Deus, meu criador, salvador, mantenedor e o autor da minha fé. Deus que é sublime em amor, que me concedeu força, resiliência, coragem, determinação, paciência, e paz no decorrer desta longa caminhada que foi o doutorado em Engenharia Química.

Agradeço a toda a minha família, em especial ao meu Pai Roberto e a minha Mãe Nadir, por todo o amor, cuidado, paciência, apoio e compreensão dedicados. Agradeço ao meu irmão Cleucio, a minha cunhada Carla, e a minha sobrinha Ana Júlia pelo apoio e incentivo que me deram durante esta importante etapa da minha vida. A vocês o meu amor e gratidão eternos.

Agradeço ao Professor Dr. Carlos Eduardo Borba pela excepcional orientação, a qual me auxiliou enormemente não apenas no crescimento acadêmico, mas também no crescimento pessoal. Seus ensinamentos, sua humildade, paciência, comprometimento e dedicação serão para sempre lembrados. A você meus sinceros agradecimentos e minha eterna admiração.

Agradeço ao Professor Dr. Edson Antonio da Silva pela excelente co-orientação e pelos valiosos ensinamentos que compartilhou comigo, os quais me auxiliaram muito durante toda a pós-graduação, e que certamente me acompanharão durante toda minha vida.

Agradeço a professora Dr^a. Melissa Gurgel Adeodato Vieira (UNICAMP) pela co-orientação e por todo o auxílio fornecido, em especial nas análises de caracterização dos adsorventes.

Agradeço ao professor Dr. Fernando Palú pelo auxílio na instalação do módulo de pirólise, necessário para a produção do biocarvão utilizado nesta pesquisa.

Agradeço a Fundação Araucária pelo financiamento da pesquisa e concessão da bolsa.

Agradeço aos meus queridos amigos por estarem sempre presentes em minha vida, me dando força e ânimo para prosseguir nessa caminhada em busca do crescimento profissional.

Agradeço a todos os que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. A todos os colegas e amigos do doutorado pelos conhecimentos compartilhados que foram importantes na execução deste trabalho. De modo especial, agradeço aos amigos do laboratório de processos biotecnológicos e de separação, os quais sempre me lembrarei com muito carinho.

“Não sabes? Não ouviste? O Senhor é o eterno Deus, o Criador dos fins da terra. Ele não se cansa nem se fatiga, e não há quem esquadrinhe o seu entendimento. Dá força ao cansado e multiplica a força ao que não tem nenhum vigor. Até os jovens se cansam e se fatigam, eles tropeçam e caem, mas os que esperam no Senhor renovarão as suas forças, subirão com asas como águia; correrão e não se cansarão, caminharão e não se fatigarão” (Isaías 40:28-30).

“Quer te desvies para a direita, quer te desvies para a esquerda, os teus ouvidos ouvirão a palavra que será dita atrás de ti: Este é o caminho; andai por ele” (Isaías 30:21).

“A sabedoria é suprema; portanto, adquira a sabedoria. Sim, com tudo o que possuiis adquira o entendimento” (Provérbios 4:7).

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 AGROTÓXICOS	4
3.1.1 Herbicidas	10
3.1.1.1 Atrazina	12
3.1.2 Fungicidas	16
3.1.2.1 Carbendazim	19
3.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE AGROTÓXICOS EM MEIOS AQUOSOS	22
3.3 ADSORÇÃO	24
3.3.1 Sistema de adsorção	25
3.3.2 Modelagem matemática	28
3.3.3 Equilíbrio de adsorção	28
3.3.4 Cinética de adsorção	34
3.3.5 Modelagem em coluna de leito fixo	37
3.3.6 Adsorventes	39
3.3.7 Carvão ativado	40
3.3.7.1 Produção de carvão ativado com ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	43
3.3.8 Resíduos da agroindústria: Palha de milho	45
3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	47
4. METODOLOGIA	50
4.1 REAGENTES	50
4.2 PREPARO DA BIOMASSA	50
4.3 PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO ATIVADO	50
4.3.1 Efeito das condições de ativação química da palha de milho	52
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA E DO BIOCARVÃO ATIVADO	52
4.4.1 Determinação de umidade da palha de milho	52
4.4.2 Distribuição granulométrica	53
4.4.3 Termogravimetria (TGA)	53
4.4.4 Difractometria de raio X (DRX)	53
4.4.5 Picnometria de gás hélio	54
4.4.6 Sedimentometria de Raio X	54
4.4.7 Fisissorção de nitrogênio	54
4.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	55
4.4.9 Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	55
4.4.10 Microscopia ótica (MO)	55
4.4.11 Determinação do ponto de carga zero (pH _{pcz})	55

4.3.12	Diagrama de especiação para a atrazina e carbendazim	56
4.4	EXPERIMENTOS EM SISTEMA FECHADO E BATELADA.....	57
4.5	QUANTIFICAÇÃO DE ATRAZINA E CARBENDAZIM	58
4.6	MODELAGEM MATEMÁTICA	58
4.6.1	Equilíbrio de adsorção	58
4.6.2	Cinética de adsorção	60
4.7	EXPERIMENTOS EM COLUNA DE LEITO FIXO	63
4.7.1	Planejamento experimental DCCR	64
4.7.2	Cálculo da eficiência da coluna de leito fixo.....	68
4.8	MODELAGEM MATEMÁTICA DA COLUNA DE LEITO FIXO	69
4.8.1	Balanco de massa na fase líquida	69
4.8.2	Balanco de massa na fase sólida.....	70
4.8.3	Identificação dos parâmetros	70
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
5.1	EFEITO DA CONDIÇÕES DE ATIVAÇÃO QUÍMICA DA PALHA DE MILHO	73
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA E DO BIOCARVÃO ATIVADO	75
5.2.1	Distribuição granulométrica da palha de milho não ativada	75
5.2.2	Análises termogravimétricas	76
5.2.3	Difratometria de raio X.....	78
5.2.4	Picnometria de gás hélio	79
5.2.5	Análise de distribuição de tamanhos de partículas e microscopia ótica (Sedimentometria de raio X)	79
5.2.6	Fisissorção de nitrogênio	81
5.2.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raio X (EDS)	83
5.2.8	Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	86
5.2.9	pH _{pcz} do biocarvão da palha de milho.....	87
5.3	EQUÍLÍBRIO DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA	89
5.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA	96
5.5	EQUÍLÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CARBENDAZIM	100
5.6	CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CARBENDAZIM.....	105
5.7	PROVÁVEIS MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA E CARBENDAZIM EM BIOCARVÃO ATIVADO DE PALHA DE MILHO	110
5.8	ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (SR-TXRF)	112
5.9	EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	114
5.10	CONSIDERAÇÕES FINAIS	126
6.	CONCLUSÃO	127
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	128
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129

LISTA DE ABREVIATURAS

IAP – Instituto de águas do Paraná

IPCS – Psicoterapia e Consultoria em Stress e Qualidade de vida

INCA- Instituto nacional do câncer

OMS – Organização Mundial da Saúde

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

SEAB – Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento

DIA - Deisopropilatrazina (2-cloro-4-etilamino-6-amino-s-triazina)

DEDIA - Desetildeisopropilatrazina (2-cloro-4,6-amino-s-triazina)

DEHA - Desetilhidroxiatrazina (2-hidroxi-4-amino-6-isopropilamino-s-triazina)

DIHA - Deisopropilhidroxiatrazina (2-hidroxi-4-etilamino-6-amino-s-triazina)

HA- Hidroxiatrazina (2-hidroxi-4- etilamino-6-isopropilamino-s-triazina)

TGA – Análise de termogravimetria

MEV– Microscopia eletrônica de varredura

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva de raio X

FTIR – Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

MO – Microscopia ótica

PHpcz – Ponto de carga zero

PM-H₃PO₄ – Palha de milho ativada com ácido fosfórico

BA – Biocarvão ativado com ácido fosfórico

BAD – Biocarvão ativado com ácido fosfórico após a adsorção com atrazina

SISAGUA - Sistema de informação de vigilância da qualidade da água para consumo humano

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Movimento dos agrotóxicos no ambiente por caminhos abióticos e bióticos (HAYES & LAWS, 1997).....	6
Figura 3.2. Estrutura química da atrazina	12
Figura 3.3. Estrutura química dos principais fungicidas imidazólicos utilizados no setor agrícola.....	19
Figura 3.4 - Estrutura química do carbendazim	20
Figura 3.5 - Perfil cinético de adsorção em sistema batelada e monocomponentes (Fonte: Adaptado de Borba, 2009).....	26
Figura 3.6 - Perfil dinâmico da coluna de leito fixo (Barros et al., 2004).....	27
Figura 3.7 - Perfis de isotermas de equilíbrio de adsorção (GEANKPOLIS, 1993)	29
Figura 3.8 - Classificação dos tipos de isotermas (Thommes et al., 2015)	30
Figura 3.9-Classificação das isotermas de adsorção para sistema sólido-líquido (Fonte: Giles et al., 1960).	32
Figura 3.10 - Estrutura porosa de uma partícula de adsorvente bidisperso (Fonte: Adaptada de Weber & Smith, 1986).....	35
Figura 3.11- Mecanismo de formação de éster de fosfato pela fosforilação da celulose em temperaturas superiores a 450 °C (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1998).....	45
Figura 3.12- Exemplos de pesticidas encontrados na água potável da região de Curitiba-Paraná (Fonte: SISAGUA, 2019).....	48
Figura 4.1 - Fluxograma para a produção de biocarvão ativado da palha de milho e aplicação na adsorção de atrazina e carbendazim.....	51
Figura 4.2 – Fluxograma para adsorção em coluna de leito fixo: (1) Tanque de alimentação; (2) Bomba peristáltica; (3) Coluna de adsorção; (4) Banho termostático; (5) Ponto de coleta das amostras; (6) Tanque de descarte de efluente (Adaptado de Oliveira e Féris, 2014).....	64
Figura 4.3 - Fluxograma das etapas envolvidas na simulação da coluna de adsorção de atrazina em leito fixo.....	67

Figura 5.1 - Efeito da concentração de H_3PO_4 na capacidade de adsorção do biocarvão da palha de milho (Tempo de contato palha/ativante = 2 horas).....	73
Figura 5.2 - Efeito do tempo de ativação química na capacidade de adsorção do carvão ativado de palha de milho (Concentração de $H_3PO_4 = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$).	74
Figura 5.3 - Distribuição granulométrica da biomassa palha de milho.	75
Figura 5.4 - Curvas de TGA (- - -) e DTG (—) para a palha de milho não ativada (a), palha de milho ativada (b), biocarvão ativado de palha de milho (c), e biocarvão não ativado de palha de milho (d), obtidas sob fluxo de N_2	76
Figura 5.5 - Difractometria de raio X para a palha de milho (a) palha de milho ativada (b), e biocarvão ativado de palha de milho (c).....	79
Figura 5.6 – Densidade volumétrica (a) e volume cumulativo (b) do tamanho de partícula para o biocarvão ativado a partir de difração a laser.	80
Figura 5.7 - Imagem de microscopia ótica do biocarvão de palha de milho em campo escuro.	81
Figura 5.8 - Isoterma de adsorção (—) e dessorção (- - -) de N_2 (a) e distribuição do tamanho de poro (b) do biocarvão ativado.....	82
Figura 5.9 - Imagem de MEV para palha de milho não ativada (a), palha de milho ativada (b), biocarvão ativado (c), biocarvão ativado após o processo de adsorção (d).....	84
Figura 5.10 - FTIR para palha de milho não ativada (a) e biocarvão ativado da palha de milho (b).	86
Figura 5.11 - Determinação experimental de pH_{pcz} do biocarvão ativado de palha de milho	88
Figura 5.12 – Dados experimentais de equilíbrio ● (a), Efeito da variação de pH sob o equilíbrio de adsorção ▲ (b), Isoterma experimental e simulada do sistema atrazina-biocarvão (c), ■ Dados experimentais tratados, — Modelo de isoterma de Langmuir (Condições experimentais: Temperatura = 25°C , Massa de biocarvão = 0,015 a 0,11 g, pH = 2,9 a 2,2) ...	91
Figura 5.13 - Diagrama de especiação da molécula de atrazina em função do pH; (a) Microespécie 1, (b) Microespécie 2, (c) Microespécie 3, (d) Microespécie 4	93
Figura 5.14 - Cinética de adsorção (■) e dados de modelagem (—) da atrazina em biocarvão da palha de milho nas concentrações de $14,5 \text{ mg L}^{-1}$ (a); $22,7 \text{ mg L}^{-1}$ (b); $31,2 \text{ mg L}^{-1}$ (c).....	98

Figura 5.15 - Dados experimentais de equilíbrio ● (a), Efeito da variação de pH sob o equilíbrio de adsorção ▲ (b), Isoterma experimental e simulada do sistema carbendazim-biocarvão (c), ■ Dados experimentais tratados, — Modelo de isoterma de Langmuir (Condições experimentais: Temperatura = 25°C, Massa de biocarvão = 0,0087 a 0,058 g, pH = 5,6 a 4,7)	101
Figura 5.16 - Diagrama de especiação da molécula de carbendazim em função do pH; (a) Microespécie 1, (b) Microespécie 2, (c) Microespécie 3, (d) Microespécie 4.	103
Figura 5.17 - Cinética de adsorção (■) e dados de modelagem (—) do carbendazim em biocarvão da palha de milho nas concentrações de 6,4 mg L ⁻¹ (a); 14,6 mg L ⁻¹ (b); 27,4 mg L ⁻¹ (c).	108
Figura 5.18 - Superfície de resposta das eficiências simuladas da coluna de adsorção de atrazina obtida no planejamento fatorial DCCR.	117
Figura 5.19 - Relação entre D _{ef} e K _S (■) obtidos para a atrazina em diferentes concentrações iniciais de solução (Intercepto = 0,00209; coeficiente angular = 16632; R ² = 0,9453).....	119
Figura 5.20 - Curvas de ruptura experimental (■) e simuladas da coluna de adsorção da atrazina utilizando 15 (- - -) e 3,47 (—) como fatores de proporcionalidade no modelo LDF (Q = 2,5 mL min ⁻¹ e H _L = 13,5 cm).	120
Figura 5.21 - Superfície de resposta das eficiências simuladas da coluna de adsorção de atrazina obtida no planejamento fatorial DCCR, utilizando 3,47 como fator de proporcionalidade no modelo LDF.	121
Figura 5.22 - Curvas de ruptura simuladas para o coluna de adsorção de carbendazim utilizando 15 (- - -) e 4.9 (—) como fatores de proporcionalidade no modelo LDF (Q = 2,5 mL min ⁻¹ e H _L = 13,5 cm).	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos em função da DL50 e cor da faixa	7
Tabela 3.2- Sistema classificatório para a época de aplicação de herbicida	11
Tabela 3.3 - Principais metabólitos da degradação da atrazina	15
Tabela 3.4 - Classificação química de fungicidas	17
Tabela 3.5 - Métodos de remoção de agrotóxicos de sistemas aquosos	24
Tabela 4.1-Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental DCCR.....	65
Tabela 4.2 - Matriz do planejamento DCCR utilizado na simulação da coluna de adsorção de atrazina em leito fixo.....	66
Tabela 5.1 - Composição elementar dos adsorventes produzidos (% massa).....	85
Tabela 5.2 - Valores estimados dos parâmetros dos modelos de isotermas obtidos a partir dos dados experimentais de adsorção de atrazina em biocarvão de palha de milho.....	89
Tabela 5.3 - Valores estimados dos parâmetros dos modelos cinéticos para dados experimentais de adsorção da atrazina em biocarvão ativado de palha de milho	96
Tabela 5.4 - Valores estimados dos parâmetros dos modelos cinéticos para dados experimentais de adsorção da carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho	106
Tabela 5.5 - Composição elementar das frações líquidas obtidas antes e após processo de adsorção com biocarvão ativado de palha de milho.....	112
Tabela 5.6 - Parâmetros do processo de adsorção da atrazina em coluna de leito fixo.	114
Tabela 5.7 - Eficiências da coluna de adsorção de atrazina obtidas pela simulação em diferentes condições operacionais indicadas pelo planejamento DCCR	115
Tabela 5.8- Estimativas de efeitos para o planejamento fatorial DCCR ($\alpha = 0,05$).....	116
Tabela 5.9 - Análise de variância para o planejamento DCCR ($\alpha = 0,05$).	116

NASCIMENTO, Cleuciane T.; Estudo da adsorção de atrazina e carbendazim em biocarvão ativado produzido a partir da pirólise da palha de milho. Tese de doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PEQ da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE. Toledo - PR, Brasil, 153 p.

RESUMO

Inúmeros estudos têm relatado os efeitos prejudiciais dos pesticidas na saúde humana e animal. A presença dos pesticidas atrazina e carbendazim estão associados ao desenvolvimento de vários tipos de câncer e infertilidade. O objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção dos pesticidas atrazina e carbendazim em biocarvão ativado produzido a partir da pirólise da palha de milho. Para a produção do biocarvão, a palha de milho foi ativada com solução de H_3PO_4 ($1,5 \text{ mol L}^{-1}$), e submetida a pirólise em forno de aquecimento com fluxo de N_2 na temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 6 horas. Experimentos cinéticos e de equilíbrio foram realizados para a atrazina e carbendazim, em sistema fechado e batelada. Modelos de adsorção na superfície, difusão no filme líquido e difusão intrapartícula foram aplicados na modelagem dos dados cinéticos. Caracterizações físico-químicas, texturais e morfológicas da palha de milho ativada e não ativada, e do biocarvão produzido foram realizadas. Curvas de ruptura para a adsorção de atrazina em coluna de leito fixo sob diferentes vazões volumétricas e alturas do leito foram obtidas utilizando modelagem matemática fenomenológica (Modelo LDF) associado a um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional. A análise de TGA da palha de milho não ativada, mostrou perfil característico relacionado à degradação de material lignocelulósico de biomassas, e a TGA para a palha ativada mostrou a degradação mais rápida em relação a palha não ativada. Análise de fisissorção de N_2 para o biocarvão ativado forneceram valores de área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros de $158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0,0960 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $17,6 \text{ \AA}$, respectivamente. A análise de FTIR do biocarvão ativado indicou a presença de grupos funcionais relacionados a estruturas carbônicas alifáticas e aromáticas presentes na superfície do material. O pH_{PCZ} do biocarvão ativado produzido foi estimado em 5,11. As micrografias de MEV mostraram a grande porosidade do biocarvão ativado. Dados de equilíbrio de adsorção para os pesticidas mostraram processos de adsorção favoráveis, em que, isoterma de Langmuir descreveu adequadamente os sistemas investigados. Os dados cinéticos de adsorção dos pesticidas foram obtidos para diferentes concentrações iniciais de solução ($10, 20$ e 30 mg L^{-1}), para os quais foram observados tempos de equilíbrio muito similares (600 a 900 min). As capacidades de adsorção de atrazina foram $20,6, 25,3$ e $22,06 \text{ mg g}^{-1}$, para as concentrações iniciais de $10, 20$ e 30 mg L^{-1} , respectivamente, enquanto para o carbendazim foram $9,44, 21,1$ e $34,7 \text{ mg g}^{-1}$. Na descrição da cinética de adsorção, o modelo de difusão intrapartícula ajustou bem aos dados nas três concentrações iniciais de atrazina e carbendazim utilizadas, fornecendo valores de coeficiente de difusão intrapartícula (D_{ef}) na grandeza de 10^{-7} a $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. No estudo de adsorção de atrazina em coluna de leito fixo, a maximização da eficiência da coluna em função das variáveis avaliadas, foi obtida para vazão volumétrica de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e altura do leito de $13,5 \text{ cm}$, em que, a eficiência experimental obtida foi de 65% . Os resultados mostraram a efetividade do biocarvão ativado de palha de milho na remoção de atrazina e carbendazim de uma fase líquida. O desempenho deste adsorvente o torna promissor na remoção destes pesticidas de águas de consumo.

Palavras-chave: Adsorção; pesticidas; biocarvão; palha de milho; modelagem matemática.

NASCIMENTO, Cleuciane T.; Study of atrazine and carbendazim adsorption onto activated biochar produced by pyrolysis of corn straw. Doctoral Thesis; Graduate Program of Chemical Engineering– PEQ, Western Parana State University– UNIOESTE. Toledo - PR, Brazil, 153 p.

ABSTRACT

Innumerous studies have reported the harmful effects of pesticides on human and animal health. The presence of pesticides atrazine and carbendazim are associated with the development of various types of cancer and infertility. The objective of this work was to evaluate the adsorption of the pesticides, atrazine and carbendazim onto biochar produced from pyrolysis of corn straw. For the production of the biochar, the corn straw was activated with solution of H_3PO_4 (1.5 mol L^{-1}), and submitted to pyrolysis in a heating furnace with N_2 flow at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ for 6 hours. Kinetic and equilibrium adsorption experiments were performed in closed and batch system for both pesticides. The models of adsorption in the adsorbent sites, film diffusion and intraparticle diffusion were applied for the modelling of the kinetics data. Physical-chemical, textural and morphological characterization of activated and non-activated corn straw and the activated biochar produce, were performed. Breakthrough curves for the adsorption of atrazine in fixed bed column under different feed flow rate and bed height, were obtained using a phenomenological mathematic modelling (LDF model) associated to a CCD experimental design. The TGA analysis of non-activated corn straw showed a very characteristic profile related to degradation of lignocellulosic material in biomasses. TGA for activated corn straw showed a faster degradation when compared with the non-activated corn straw. The N_2 physisorption analysis for activated biochar from corn straw provided surface area, total pore volume and mean pore diameter of $158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.0960 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and 17.6 \AA , respectively. The FTIR analysis for activated biochar indicated the presence of functional groups related to aliphatic and aromatic carbonic structures present on the surface of the material. The pH_{ZPC} of the activated biochar produced was estimated at 5.11. The micrographs obtained from MEV showed a greater porosity of the activated biochar. Adsorption equilibrium data for pesticides showed favorable adsorption processes, where, Langmuir isotherm described the systems investigated. The kinetics adsorption data of the pesticides were obtained for different initial concentrations solutions ($10, 20$ and 30 mg L^{-1}), where, very similar equilibrium times were observed (600 to 900 minutes). The adsorption capacity of atrazine was $20.6, 25.3$ e 22.06 mg g^{-1} for initial concentrations of $10, 20$ and 30 mg L^{-1} , respectively, while for the carbendazim was $9.44, 21.1$ e 34.7 mg g^{-1} . In the description of adsorption kinetics, the intraparticle diffusion model fitted well the experimental data in the three initial concentrations of atrazine and carbendazim used, providing values of intraparticle diffusion coefficient (D_{ef}) in the magnitude of 10^{-7} to $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. For the study of atrazine adsorption in fixed bed column, the maximization of efficiency column according with the investigated variables was obtained for feed flow rate of 2.5 mL min^{-1} and bed height of 13.5 cm , in which, the experimental efficiency was 65% . The results showed the effectiveness of the biochar from corn straw in the removal of atrazine and carbendazim from liquid phase. The performance of this adsorbent makes it promising in the removal of these pesticides from drinking water.

Keywords: Adsorption; Pesticides; Biochar; Corn straw; Mathematic modelling.

1. INTRODUÇÃO

O aumento expressivo das atividades da agroindústria tem provocado o crescimento da utilização de agrotóxicos. Isto contribuiu significativamente para a contaminação de solos e sistemas aquáticos. Os danos gerados no meio ambiente e ao ser humano pelo descarte inadequado destes compostos têm atraído inúmeras pesquisas, objetivando entender os efeitos provocados no ecossistema e buscando minimizar o impacto causado.

A contaminação da água por agrotóxicos pode ocorrer por diferentes maneiras como, o descarte direto em rios, transporte para corpos d'água pela ação da chuva e do vento, ou lixiviação no solo alcançando águas subterrâneas e contaminando aquíferos. Os pesticidas estão entre os poluentes mais encontrados em águas naturais, devido a sua alta hidrofobicidade e a lenta velocidade de decomposição (YAHIAOUI et al., 2011; IUPAC, 2012).

A aplicação de agrotóxicos na agricultura tem gerado inúmeros problemas ambientais, pois as áreas agrícolas são fontes potenciais de contaminação (COELHO; DI BERNARDO, 2012; REICHENBERGER et al., 2007). Dentre estes pesticidas, estão o herbicida atrazina e o fungicida carbendazim, os quais podem ser lixiviados no solo, oferecendo riscos de contaminação das águas. A presença de atrazina e carbendazim estão associados ao desenvolvimento de câncer, infertilidade e doenças neurológicas em animais e seres humanos (MACLENNAN et al., 2003; FAN et al., 2007; RAJESWARY et al., 2007).

A concentração tolerável de atrazina em água doce é $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, de acordo com a resolução nº357 estabelecida pelo conselho nacional do meio ambiente (CONAMA, 2005). A portaria nº 2914/2011 do ministério da saúde estabelece que a concentração de carbendazim em água doce não deve ultrapassar $120 \mu\text{g L}^{-1}$. Dados divulgados pelo sistema de informação de vigilância da qualidade da água para consumo humano (SISAGUA), obtidos por meio de análises em água de torneira nos estados brasileiros, indicaram a presença dos pesticidas atrazina e carbendazim nas águas de consumo no estado do Paraná, sendo que, as concentrações destes pesticidas estavam acima do limite europeu e abaixo do limite nacional permitido (SISAGUA, 2019).

Inúmeros métodos podem ser aplicados para remover pesticidas de soluções aquosas, como eletroquímicos (ORMAD et al., 2008), fotoquímicos (CHIRON et al., 1999), biodegradação microbiológica (SENE et al., 2010), e adsorção (DERYLO-

MARCZEWSKA et al., 2017). Dentre os vários tipos de tratamento citados, o processo de adsorção utilizando carvão ativado apresenta diversas vantagens, como, a facilidade de aplicação e a possibilidade de tratamento da água mesmo com baixas concentrações de contaminante.

A elevada área superficial específica e grande porosidade fazem do carvão ativado o adsorvente mais empregado em tratamento de água (DEHKHODA; WEST; ELLIS, 2010; STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005). A versatilidade e estabilidade do carvão ativado em processos de adsorção tem feito sua aplicação muito frequente na remoção de corantes, metais pesados e pesticidas de sistemas aquosos (MAHMOUD et al., 2016; RUTHIRAN et al., 2015 AYRANCI & HODA, 2004; MARTÍN-GULLÓN & FONT, 2001; MONDAL; BALOMAJUMDER; MOHANTY, 2007). No entanto, o custo de produção do carvão ativado pode ser diretamente afetado pela origem e custo da matéria-prima utilizada.

Observa-se nos últimos anos, que a busca pelo desenvolvimento de carvões ativados de menor custo processual têm sido a meta de diversos pesquisadores (BRUM et al., 2008; HAMEED; AHMAD, 2009; JUNIOR, 2010; LIMA; MARSHALL, 2005; PEREIRA, 2010; SCHETTINO JUNIOR, 2004). A utilização de carvões ativados, a partir de subprodutos da agricultura, representa uma alternativa econômica viável em relação aos altos custos de outros tratamentos. Dentre as principais vantagens destes carvões podemos citar, o baixo custo e simplicidade de produção, e o aproveitamento de biomassas descartas pelo setor agrícola sem perspectiva de uso. Diferentes biomassas podem ser empregadas na produção de carvão, como, cascas de coco (CAZETTA et al., 2011), sabugo de milho (EL-HENDAWY; SAMRA; GIRGIS, 2001) e palha de milho (JIN et al., 2014). A palha de milho é um resíduo agrícola, produzido em grande quantidade no Brasil (8 milhões de toneladas de palha seca/ano). A aplicabilidade deste resíduo ainda é pouco estudada, sendo normalmente incinerado ou aplicado como cama em criadouros de aves.

Diante disso, buscou-se investigar as condições de ativação química da palha de milho para a produção de biocarvões com capacidade para remoção de atrazina e carbendazim de uma fase líquida. Para investigar as propriedades do biocarvão produzido que influenciam o processo de adsorção, caracterizações físicas, químicas, e morfológicas foram realizadas. Por fim, estudos (equilíbrio e cinético) para avaliar a viabilidade técnica para a aplicação do biocarvão na remoção dos pesticidas atrazina e carbendazim também foram conduzidos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um biocarvão a partir da pirólise da palha de milho para a remoção de atrazina e carbendazim de um meio aquoso, e com potencial de aplicação na remoção destes pesticidas de água de abastecimento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar condições de ativação (tempo de contato e concentração do agente ativante) da palha de milho para a produção de um biocarvão com propriedades adequadas para a remoção de atrazina e carbendazim de uma fase líquida;

- Avaliar, por meio de análises de caracterização morfológica, física, e química, as propriedades do biocarvão de palha de milho que influenciam o processo de adsorção de atrazina e carbendazim, e avaliar a estabilidade do biocarvão quando utilizado no processo de adsorção destes pesticidas;

- Determinar, por meio de modelagem matemática, parâmetros cinéticos e de equilíbrio essenciais para a realização de experimentos direcionados em coluna de leito fixo e para o aumento de escala do processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AGROTÓXICOS

A modernização da agroindústria iniciada na década de 50, denominada revolução verde, provocou drásticas mudanças com a inserção de novas tecnologias, visando a produção extensiva de *commodities agrícolas*. A utilização de máquinas no campo, sementes modificadas em laboratório, desenvolvimento de novos fertilizantes para o solo, e utilização de pesticidas foram características marcantes desta modernização (MASCARENHA; PESSOA, 2013). Estas tecnologias envolvem, quase em sua maioria, o uso extensivo de agrotóxicos/pesticidas, com a finalidade de controlar doenças em culturas e aumentar a produtividade.

O Brasil é o maior consumidor mundial de agrotóxicos, sendo que nos últimos anos o número de registros de agrotóxicos aprovados no Brasil bateu recordes. Em 2018, foram aprovados 450 registros, enquanto no primeiro semestre de 2019, este número já é de 211 registros de agrotóxicos. O Instituto nacional do câncer (INCA) alerta sobre o uso de muitos princípios ativos, que já foram banidos por outros países.

Na safra de 2017/2018 foram utilizados cerca de 550 mil toneladas de agrotóxicos nas lavouras do país, o que corresponde a um consumo médio de 7,3 litros de agrotóxico por pessoa/ano (IBAMA, 2017). De acordo com o sindicato nacional da indústria de produtos para defesa vegetal (SINDIVEG), no ano de 2018 o mercado mundial de pesticidas movimentou cerca de US\$ 50 bilhões, dos quais o Brasil consumiu sozinho US\$ 10 bilhões; US\$ 3,1 bilhões e US\$ 2,4 bilhões são relativos a herbicidas e fungicidas, respectivamente (SINDIVEG, 2018). Tal prática, alicerça e fortalece o título do Brasil de maior consumidor de agrotóxicos, já banidos por outros países (MANGUEIRA, 2014; PIGNATI; OLIVEIRA; SILVA, 2014).

De acordo com a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 e pelo Decreto nº4.074, de 04 de janeiro de 2002 (BRASIL, 2016), os agrotóxicos são definidos como.

Os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa

de seres vivos considerados nocivos; bem como, substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Embora os benefícios dos agrotóxicos na prevenção, controle ou eliminação de pragas indesejáveis ou prejudiciais à agricultura e à pecuária sejam notáveis e inquestionáveis, se manuseados incorretamente, podem representar altos riscos para a saúde humana e ao meio ambiente (MANGUEIRA, 2014; USEPA, 2009). Em 2015, o Instituto Nacional do Câncer (INCA) publicou um documento onde ressalta que *“dentre os efeitos associados à exposição crônica a ingredientes ativos de agrotóxicos podem ser citados, infertilidade, impotência, abortos, malformações do feto, neurotoxicidade, desregulação hormonal, efeitos sobre o sistema imunológico e câncer”*.

A facilidade de dispersão (água, solo ou ar) dos agrotóxicos associada a longa permanência destes compostos no meio ambiente, fazem com que, a contaminação do ecossistema seja muito intensa. Processos de irrigação associados à ação da chuva fazem com que ocorra a lixiviação dos agrotóxicos no solo, podendo ocasionar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas (YOUNES; GALAL-GORCHEV, 2000).

Solomon et al. (1996) relataram que em meios aquáticos as concentrações de agrotóxicos normalmente são baixas. No entanto, alguns pesticidas apresentam alta mobilidade e persistência no ambiente, e por isso, são facilmente encontrados em águas superficiais e subterrâneas. Estes pesticidas, mesmo em baixas concentrações, representam alto risco para inúmeras espécies presentes em sistemas aquáticos, onde, determinadas espécies são capazes de concentrar estes poluentes em até mil vezes (BALINOVA; MONDESKY, 1999; DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

Para Spadotto (2006) e Veiga et al. (2006) qualquer quantidade de agrotóxico que não alcance o organismo alvo, representará um prejuízo econômico e uma fonte de contaminação ambiental. Com a finalidade de reverter as perdas econômicas relacionadas a isto, as dosagens de agrotóxicos aplicadas nas lavouras são aumentadas. A maioria dos pesticidas não sofre degradação biológica, e interferem sobre a dinâmica dos ecossistemas, como nos processos de quebra da matéria orgânica.

Rodrigues (2009) relata como efeitos indesejáveis a presença de resíduos no solo, água, ar e plantas, resíduos estes que atingem organismos não alvos, que possuem papéis muito importantes no ambiente em que vivem. Existem evidências

incontestáveis de que, o uso de pesticidas na agricultura tem sido responsável pela maior parte da perda de qualidade de água onde são lançados, quando aplicados incorretamente (STRUJAK; VIDAL, 2006).

O destino, a persistência e a eficiência agronômica do pesticida no solo são determinados pelos processos de retenção (sorção, absorção), transformação (decomposição, degradação) e transporte (derivatização, volatilização, lixiviação, e escoamento superficial) (REGITANO; BONFLEUR, 2011).

De acordo com Mierzwa e Aquino (2009), os agrotóxicos sejam na forma de resíduo sólido, efluente líquido ou emissão gasosa, podem atingir o meio ambiente durante as etapas associadas à sua produção, aplicação, após a sua aplicação, ou ainda, pelo descarte inadequado e indiscriminado, como pode ser visto na Figura 3.1.

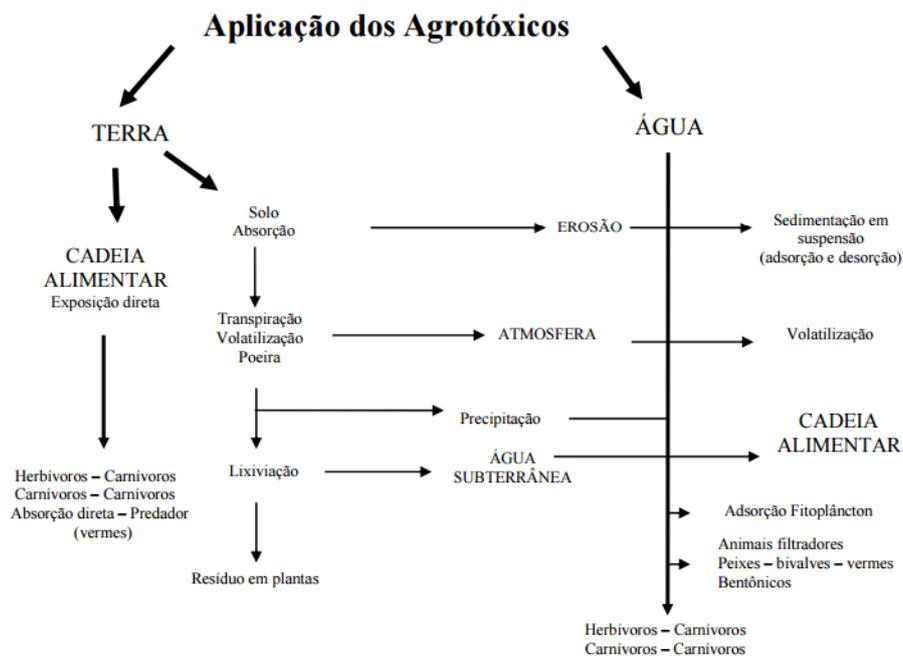


Figura 3.1. Movimento dos agrotóxicos no ambiente por caminhos abióticos e bióticos (HAYES & LAWS, 1997)

Os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com o destino, estrutura química, potencial de toxicidade, e periculosidade.

De acordo com o destino, são classificados em: inseticidas, acaricidas, herbicidas, nematicidas, molusquicidas, raticidas, avicidas, columbicidas, bactericidas, bacteriostáticos, algicidas e piscicidas (OMS; UNEP, 2006).

Com respeito à estrutura química, os pesticidas são classificados de acordo com a similaridade entre as estruturas químicas dos princípios ativos. São divididos em: organoclorados, biperidílios, clorofenoxiacéticos, organofosforados, carbamatos, piretróides, triazinas e triazinonas (OLIVEIRA; CONSTANTION; INOUE, 2011).

A classificação dos agrotóxicos segundo o seu potencial de toxicidade para o ser humano é fundamental, pois fornece a toxicidade desses produtos relacionados com a Dose Letal 50 (DL50). A Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto nº4074, de 04 de janeiro de 2002, determina que todos os produtos devem apresentar nos rótulos uma faixa colorida indicativa de sua classe toxicológica. A Tabela 3.1, relaciona as classes toxicológicas com a DL50, e apresenta a cor da faixa indicativa para cada classe.

Tabela 3.1 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos em função da DL50 e cor da faixa

Classes	Nível de toxicidade	DL50 (mg kg ⁻¹)	Cor da faixa
I	Extremamente tóxicos	≤ 5	Vermelha
II	Altamente tóxicos	5-50	Amarela
III	Medianamente tóxicos	5-500	Azul
IV	Pouco tóxicos	500-5000	Verde

Fonte: adaptada de Almeida (2009)

As classificações das intoxicações em agudas, subagudas e crônicas, dependem da velocidade e intensidade dos seus efeitos ao organismo vivo.

As intoxicações agudas decorrem de um único contato (dose única), ou múltiplos contatos (efeitos cumulativos) com o agente tóxico, em um período de tempo aproximado de 24 horas. Os efeitos surgem de imediato ou no decorrer de alguns dias, no máximo 2 semanas, podendo ocorrer de forma leve, moderada ou grave. Erros de manipulação, associados aos problemas de fraudes, e a aplicação inadequada de agrotóxicos em certas culturas, são predominantemente responsáveis por esse tipo de intoxicação (SILVA; RAMOS, 2008).

A intoxicação subaguda ocorre por exposição moderada ou pequena a produtos altamente ou moderadamente tóxicos e tem aparecimento mais lento que a intoxicação aguda, os sintomas são mais amenos, como, dores de cabeça e mal-estar (OPAS, 1996; ALMEIDA, 2009).

As intoxicações crônicas, apresentam efeitos tardios decorrentes da interação prolongada (vários anos ou décadas), de uma substância tóxica com o organismo vivo, no entanto, estes efeitos são agressivos e irreversíveis, como, desenvolvimento de neoplasias e paralisias (BRASIL, 2006; ALMEIDA, 2009).

A Portaria Normativa IBAMA Nº84, de 15 de outubro de 1996, no Art. 3º classifica os agrotóxicos quanto ao potencial de periculosidade ambiental baseando-se nos parâmetros de bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico, carcinogênico, obedecendo a graduação a seguir:

- Classe I – Produto Altamente Perigoso;
- Classe II – Produto Muito Perigoso;
- Classe III – Produto Perigoso;
- Classe IV – Produto Pouco Perigoso.

Características como, alta hidrofobicidade e a baixa reatividade dos agrotóxicos, explicam o comportamento cumulativo destes compostos no meio ambiente, em específico, o acúmulo em organismos vivos. Estes organismos vivos, incluindo peixes, seres humanos e outros animais, não possuem vias de degradação dos agrotóxicos, desta forma não são metabolizados. Tal fato, faz com que os pesticidas tenham efeito cumulativo sobre esses organismos (MANGUEIRA, 2014; JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

Com relação à saúde humana, diversos estudos apresentaram os inúmeros danos causado pelos agrotóxicos, bem como diferenças na extensão e gravidade desses danos (BALDI et al., 2011; MEENAKSHI et al., 2012; SARWAR, 2015; VAN MAELE-FABRY et al., 2010; WICKERHAM et al., 2012).

Os agrotóxicos são apontados como grandes responsáveis por diversos casos de intoxicações agudas, subagudas e crônicas. O uso inadequado e/ou indiscriminado pode acarretar danos irreversíveis, como paralisias, anormalidades no desenvolvimento neurológico, neoplasias, câncer, más formações genéticas, e danos ao sistema imunológico (MANGUEIRA, 2011; PLAKAS; KARABELAS, 2012).

Muitos pesticidas, incluindo organofosforados, organoclorados e carbamatos afetam o sistema nervoso central e periférico e têm sido associados ao desenvolvimento de doenças como, Parkinson e Alzheimer (BINIENDA et al., 2013; HAYDEN et al., 2010; ZAGANAS et al., 2013; KEIFER; FIRESTONE, 2007).

Alguns trabalhos afirmam que os pesticidas podem danificar o sistema imunológico, podendo simular os hormônios, causando perturbação no sistema endócrino tanto em humanos como em animais (CULLINEY; PIMENTEL; PIMENTEL, 1992; LEBLANC, 1995).

Os problemas de saúde humana, como o aumento da incidência de câncer de mama, câncer de próstata, endometriose, e defeitos congênitos no sistema reprodutor masculino foram associados à presença de substâncias químicas perturbadoras no ambiente (HILEMAN, 1994; KELCE et al., 1995; DAVIS; BRADLOW, 1995). E estudos epidemiológicos deram evidências sólidas da relação entre a exposição à pesticidas, e a incidência de câncer. A utilização dos pesticidas em nível comercial e doméstico aumentaram significativamente o risco de leucemia, e câncer no cérebro (ALAVANJA; ROSS; BONNER, 2013).

Estudos realizados por Koutros et al. (2015) relataram a maior incidência de câncer de bexiga em aplicadores dos herbicidas imazetapir e imazaquin. Lerro et al. (2015^b) observaram maior risco de câncer de pulmão em aplicadores dos herbicidas acetoclor e atrazina. E Giordano et al. (2006) associaram riscos elevados de câncer na vesícula biliar, fígado, e sistema nervoso central em aplicadores de diversos pesticidas. Pesticidas de diversas classes têm sido associados com desenvolvimento de diversas outras doenças (KOUTROS et al., 2009; LERRO et al., 2015; WETZEL et al., 1994; WICKERHAM et al., 2012).

Em virtude disso, a comunidade científica passou a avaliar melhor os efeitos dos pesticidas sobre sua atuação no meio ambiente e na saúde humana e a possível percepção sobre seu uso indiscriminado, obtendo assim informações sobre as prováveis contaminações (VEIGA et al., 2006).

Decorrente desse modelo químico-dependente de agrotóxicos, a cadeia produtiva do agronegócio está em um processo de insustentabilidade socioambiental, pois no seu espaço se cria um território com muitas e novas situações de vulnerabilidades ocupacionais, sanitárias, ambientais e sociais (CARNEIRO et al., 2012).

O uso excessivo de agrotóxicos têm sido alvo de preocupação constante. Os herbicidas são os preferidos entre as variedades de agrotóxicos, representando com maior demanda agrícola (45%) do total comercializado (ANVISA, 2013). Vários herbicidas estão disponíveis no mercado, para usa-los é necessário conhecer o tipo de cultura, a constituição do solo e as características das plantas daninhas.

3.1.1 Herbicidas

Herbicidas são substâncias químicas, que por ação fitotóxica e sistêmica provocam a inibição enzimática/proteica na célula de ervas daninhas invasoras, presentes em algumas culturas, eliminando, ou inibindo o crescimento deste tipo de planta. Problemas relacionados à competição de ervas daninhas com a cultura, por, espaço, luz, água e nutrientes presentes no solo são minimizados, ou eliminados com o uso de herbicidas (KHAN et al., 2012; IBAMA, 2010; EMBRAPA, 2008).

Os herbicidas podem ser classificados quanto à seletividade, época de aplicação, estrutura química e mecanismos de ação (OLIVEIRA; CONSTANTION; INOUE, 2011).

Com respeito à seletividade, os herbicidas podem ser divididos em: i) seletivos: que matam as plantas daninhas e não causam efeitos nocivos drásticos à determinada cultura agrícola que esteja sendo cultivada, dentre eles estão, 2,4-D para cana-de-açúcar, atrazina e nicosulfuron para milho; ii) Não-seletivos: agem em amplo espectro, em que, além da destruição das plantas daninhas podem causar efeitos destrutivos na cultura agrícola que está sendo cultivada, podendo acarretar no extermínio completo da cultura plantada, exemplos de herbicidas não seletivos são, glifosato, paraquat, e glufosinato de amônia (OLIVEIRA; CONSTANTION; INOUE, 2011).

Conhecer a melhor época de aplicação do herbicida é um fator muito importante na obtenção de um processo eficaz na eliminação de ervas daninhas. Na Tabela 3.2 pode ser observado a classificação de acordo com a época de aplicação de herbicidas.

Tabela 3.2- Sistema classificatório para a época de aplicação de herbicida

Época de aplicação	Mecanismo de aplicação
Pré-plantio incorporado	Aplicados ao solo, e posteriormente necessitam de incorporação mecânica, ou a partir de irrigação, pois apresentam baixa solubilidade em água, fotodegradação, volatilidade e/ou mecanismo de ação que requer contato entre o herbicida e plântulas antes da emergência;
Pré-emergência	A aplicação é feita após a semeadura ou plantio, mas antes da emergência da cultura, das plantas daninhas ou de ambas. O herbicida depende, neste caso, da umidade do solo, da água da chuva ou de irrigação para atuar;
Pós-emergência	O produto deve ser absorvido em maior parte via foliar, além da cultura normalmente necessitar ter uma boa tolerância à exposição direta ao produto.

Fonte: Adaptado Mangueira, 2014.

A classificação dos herbicidas quanto à estrutura química, são as seguintes: organoclorados, derivados do ácido fenoxiacético, ureias substituídas, triazinas, aril oxi-fenoxipropionato e derivados da glicina (VAZZOLER, 2005).

O mecanismo de ação é o primeiro evento metabólico das plantas onde o herbicida atua, enquanto, o modo de ação é o conjunto destes eventos metabólicos que resultam na visualização clara dos efeitos destrutivos do herbicida sobre a planta (JUNIOR, 2011). Deste modo, o mecanismo de ação está inserido no modo de ação do herbicida. O mecanismo de ação pode ser dividido em dois grupos: i) enzimático: quando a ação do herbicida ocorre sobre alguma enzima do metabolismo da planta; ii) Não-enzimático: quando a ação do herbicida ocorre sobre algum evento metabólico da planta sem ocorrer a ligação com uma enzima específica (CARVALHO, 2013).

O solo é apontado como o principal reservatório final dos herbicidas. Processos como, degradação química, microbiológica ou fotodegradação, volatilização e lixiviação das partículas para corpos de água, representam uma grande perda destes compostos e um alto potencial contaminante para o meio ambiente. Estes poluentes, podem ser liberados para a atmosfera, lençol freático e organismos vivos (MANGUEIRA, 2014; VIEIRA et al., 1999).

3.1.1.1 Atrazina

Dentre as classes de herbicidas existentes, as triazinas possuem maior destaque compondo cerca de 30% da produção mundial de agrotóxicos (FERREIRA, 2005).

As triazinas pertencem ao grupo de herbicidas inibidores do fotosistema II. Atuam na membrana do cloroplasto em que ocorre a fase luminosa da fotossíntese, mais especificamente no transporte de elétrons (CHRISTOFFOLETI; FILHO; SILVA, 1994). As plantas que recebem esse tratamento apresentam clorose foliar e tem seu crescimento inibido.

Dentre as triazinas mais utilizadas, está a atrazina [2-cloro-4(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazina], que é amplamente empregada como herbicida nas culturas de algodão, milho, soja, feijão, abacaxi, sorgo, cana-de-açúcar e no preparo de áreas para o plantio (CUPUL et al., 2014). Este herbicida possui uma estrutura química representada por um anel triazínico substituído com cloro, etilamina e isopropilamina, o que o torna recalcitrante para a degradação biológica no ambiente (COLLA et al., 2008). A Figura 3.2 apresenta a estrutura química da atrazina.

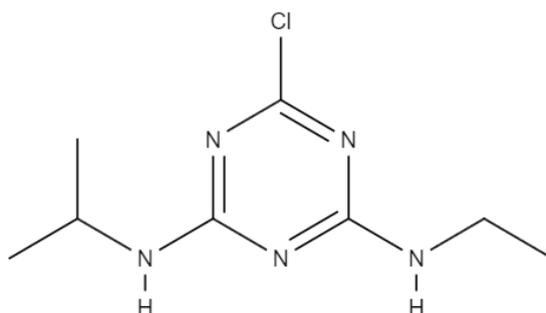


Figura 3.2. Estrutura química da atrazina

A solubilidade da atrazina em água é de 33 mg L⁻¹ a 27°C, enquanto sua solubilidade em solventes orgânicos é muito superior a solubilidade em água (360 a 183 mg L⁻¹ a 27°C). Atrazina é um pó incolor com ponto de fusão de 176°C, e densidade de 1,19 g mL⁻¹, sendo considerado como uma base fraca com pKa de 1,7 (WORTHING; HANCE, 1991). Devido ao baixo coeficiente de partição octanol-água, não se adsorve substancialmente ao solo, sendo frequentemente encontrada acima dos níveis toleráveis pelas agências de controle ambiental em águas superficiais e lençóis freáticos (ABATE; MASINI, 2005; ARMAS et al., 2005). Sene et al. (2010) relatam

que a atrazina possui baixa biodegradabilidade e um alto potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

Quanto à sua classificação toxicológica a atrazina apresenta classificação nível IV, moderadamente tóxico, e em relação ao potencial de periculosidade ambiental, nível II, produto muito perigoso ao meio ambiente.

Segundo a Resolução nº357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), fica determinado que a concentração de atrazina tolerável em águas doces é de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Somado a isso, a legislação determina que qualquer tipo de efluente devem passar por tratamento antes de ser descartado em corpos de água, e não podem possuir propriedades tóxicas.

Processos de irrigação associados à ação da chuva fazem com que ocorra a lixiviação da atrazina no solo, podendo ocasionar a contaminação do solo e águas subterrâneas. Segundo Abate & Masini (2005) e Armas et al. (2005), a atrazina é frequentemente encontrada acima dos níveis toleráveis pelas agências de controle ambiental em águas superficiais e lençóis freáticos. Em 2004, a União Européia proibiu a utilização da atrazina devido à sua contaminação das fontes de água (COMISSÃO EUROPEIA, 2004).

A alta permanência da atrazina no solo aumenta a preocupação acerca de sua toxicidade ao meio ambiente. Na década de 60, tempos de meia-vida entre 37 dias, até 3-5 anos foram observadas (ARMSTRONG et al., 1967). Porém, estudos mais recentes realizados por Jablonowski et al. (2009) avaliaram a persistência de atrazina no meio, e observaram que após 22 anos da última aplicação deste herbicida, ainda foram detectadas concentrações em média quatro vezes maiores em subsuperfícies comparado as superfícies dos solos (0-10 cm), indicando elevado risco de contaminação de águas subterrâneas, mesmo após 22 anos de exposição desse herbicida.

Vários estudos sugerem que a atrazina é um disruptor endócrino em várias espécies, incluindo anfíbios (HAYES et al., 2010), peixes (WARING; MOORE, 2004), e em altos níveis de exposição, em aves (MATSUSHITA et al., 2006) e roedores (COOPER et al., 2000; FRIEDMANN, 2002). Além disso, estudos realizados por Fan et al. (2007) mostraram que a atrazina é um potente desregulador endócrino também em seres humanos. Alguns estudos estudaram a relação entre atrazina e câncer. Pesquisas realizadas por Donna et al. (1989) e Maclellan et al. (2003)

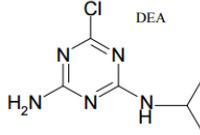
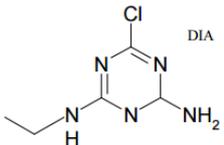
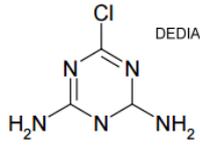
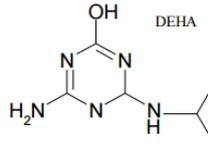
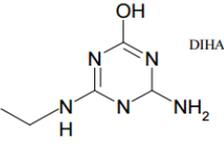
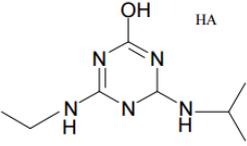
sugerem um aumento do risco de câncer de ovário, e câncer de próstata devido a exposição a este herbicida. A atrazina foi associada a um aumento de aproximadamente 9 vezes os riscos de câncer de próstata em homens que trabalhavam com esse herbicida em San Gabriel, no estado de Louisiana- EUA (MACLENNAN et al., 2003).

A administração oral de atrazina foi associada com maior incidência, e início precoce de tumores mamários em ratos albinos fêmeas (STEVENS, 1999; WETZEL et al., 1994). A exposição à atrazina também foi associada a linfomas e câncer testicular em ratos e camundongos (DONNA et al., 1989; PINTER et al., 1990). Cooper et al. (2000) demonstraram que a exposição à atrazina a partir do dia 21 pós-natal até o dia 53 retardou o início da puberdade em ratos machos, mesmo em doses baixas (12,5 mg kg⁻¹, por dia). Estes investigadores relataram uma série de desequilíbrios endócrinos nestes machos juvenis, incluindo uma diminuição significativa na testosterona testicular, quando aplicado em doses mais elevadas (100-200 mg kg⁻¹).

No ambiente, os processos de degradação e mineralização da atrazina no solo são físico-químicos ou bioquímicos (RADOSEVICH et al., 1995). Os principais produtos de degradação da atrazina são compostos hidroxilados e clorados, e podem ser visualizados na Tabela 3.3.

Os metabólitos da atrazina são normalmente menos tóxicos, e não inibidores de algas, bactérias, plantas ou animais (EISLER, 1989). Solomon et al. (1996) realizaram um estudo comparativo entre a toxicidade da atrazina, e de quatro de seus metabólitos (DEA, DIA, HA e DEDIA), e observaram que a atrazina inibe mais efetivamente a fotossíntese do que qualquer um de seus produtos de degradação. Além disto, DEA e DIA se mostraram os metabólitos mais tóxicos dos quatro testados. Em testes de toxicidade com algas azuis, a atrazina apresentou toxicidade de 7 a 10 vezes maior que a DEA, e em testes com algas verdes, a atrazina foi de 4 a 6 vezes mais tóxica. Com relação ao metabólito DIA, a atrazina foi 20 a 50 vezes mais inibitória a algas azuis, e 7 a 13 vezes mais inibitória a algas verdes. DEDIA e HA foram considerados neste estudo como não tóxicos a essas algas.

Tabela 3.3 - Principais metabólitos da degradação da atrazina

Principais produtos da degradação da atrazina	Estrutura química dos metabólitos
Desetilatrastina (2-cloro-4-amino-6-isopropilamino-s-triazina - DEA)	
Deisopropilatrastina (2-cloro-4-etilamino-6-amino-s-triazina - DIA)	
Desetildeisopropilatrastina (2-cloro-4,6-amino-s-triazina - DEDIA)	
Desetilhidroxiatrastina (2-hidroxi-4-amino-6-isopropilamino-s-triazina - DEHA)	
Deisopropilhidroxiatrastina (2-hidroxi-4-etilamino-6-amino-s-triazina - DIHA)	
Hidroxiatrastina (2-hidroxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina - HA)	

Estudos pioneiros realizados por Ikonen et al. (1988) determinaram as concentrações de atrazina no ar, e a concentração de metabólitos (DIA; DEDIA) da atrazina em excreção urinária de seis trabalhadores ferroviários finlandeses que trabalhavam preenchendo tanques de pulverização. A concentração de atrazina no ar, variou de 0,24 a 0,89 mg/m³, ao longo de 7-240 min, respectivamente. A soma da concentração dos dois metabólitos em amostras de urina dos trabalhadores após um

turno de trabalho de 8 horas variou de 30 a 110 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e foi correlacionado com a atrazina no ar.

3.1.2 Fungicidas

Fungicidas são substâncias químicas de origem natural ou sintética, que possuem caráter protetor, curativo e sistêmica (REIS; REIS; FORCELINI, 2007). São capazes de prevenir infecção de tecido de plantas vivas, causados por fungos fitopatogênicos. Os fungicidas modernos não matam fungos, apenas causam a inibição do crescimento por um período de dias ou semanas. Esta classe de pesticida responde por cerca de 14% do setor de agroquímicos no mercado nacional (ANVISA, 2012).

Fungos podem causar sérios danos na agricultura, resultando em perdas críticas de rendimento, qualidade, e conseqüentemente, econômica. Os fungicidas são utilizados tanto na agricultura, como para combater infecções fúngicas em animais (LATIJNHOUWERS; WIT; GOVERS, 2003).

Os fungicidas são categorizados de várias maneiras baseados em diferentes características. As categorias mais comumente utilizadas são: mobilidade na planta, função na proteção, espectro de ação, modo de ação e natureza química (MCGRATH, 2004).

Quanto à mobilidade na planta, pode-se classificar como “de contato” ou “sistêmicos”. Fungicidas de contato (também chamados protetores) permanecem na superfície das plantas, são potencialmente fitotóxicos e podem causar danos à planta se absorvidos. Fungicidas sistêmicos (ou de penetração) são absorvidos para dentro das plantas. Alguns fungicidas sistêmicos movem-se a curtíssimas distâncias, a partir do local de aplicação, através da lâmina foliar de uma superfície à outra (translaminar) (MCGRATH, 2004).

Em relação a função na proteção, classificam-se em preventivos ou curativos (MCGRATH, 2004; GREEN; SPILKER, 1986). O espectro de ação do fungicida, pode ocorrer por princípios sítio-específico ou múltiplo-sítio. Fungicidas sítio-específico são ativos contra um único ponto da via metabólica de um patógeno ou contra uma única enzima/proteína necessária para o fungo, enquanto, múltiplo-sítio atingem diferentes fungos de diferentes classes (KOLLER, 1992). Como modo de ação, os fungicidas provocam a morte de fungos mediante danos nas suas membranas

celulares, pela inativação de enzimas ou proteínas essenciais, ou por interferirem em processos chave como produção de energia ou respiração. Outros têm impacto específico em vias do metabolismo, como produção de esterol ou quitina (KOLLER, 1992).

Fungicidas também podem ser classificados baseados de acordo com sua composição química, dividindo-se em inorgânicos e orgânicos. Grande parte dos primeiros fungicidas desenvolvidos foram baseados em componentes inorgânicos como enxofre, e íons metálicos, como o cobre, estanho, cádmio e mercúrio, os quais são tóxicos aos fungos. A maior parte dos outros fungicidas utilizados atualmente são compostos orgânicos e, portanto, contêm carbono. Na Tabela 3.4 é possível observar as principais classes químicas dos fungicidas.

Tabela 3.4 - Classificação química de fungicidas

Grupos químicos	Grupos químicos
Sulfúricos	Sulfamida/Fenilsulfamidas
Cúpricos	Organofosforados/Arila
Carbamatos	Fenilpirróis
Ditiocarbamatos	Aromáticos/cloronitrobenzenos
Organo-Estâncios	Quinonas
Aldeídos	Fenilureia
Ftalimidas	Pencicurom
Guanidinas	Ftalonitrila/Cloronitrila
Fenil-piridinaminas/Fenilpirimidinas	Cinâmicos
Benamida	Quinolinonas
Benzimidazóis	Quinolinas
Fosfonatos	Oxatinas/Anilidas
Fenilamidas/Alaninas/Acetaminas	Carboxamidas/Anilidas/Carboxinilidas/Oxatinas
Piridinas	Dicarboximidas
Piperazinas	Imidazóis
Morfolinas	Triazóis
Piperazinas	Pirimidinas/Hidroxi-piridinas/Anilopiridinas
Estrobilurinas	Benzoatiazol
	Antibióticos

Alguns estudos relatam efeitos adversos provocados por fungicidas. A partir de investigações descobriu-se que os inseticidas e fungicidas (organofosfatos, carbamatos, organoclorados), atuam como neurotoxinas, com efeitos de modulação da neurotransmissão sináptica. Os efeitos da exposição aos pesticidas causam perda de peso em fetos, e a exposição a uma mistura de pesticidas mostram efeitos adversos intensos (ASGHAR; MALIK; JAVED, 2016). Wickerham et al. (2012) observaram

que a mistura de dois fungicidas (Vinclozolin e acetoclor) mostraram efeito nocivos sobre o crescimento de fetos.

Entre os pesticidas usados atualmente, a exposição a fungicidas azole e ao herbicida atrazina têm sido estudadas devido à suspeita de efeitos disruptivos endócrino (BOSSI et al., 2013; FRAITES et al., 2011; TAXVIG et al., 2007; VINGGAARD et al., 2005). Alguns efeitos observados dos fungicidas azole foram o aumento do tempo gestacional, e desregulação dos níveis de hormônios esteróide em fetos (BOSSI et al., 2013).

Os benzimidazóis são um dos grupos de fungicidas sistêmicos mais utilizados. Seu uso teve início na década de 60, com o desenvolvimento do vermífugo tiabendazole. A seguir foram introduzidos o benomil, carbendazim e o fuberidazole. Os tiofanatos, também fazem parte deste grupo, uma vez que são degradados para compostos classificados como benzimidazóis (DAVIDSE & FLACH, 1977). Este grupo constitui uma classe de agrotóxicos com a comercialização autorizada em vários países, devido a vantagens como, a baixa toxicidade, a eficácia em baixas concentrações, além de apresentarem um amplo espectro de ação no combate aos fungos, e rápida absorção pelas raízes e folhas (BRENT; HOLLOMON, 2007). Mesmo com uma baixa toxicidade, estudos apontam uma relação entre a exposição crônica à agrotóxicos benzimidazólicos e a má formação congênita, diarreia, anemia, câncer e outras doenças (IPCS, 2010; EPA, 2012).

Desta forma, o seu potencial de impacto no meio ambiente e na saúde pública devem ser considerados e monitorados. Dentre os fungicidas desse grupo, os mais utilizados são: benomil, tiofanato-metílico, carbendazim, tiabendazole e fuberidazole (MAZELLIER; LEROY; LEGUBE, 2002).

Análises em águas de consumo no estado do Paraná realizadas no período de 2014 a 2017, indicaram a presença de carbendazim em concentrações acima do limite europeu permitido e abaixo do limite nacional permitido. Diante da relevante quantidade deste pesticida na água, associado ao efeito bioacumulativo de pesticidas, tornam de extrema importância a maior redução ou a completa eliminação deste composto de águas de consumo (SISAGUA, 2019).

3.1.2.1 Carbendazim

Imidazóis são compostos heterocíclicos constituídos por um anel insaturado de cinco membros, contendo três átomos de carbono e dois átomos de nitrogênio. Fungicidas imidazólicos (procloraz e imazalil), possuem radicais volumosos ligados ao nitrogênio do imidazol, já os benzimidazóis (benomil, carbendazim, tiabendazol e tiofanato metílico) são formados pela ligação de anéis benzênicos em diferentes regiões da estrutura do imidazol (Figura 3.3) (LARINI, 1999).

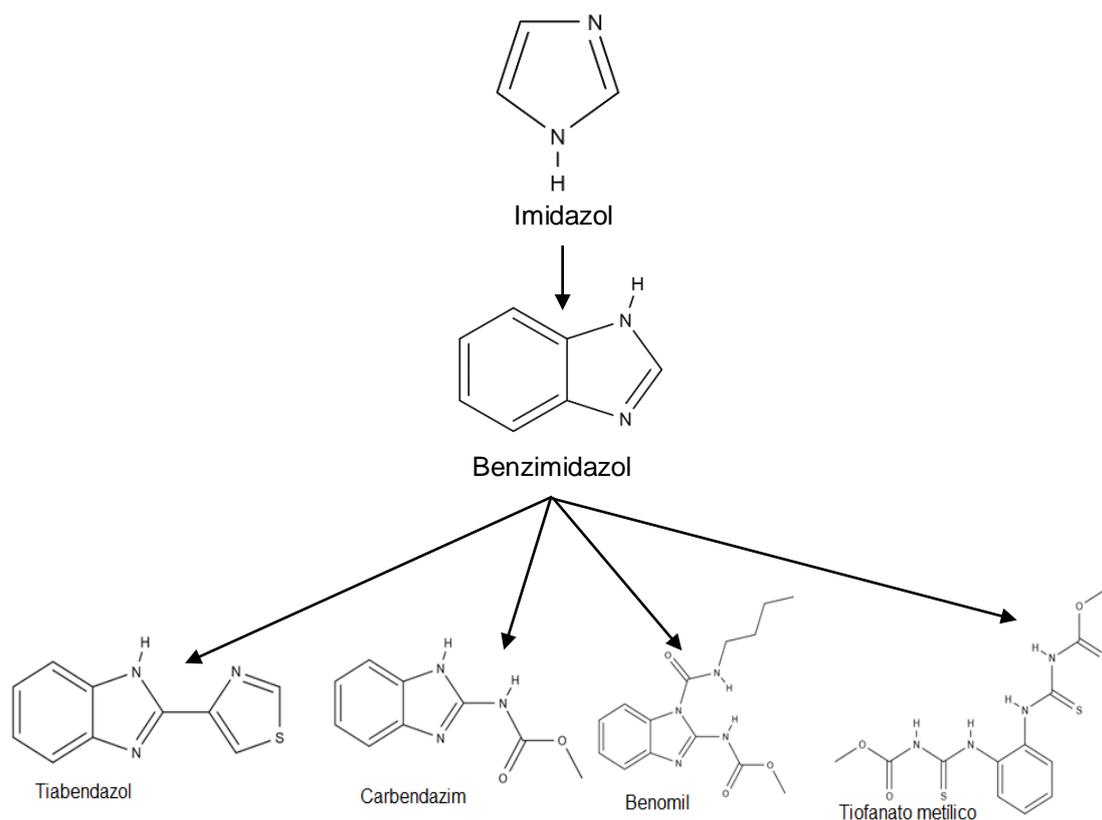


Figura 3.3. Estrutura química dos principais fungicidas imidazólicos utilizados no setor agrícola

O carbendazim pode ser facilmente formado na natureza a partir da degradação de benomil e tiofanatos metílicos aplicados nas lavouras. Diante disto, na maioria das vezes estes fungicidas são avaliados em conjunto quanto à suas características e toxicidade. A degradação dos benzimidazóis no solo segue os mecanismos gerais da degradação de agrotóxicos, em que a rota principal é a microbiológica (COUTINHO et al., 2006).

A legislação brasileira não autoriza a comercialização do benomil, contudo autoriza o uso de tiofanato metílico e do carbendazim, sendo esses utilizados em várias culturas (ANVISA, 2009). O benomil tem um tempo de meia vida, em condições aeróbicas, de 2 horas em meio aquoso, e de 19 horas no solo. Já o tiofanato metílico possui o tempo de meia vida de 2 dias na água e menos de um dia no solo, também em condições aeróbicas (IPCS, 2010). Deve-se destacar que a degradação destes compostos pode levar a produção de carbendazim.

Carbendazim ou carbamato de metil-2-benzimidazol (MBC) (Figura 3.4) é classificado como um fungicida sistêmico com atividades protetoras e curativas contra uma ampla gama de doenças fúngicas, especialmente causadas por *Ascomycetes spp.*, *Basidiomycetes e Deuteromycetes spp.*, em uvas, frutas e vegetais (TOMLIN, 1994; HUTSON *et al.*, 1999).

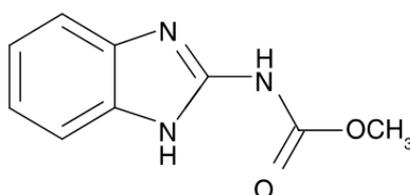


Figura 3.4 - Estrutura química do carbendazim

O carbendazim ($C_9H_9N_3O_2$), possui massa molar de $191,19 \text{ g mol}^{-1}$, pressão de vapor de $0,09 \text{ MPa}$ (20°C), a sua solubilidade em água é de 29 mg L^{-1} a 24°C e pH 4, e 8 mg L^{-1} em pH 7. Apresenta maior solubilidade em alguns solventes orgânicos (36 mg L^{-1} em benzeno, e 300 mg L^{-1} em acetona). É caracterizado como um sólido cristalino branco e inodoro. Possui propriedade de base fraca, com pK_a de 4,53. O carbendazim é decomposto lentamente em soluções alcalinas (a 22°C , pH 9, $t_{1/2} = 124$ dias), e é bastante estável em soluções aquosas ácidas e neutras ($t_{1/2} > 350$ dias a pH= 5 e 7) (TOMLIN, 1994).

Sua ação nas fungos ocorre a partir da inibição da mitose, por meio da inibição da síntese de tubulinas, proteína que compõem os microtúbulos, impossibilitando a divisão do núcleo (GENET, 2005). O fungicida é indicado no tratamento de doenças nas culturas de citros, feijão, trigo, soja e algodão, é classificado toxicologicamente como produto altamente tóxico (Classe II), e perigoso ao meio ambiente (Classe III).

O carbendazim é muito persistente na águas para consumo, águas residuais, no solo, e em nos alimentos (READMAN et al., 1997; FERNÁNDEZ et al., 2001). Boudina et al. (2003) realizaram a irradiação de luz UV e solar em soluções de carbendazim e observaram estabilidade no escuro, e em condições ambientais. Três produtos formados foram identificados: 2-aminobenzimidazol, isocianato de benzimidazol e monocarbometoxiguanidina. Esse último produto apresentou grande estabilidade podendo acumular-se no ambiente.

Alguns estudos relacionados a contaminação do solo pelo carbendazim tem sido realizados. Carbo et al. (2007) estudaram a adsorção do carbendazim, acetamiprida, tiametoxam e diuron em solos tropicais. De acordo com os resultados obtidos, o conteúdo de matéria orgânica no solo apresentou influência significativa na adsorção do carbendazim. No entanto, a adsorção de acetamiprida, tiametoxam e diuron não mostraram este tipo de correlação, indicando que estes pesticidas podem estar interagindo com os minerais do solo, o que não ocorreu para o carbendazim, permanecendo retido no solo. Berglöf et al. (2002) estudaram a adsorção do carbendazim em solo Vietnamita, e observaram que a adsorção do carbendazim é influenciada pelo conteúdo de minerais argilosos, e de matéria orgânica, podendo permanecer imobilizado no solo por um longo período de tempo devido à interação com os colóides presentes no solo.

Apesar da sua baixa toxicidade, o carbendazim apresenta efeitos deletérios marcantes nos sistemas reprodutores masculinos de mamíferos (AKBARSHA et al., 2001; HESS; NAKAI, 2000; RAJESWARY et al., 2007). No entanto, o carbendazim é apenas considerado como suspeito de disruptor endócrino devido à falta de informações detalhadas sobre efeitos de toxicidade reprodutiva. Rajeswary et al. (2007) e Adedara et al. (2013) relacionaram a insuficiência espermatogênica com o carbendazim em ratos, a partir da alteração da morfologia das células de Sertoli e de suas funções.

Diante das inúmeras possibilidades de contaminação do solo, ar e água conhecer os processos de intervenção dos herbicidas e fungicidas para com o meio ambiente é importante, para que essas substâncias possam ser utilizadas de maneira ambientalmente segura e sem risco para a saúde humana e animal.

3.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE AGROTÓXICOS EM MEIOS AQUOSOS

Inúmeros métodos são aplicados no tratamento de agrotóxicos em sistemas aquosos. Dentre eles encontram-se: Tratamento biológico, Processos de Oxidação convencionais (Ozônio, Peróxido de Hidrogênio, Cloro, Irradiação Ultravioleta), Processos Oxidativos Avançados (Fotocatálise, Reagente Fenton, Sistemas combinados de O₃/H₂O₂/UV), e a Adsorção.

Os processos biodegradativos ou biológicos possuem como base a decomposição de espécies orgânicas a partir da ação de microorganismos. A atuação de microorganismos pode ser inibida pela presença de compostos químicos recalcitrantes (BOETHLING, 1993), como os pesticidas pertencentes a família das triazinas e carbamatos. Pesticidas são altamente persistentes no meio ambiente, e os microorganismos são incapazes de degradá-los, ou os degradam muito lentamente, tornando esta via de tratamento insuficiente (ALEXANDER, 1981). Além disso, dentro do mecanismo de degradação, os microorganismos podem apresentar preferência por outros substratos, ao invés de pesticidas (KATAYAMA & MATSUMURA, 1993). Isso pode inibir ou atrasar o processo de degradação de pesticidas, uma vez que pode haver competitividade entre os pesticidas e outros compostos orgânicos. Deste modo, a eliminação de agrotóxicos de sistemas aquosos utilizando processo de biodegradação é incerta, podendo não ser efetiva.

Os processos oxidativos convencionais consistem basicamente em tratamentos a altas temperaturas (normalmente acima 850°C) e na utilização de compostos altamente oxidantes. Tratamentos a altas temperaturas apresentam como desvantagem a liberação de grandes cargas persistentes e acumulativas no meio devido a combustão de matéria orgânica (PELIZZETTI et al., 1985). A utilização de agentes oxidantes como, cloro, peróxido de hidrogênio, e ozônio em meio aquoso é frequentemente aplicada, contudo possui desvantagens relacionadas ao custo e a formação de intermediários consideravelmente tóxicos, como exemplo, a cloração pode levar a formação de organoclorados normalmente mais tóxicos que inúmeros compostos orgânicos encontrados em sistemas aquosos (MONARCA et al., 2002). Adicionalmente, a presença de radiação UV juntamente com agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio e ozônio, podem levar a formação de radicais hidroxilas, que

apresentam alto poder oxidativos de espécies orgânicas (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

Para solucionar problemáticas relacionadas a insuficiência dos métodos convencionais de tratamento frente à crescente demanda de poluentes orgânicos, métodos tradicionais têm sido robustecidos, dando origem a processos oxidativos avançados.

Processos oxidativos avançados envolvem a transferência de elétrons em meio aquoso para a geração de espécies radicalares, como, hidróxidos e superóxidos. Estes compostos, podem ser aplicados na conversão de poluentes em produtos menos tóxicos. Dentre as técnicas utilizados em processos oxidativos avançados, a utilização de TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, FotoFenton e processos com ozônio (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), como agentes oxidantes são os mais frequentes. “A fotocatalise pode ser definida como o aumento da velocidade de reação/degradação provocada pela presença de um catalisador”, e pode ser utilizada no tratamento de águas contendo substâncias tóxicas, como os pesticidas (GALVEZ & RODRIGUEZ, 2002). O reagente de Fenton é um dos processos de tratamentos mais eficientes na degradação de herbicidas clorados e clorofenóis (PIGNATELLO et al., 1992, 1993 e 1995). Diversos estudos têm relatado o uso do reagente de Fenton na oxidação de pesticidas (RIVAS et al., 2002; MEHMET et al., 2001; DOONG e CHANG, 1998).

A adsorção em carvão é um dos métodos mais utilizados na remoção de contaminantes de poluentes de sistema aquoso, devido a efetividade e facilidade de aplicação. O carvão granulado (GAC) ou carvão em pó têm sido apontados como a melhor tecnologia de tratamento para meios aquosos. Smethan et al. (1994) realizaram a adsorção de atrazina em filtros de carvão granulado variando tempo de contato de 6 a 30 minutos, e observaram alta remoção deste composto, entre períodos de operação do filtro de 29 a 222 dias. O carvão em pó é frequentemente empregado na remoção de sabor e odor da água (NAJM et al., 1991). Miltner et al. (1989) observaram que a adição de carvão em pó em sistemas de tratamento de água para a remoção de sabor e odor era igualmente eficiente na remoção de alguns pesticidas.

Na Tabela 3.5 são apresentados resultados alcançados na literatura para a remoção de agrotóxicos de meios aquosos e os métodos de tratamento aplicados.

Tabela 3.5 - Métodos de remoção de agrotóxicos de sistemas aquosos

Agrotóxico	Método utilizado	Remoção alcançada (%)	Referência
Atrazina	Adsorção em carvão ativado	99,8	Fuentes-lópez et al. (2018)
Atrazina	Foto-Fenton	99	Huston; Pignatello. (1999)
Atrazina	Fe ³⁺ -TiO ₂ /UV	99,5	Shamsedini et al. (2017)
Benomil	Fotocatálise: UV + TiO ₂	100	Park (2009)
Carbendazim	Ozonização: O ₃	40	Xiao, Wang e Lu (2011)
Carbendazim	Fotocatálise: UV + TiO ₂	62	Rajeswari; Kanmani (2010)
Carbendazim	Adsorção em carvão ativado	99	Kegel; Rietman; Verliefde (2010)
Paraquat	Fotocatálise: UV + TiO ₂	60	Moctezuma et al. (1999)

Dentre os métodos apresentados na Tabela 3.5, a adsorção apresenta vantagens relacionadas a elevada eficiência, e a facilidade de implementação desse processo. A agilidade do processo de adsorção dependerá do material utilizado para a adsorção e da natureza do contaminante a ser removido da fase fluida. Complementarmente, a adsorção é muito efetiva no tratamento de sistemas aquosos com concentrações muito baixas de contaminantes, isto é, o polimento do processo.

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa em que um composto ou elemento presente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorbatos, enquanto, a fase sólida que os retém é denominado adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Diferentes tipos de interações intermoleculares são observados para a permanência dos compostos adsorvidos na superfície do sólido. Dentre elas estão, ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e forças de Van der Waals

(BRUNCH, 1997). Existem dois tipos fundamentais de adsorção, a adsorção física ou fisissorção, e a adsorção química ou quimissorção.

A fisissorção, é um processo caracterizado pela fraca interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do sólido. As forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals, e a entalpia de adsorção está na faixa observada para as entalpias de condensação ou evaporação dos gases (0,5 a 5 kcal mol⁻¹), sendo então, um processo exotérmico. Devido à baixa energia de interação com a superfície e à inexistência de uma energia de ativação na adsorção, a fisissorção atinge rapidamente o equilíbrio, sendo um processo reversível. Neste tipo de adsorção podem se formar camadas moleculares sobrepostas, sendo que a força de adsorção diminui com o aumento do número de camadas (ATKINS; PAULA, 2008; SCHMAL, 2010).

Na quimissorção, ocorre o estabelecimento de uma ligação química, normalmente covalente, provocada pelas interações químicas entre os compostos adsorvidos e o adsorvente (ATKINS, 1999; MARTINEZ, 1990; GONZÁLEZ, 2009). As entalpias de quimissorção são da mesma ordem de grandeza que as envolvidas em ligações químicas, sendo frequentemente um processo exotérmico, no entanto, a entalpia de quimissorção depende do tipo de ligação química, e processos endotérmicos também podem ocorrer (ATKINS; PAULA, 2008; SCHMAL, 2010). Neste tipo de adsorção, são necessários maiores períodos de tempo para atingir o equilíbrio, especialmente a baixas temperaturas.

Dentre as características do adsorvente que influenciam o processo de adsorção estão, área superficial específica, tamanho do poro, densidade, tamanho das partículas, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Para o adsorbato, fatores como polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, e acidez ou basicidade são agentes influenciadores no processo de adsorção. As condições operacionais que influenciam o processo incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

3.3.1 Sistema de adsorção

Os sistemas de adsorção podem ser conduzidos em regime batelada ou contínuo. Em sistemas bateladas reatores de mistura são empregados, enquanto em

sistemas contínuos são utilizadas coluna de leito fixo que operam em regime contínuo por meio de ciclos de regeneração (BORBA, 2009).

Em sistemas bateladas uma quantidade fixa de um fluido contendo o adsorbato é misturada com uma massa também fixa de adsorvente, a mistura é mantida sob condições de agitação, temperatura, pH, e tempo controlados. Para cada tempo pré-determinado a concentração residual do adsorbato na fase fluida é medida.

Em sistemas contínuos dinâmicos, um adsorvente é empacotado em uma coluna de adsorção, formando um leito fixo. A solução contendo o adsorbato flui pela coluna, e tem sua concentração alterada pelo processo de adsorção no adsorvente, caso possua afinidade pelo adsorvente. A eficiência do processo de adsorção depende das características do adsorvente (carga superficial, capacidade, porosidade do leito), e das condições operacionais utilizadas (vazão volumétrica, concentração inicial, temperatura, pH) (HELFFERICH, 1962).

Em sistemas de adsorção, a investigação da cinética e equilíbrio de adsorção são de fundamental importância na determinação do mecanismo de adsorção envolvido. A cinética de um processo de adsorção consiste no monitoramento da alteração da concentração de adsorbato de um fluido em contato com adsorvente, em função do tempo. A Figura 3.5 representa a cinética de um processo de adsorção em sistema batelada e monocomponente (um analito), com o adsorbato inicialmente em fase líquida.

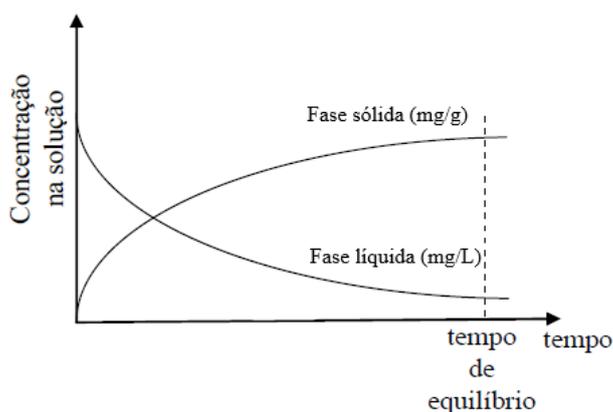


Figura 3.5 - Perfil cinético de adsorção em sistema batelada e monocomponentes (Fonte: Adaptado de Borba, 2009)

Na Figura 3.5, pode ser observado que a concentração da fase líquida é reduzida a medida que o tempo de contato com o adsorvente aumenta, enquanto a concentração de adsorbato na fase sólida aumenta. Isso ocorre até que o equilíbrio seja alcançado.

Parâmetros de transferência de massa e de dados de equilíbrio podem ser obtidos a partir de estudos em bateladas. Tais parâmetros são importantes na investigação de processo de adsorção em sistema contínuo (coluna de leito fixo), objetivando o aumento da escala de trabalho (SCHEUFELE et al., 2016). Colunas de leito fixo permitem o tratamento de maiores volumes de soluções, sendo indicado para tratamento de efluentes a nível industrial.

A eficiência do processo de adsorção em uma coluna de leito fixo é diretamente afetada pelo tempo de contato do fluido com o adsorvente, e pela vazão volumétrica deste fluido. Na Figura 3.6 é apresentado o perfil de saturação de uma coluna de leito fixo. O ponto de ruptura é definido como o instante em que o soluto começa a ser detectado na saída da coluna tendo concentração de referência correspondente a 5% da concentração da solução de alimentação ($C|_{z=L}/C_0 = 0,05$), enquanto o ponto de saturação acontece quando a concentração na saída da coluna é igual a concentração de alimentação.

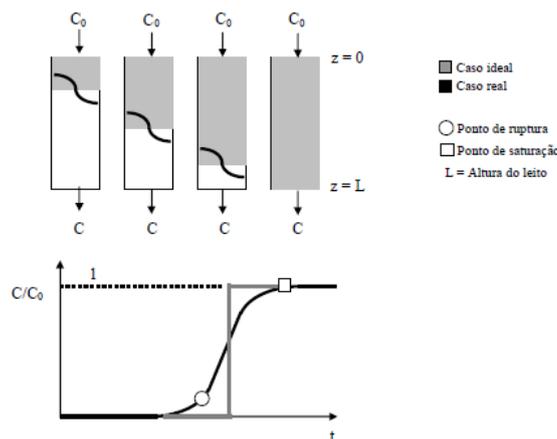


Figura 3.6 - Perfil dinâmico da coluna de leito fixo (Barros et al., 2004)

Na Figura 3.6 é apresentado o perfil dinâmico de uma coluna de leito fixo considerando condição ideal e real. A curva de ruptura em condição ideal apresenta comportamento em degrau, em que, a concentração do adsorbato aumenta instantaneamente na saída da coluna, onde a concentração passa de zero para a

concentração de alimentação, indicando a saturação do leito. A curva de ruptura em condição real apresenta perfil sigmoidal, devido à resistência à transferência de massa e dispersão axial. À medida que o fluido é percolado pela coluna, as moléculas de adsorbato gradualmente aderem ao adsorvente e são removidas da fase fluida, a região em que há a maior mudança na concentração deste fluido é denominada zona de transferência de massa (ZTM). Quanto menor o comprimento da ZTM, mais eficiente será o processo, uma vez que se aproximará da condição ideal (GEANKOPLIS, 2003; BORBA, 2009).

Normalmente, colunas de leito fixo não devem ser operadas além do ponto de ruptura, caso contrário, os limites de concentração do contaminante previsto em legislação ambiental, podem não ser atendidos. Logo, a partir do ponto de ruptura, o fluxo é interrompido e o adsorvente é trocado ou o fluxo do fluido é redirecionado a uma nova coluna contendo novo adsorvente (FIORENTIN, 2009).

3.3.2 Modelagem matemática

O uso de um modelo matemático adequado associado a simulação computacional são recursos primordiais no desenvolvimento e pesquisa de diversos processos, incluindo a adsorção (MARIN, 2013). A modelagem de um processo consiste primeiramente no uso de equações matemáticas capazes de descrevê-lo, tornando possível o aumento de escala com menor custo processual.

Ferramentas de modelagem matemática e simulação são extremamente úteis em processos de adsorção, principalmente na interpretação dos dados experimentais e na identificação e avaliação do mecanismo de adsorção envolvido no processo, além disso, tornam possível a predição de respostas quando condições operacionais são alteradas, resultando na otimização do processo (VOLESKY, 2001).

3.3.3 Equilíbrio de adsorção

Na determinação da eficiência de um processo de adsorção, o estudo de equilíbrio é um ponto fundamental. A identificação do mecanismo envolvido em um processo de adsorção pode ser feita a partir de dados de equilíbrio, em que, a maneira com que o adsorbato se liga ao adsorvente pode ser avaliada.

Em um processo de adsorção, um determinado volume do fluido contendo o adsorbato é colocado em contato com o adsorvente. Por processos de fisissorção ou quimissorção, o adsorbato se conecta a superfície do adsorvente, e isto ocorre até que a concentração do adsorbato na fase fluida e na fase sólida fique constante, a este ponto denomina-se equilíbrio de adsorção.

O equilíbrio de adsorção é observado a partir da relação gráfica entre a quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente (q_{eq}) e a concentração do adsorbato na fase fluida (C_{eq}), a temperatura constante (MCCABE et al., 2001). A estas relações gráficas, denominam-se isothermas de equilíbrio de adsorção (Figura 3.7). Os perfis dos gráficos indicam se um processo de adsorção é favorável ou não favorável.

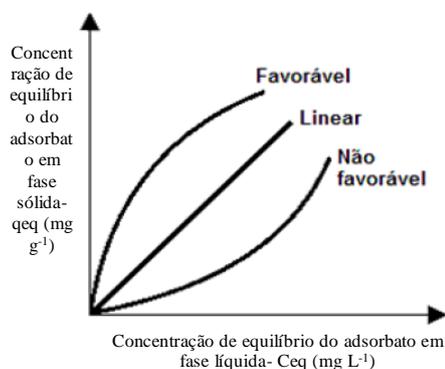


Figura 3.7 - Perfis de isothermas de equilíbrio de adsorção (GEANKPOLIS, 1993)

A isoterma não favorável, se caracteriza por altas concentrações do adsorbato na fase fluida e baixas concentrações de adsorbato em fase sólida, indicando baixa capacidade de adsorção. Na isoterma linear, não é possível a identificação de capacidade máxima de adsorção, pois a quantidade adsorvida é proporcional à concentração da fase fluida. Isotherma favoráveis são caracterizadas por altas capacidades de adsorção mesmo em baixas concentrações do adsorbato na fase fluida (MCCABE et al., 2001).

Isothermas de adsorção podem ser obtidas experimentalmente, medindo-se a quantidade de gás (frequentemente N_2) adsorvido para valores crescentes de pressão até que a saturação seja alcançada ($P/P_0 = 1$), ou seja, até que todo o gás seja condensado. A partir do caminho inverso, ou seja, a partir de P_0 , a isoterma de dessorção pode ser obtida. As isothermas são classificadas em seis tipos característicos,

que podem ser vistos na Figura 3.8 (GREGG; SING, 1982). Cada tipo de isoterma está relacionado à um tipo de poro do adsorvente.

A isoterma do tipo I, conhecida como isoterma de Langmuir está relacionada à adsorção em microporos. Isoterma do tipo I(a) são relacionadas a microporos menores que 1 nm, e isoterma do tipo I(b) são encontradas para microporos menores que 2,5 nm. A isoterma do tipo II está relacionada à adsorção em sistemas não porosos ou macroporosos, provocando a formação de camadas múltiplas do adsorbato no sólido, este tipo de isoterma é conhecido como BET (Brunauer-Emmett-Teller). Nas isotermas do tipo IV a dessorção não coincide com a adsorção, como consequência da presença de finos capilares, sendo observada em diversos adsorventes industriais mesoporosos (com diâmetros de poros entre 2 e 50 nm) provocando um fenômeno denominado histerese. Isoterma do tipo IV(a) são encontradas para mesoporos maiores que 4 nm, e isoterma do tipo IV(b) são esperados mesoporos menores que 4 nm. Isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos (SCHMAL, 2010). Por fim, para superfícies uniformes, não porosas, a isoterma VI representa uma adsorção camada a camada. Nesse caso, a capacidade da monocamada em cada camada adsorvida é vista como a altura do degrau (LANGMUIR, 1918; GREGG; SING, 1982; RUTHVEN, 1984).

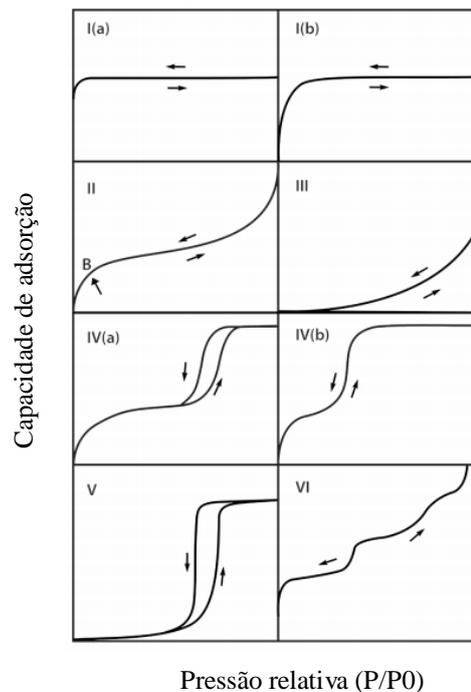


Figura 3.8 - Classificação dos tipos de isotermas (Thommes et al., 2015)

Diversos modelos de isothermas podem ser aplicados na descrição de dados experimentais de equilíbrio, no entanto, a partir da isoterma experimental é possível identificar os modelos como maior potencial para descrevê-los. A classificação proposta por Giles et al. (1960) para sistemas sólido-líquido, na qual as isothermas são classificadas como S (*sigmoidal*), L (*Langmuir*), H (*high affinity*) ou C (*Constant partition*) pode ser aplicada na classificação da isoterma experimental. Na Figura 3.9, a classificação das isothermas proposta por Giles et al. (1960) podem ser visualizadas.

Isothermas do tipo S são características de sistemas em que as interações entre o adsorbato e o adsorvente são fracas, provocando uma baixa adsorção, no entanto, a medida que o número de moléculas adsorvidas cresce a adsorção também aumenta devido às associações entre as moléculas adsorvidas. As isothermas do tipo L apresentam curvatura voltada para baixo devido a diminuição dos sítios ativos disponíveis para adsorção, o que indica a alta afinidade entre o adsorvente e o adsorbato mesmo a baixas concentrações. Isothermas do tipo H são obtidas quando o adsorbato tem alta afinidade pelo adsorvente, sendo que a quantidade adsorvida é elevada e o equilíbrio alcançado rapidamente. Isothermas do tipo C indicam uma partição constante do soluto entre a fase líquida e o adsorvente, onde, o número de sítios ativos do adsorvente é constante, provocando um perfil linear na isoterma.

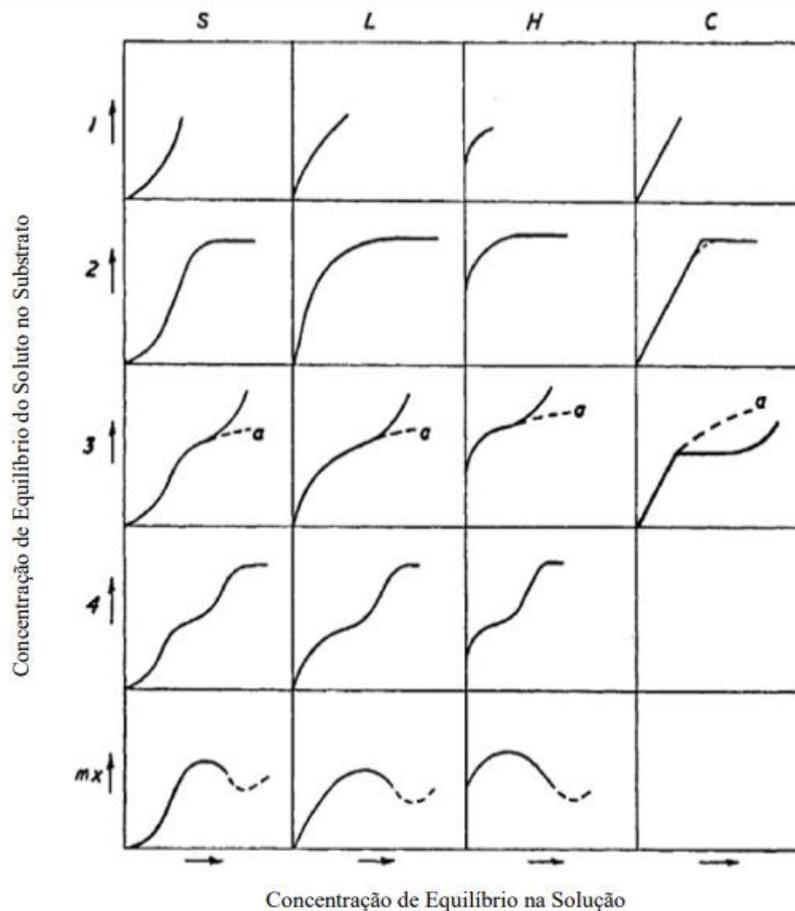


Figura 3.9-Classificação das isotermas de adsorção para sistema sólido-líquido (Fonte: Giles et al., 1960).

Diferentes modelos de isoterma de adsorção são empregados para inúmeros fins, e cada uma utiliza teorias e equações para interpretar os resultados e mecanismo da adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais comumente utilizados em estudos de adsorção. Contudo, outros modelos também são utilizados como, Sips (1948, 1950), Toth (1995), Redlich-Peterson (1959) e BET (1938) (LIMOUSIN et al., 2007). Neste trabalho, os dados de equilíbrio foram estudados utilizando as isotermas de Langmuir, BET e Freundlich.

O modelo de Langmuir prevê uma representação simples do mecanismo do processo de adsorção e fornece uma expressão matemática relativamente simples. Sua aplicação é feita a partir das seguintes considerações: i) A superfície contém um número fixo de sítios de adsorção; ii) Todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio e não entre si; iii) A adsorção é limitada à monocamada; iv) A energia de adsorção de todos os sítios é idêntica e independente da presença de espécies

adsorvidas nas vizinhanças dos sítios; v) A adsorção é reversível (LANGMUIR, 1918).

A isoterma de Langmuir é representada pela Equação (3.1).

$$q_{eq} = \frac{q_{max}K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3.1)$$

Em que, q_{eq} é a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$); K_L é constante de equilíbrio de adsorção ($L\ mg^{-1}$); e C_{eq} é concentração na fase líquida no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$).

O modelo de BET foi proposto em 1938 como uma extensão do modelo de Langmuir e propõe que não há limites para o número de camadas que podem se conectar a superfície do adsorvente. O modelo de BET obedece às seguintes hipóteses: (i) a adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis; (ii) o equilíbrio é alcançado em cada camada individualmente; (iii) a adsorção é aproximadamente igual a condensação, com exceção na primeira camada (DO, 1998). O modelo de isoterma BET é representado pela Equação (3.2).

$$q_{eq} = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_{eq})(1 + (K_S - K_L)C_{eq})} \quad (3.2)$$

Em que, q_m é a quantidade de amostra adsorvida nos sítios ativos e disponíveis da superfície do material (em monocamada) ($mg\ g^{-1}$); K_S é a constante de equilíbrio da monocamada ($L\ mg^{-1}$); e K_L é a constante de equilíbrio da multicamada ($L\ mg^{-1}$).

O modelo de Freundlich foi proposto originalmente como uma relação empírica, em que, o modelo é baseado nos seguintes aspectos: (i) superfície heterogênea; (ii) existe interação entre as moléculas adsorvidas; (iii) as camadas são independentes das demais camadas, e não há interação entre as camadas (DO, 1998). A equação da isoterma de Freundlich é apresentada na Equação (3.3).

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (3.3)$$

Em que, K_F ($L \text{ mg}^{-1}$) é a concentração máxima de adsorbato; n é a constante de Freundlich.

3.3.4 Cinética de adsorção

Experimentos cinéticos de adsorção são realizados para o estudo do tempo de equilíbrio de adsorção, e da etapa limitante de transferência de massa e de seus parâmetros. A cinética é influenciada por características físico-químicas do adsorvente (características texturais e carga residual superficial) e do adsorbato (solubilidade, tamanho da molécula, pKa), bem como pelas condições experimentais utilizadas (agitação, temperatura e pH) (SUN & XINGJING, 1997).

Modelos empíricos e fenomenológicos podem ser aplicados para descrever cinéticas de adsorção. Modelos empíricos geralmente fornecem parâmetros com pouco significado físico, uma vez que os dados experimentais ajustados por estes modelos são avaliados a partir de correlações de parâmetros de processo e suas condições operacionais (SKOPP, 2009). Modelos empíricos são normalmente restritos e não devem ser extrapolados para condições que não foram previamente investigadas. Em contrapartida, modelos fenomenológicos são preditivos, podendo ser extrapolados para regiões não estudadas anteriormente e fornecendo parâmetros cinéticos fisicamente significativos.

Os modelos matemáticos fenomenológicos são elaborados a partir de balanços de massa na fase líquida e na fase sólida, os quais consideram os mecanismos de transferência de massa do processo (CHAHBANI & TONDEUR, 2000). Enquanto os modelos empíricos consideram apenas o balanço de massa na fase sólida (NEVES, 2016).

Os principais mecanismos envolvidos em processos de adsorção em adsorventes porosos são: i) difusão externa; ii) adsorção nos sítios ativos contidos na região mais interna do adsorvente; e iii) difusão intrapartícula (FOGLER, 1999). Todos estes mecanismos são representados a partir de modelos fenomenológicos.

i) A equação cinética considerando mecanismo de difusão externa é descrita conforme Equação (3.4).

$$\frac{dq}{dt} = \frac{K_F}{\rho_S} (C - C^*) \quad (3.4)$$

Em que, q é a concentração do adsorbato no adsorvente (mg g^{-1}), C é a concentração de adsorbato na fase líquida (mg L^{-1}), C^* é a concentração de adsorbato na interface solução-fase sólida no equilíbrio (mg L^{-1}), K_F é o coeficiente de difusão externa (min^{-1}) e ρ_S é a densidade do adsorvente (g L^{-1}).

ii) A relações cinéticas concernentes a adsorção nos sítios ativos, são baseadas em adsorção e dessorção de Langmuir, a qual considera a adsorção na superfície do adsorvente como etapa limitante da transferência de massa. O modelo cinético é mostrado na Equação (3.5) (THOMAS, 1944).

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads}C(q_{max} - q) - k_{des}q \quad (3.5)$$

Em que, k_{ads} é a constante cinética de adsorção ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), k_{des} (min^{-1}) é a constante cinética de dessorção.

No equilíbrio o termo $\frac{dq}{dt} = 0$, e a Equação 3.5 se converte na expressão de Langmuir (Equação 3.1), em que o parâmetro K_L é a razão entre a constante cinética de dessorção e de adsorção.

iii) A difusão intrapartícula é frequentemente a etapa limitante em processos de adsorção, e considera a transferência de massa dentro das partículas do adsorvente. Partículas porosas podem apresentar macro e microporos, e a resistência à transferência de massa podem ocorrer nos macroporos e nos microporos da partícula (Figura 3.10).



Figura 3.10 - Estrutura porosa de uma partícula de adsorvente bidisperso (Fonte: Adaptada de Weber & Smith, 1986).

A taxa de transferência de massa em macroporos e microporos são dadas pelas Equações (3.6) e (3.7), respectivamente.

Nos macroporos, tem-se (RUTHVEN, 1984):

$$\varepsilon_P \frac{\partial C_P}{\partial t} + \rho_S(1 - \varepsilon_P) \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon_P D_{MAP} \left(\frac{\partial^2 C_P}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_P}{\partial r} \right) \quad (3.6)$$

Nos microporos, a difusão é descrita pela segunda lei de Fick (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{MIP} \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.7)$$

Em que, ε_P é a porosidade do adsorvente; C_P é a concentração da espécie nos macroporos da partícula; q é a concentração da espécie na partícula, D_{MAP} é a difusividade efetiva nos macroporos; e D_{MIP} é a difusividade efetiva nos microporos ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

O modo mais acessível para descrever a difusão intrapartícula é considerar o sólido como um sólido homogêneo, em que, uma espécie difunde obedecendo a lei de Fick (AZEVEDO & RODRIGUES, 1999). Desta forma, a Equação (3.7) é reescrita fornecendo a Equação (3.8).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.8)$$

Em que, D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo.

A utilização da Equação (3.8) na representação da difusão intrapartícula em um sólido que possui tanto macro quanto microporos sugere que o parâmetro D_{ef} engloba a difusividade nos macro D_{MAP} e microporos D_{MIP} .

A solução destas equações em geral é complexa, e para torna-las mais facilmente tratáveis matematicamente, é realizada uma aproximação da segunda lei de Fick por uma expressão cinética mais simples, a qual foi proposta primeiramente por Glueckauf e Coates (1947), e é denominado de modelo de força linear motriz (“*Linear driving force*” – *LDF*). Este modelo é representado pela Equação (3.9).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_s a(q - q^*) \quad (3.9)$$

Em que, k_s é o coeficiente de transferência de massa para força motriz linear e a (min^{-1}) é a área superficial de transferência de massa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

De acordo com a relação proposta por Glueckauf e Coates (1947) para uma partícula esférica, o coeficiente de transferência de massa intrapartícula é correlacionado com a difusividade efetiva pela Equação (3.10).

$$k_{sj} a = 15 \frac{D_{efj}}{r_p^2} \quad (3.10)$$

Em que, r_p é o raio da partícula (m).

A determinação de parâmetros de equilíbrio e cinéticos, são fundamentais na investigação do mecanismo de transferência de massa que representa o processo de adsorção. Os resultados de experimentos cinéticos e de equilíbrio, são correlacionados para a determinação de capacidades máximas de adsorção, parâmetros de afinidade adsorvente-adsorbato, e parâmetros de transferência de massa.

3.3.5 Modelagem em coluna de leito fixo

O empacotamento de um adsorvente em uma coluna resulta na formação de um leito fixo, onde ocorre a transferência de massa entre as fases líquida e sólida. A distribuição de um componente nas fases é obtida pelo balanço de massa em um elemento de volume do leito ($A_S \Delta_z$). Caso a dispersão radial ao longo da coluna seja desprezada, haverá apenas duas variáveis independentes, o tempo (t) e o comprimento do leito (z) (BORBA, 2009). No entanto, caso seja considerado o elemento de volume do leito ($A_S \Delta_z$), o balanço de massa na fase líquida para um determinado componente é representado de acordo com a Equação (3.11).

$$\left[\begin{array}{l} \text{Vazão mássica que} \\ \text{entra no elemento} \\ \text{de volume } A_S \Delta_z \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Vazão mássica que} \\ \text{sai do elemento} \\ \text{de volume } A_S \Delta_z \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Taxa de } \mathbf{acúmulo} \text{ de massa no} \\ \text{elemento} \\ \text{de volume } A_S \Delta_z \end{array} \right] \quad (3.11)$$

Em que, a vazão mássica do componente que entra no elemento de volume $A_S \Delta_z (N_{AZ})$ é descrita pela Equação (3.12).

$$N_Z = \varepsilon_L A_S (u_0 C - D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z}) \Big|_{z,t} \quad (3.12)$$

Em que, ε_L é a porosidade do leito, A_S é a área da seção transversal do leito (cm^2), u_0 é a velocidade intersticial da solução no leito (cm min^{-1}), C é a concentração da espécie na solução (mg L^{-1}), e D_{ax} o coeficiente de dispersão axial ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$).

A vazão mássica do componente que sai do elemento de volume $A_S \Delta_z (N_{z+\Delta z})$ é dada pela Equação (3.13).

$$N_{z+\Delta z} = \varepsilon_L A_S (u_0 C - D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z}) \Big|_{z+\Delta z,t} \quad (3.13)$$

E a taxa de acúmulo de massa do componente no elemento de volume $A_S \Delta_z$ é dada pela Equação (3.14).

$$A_S \Delta z (\varepsilon_L \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q}{\partial t}) \Big|_{z,t} \quad (3.14)$$

Em que, ρ_L é a densidade do leito (g cm^{-3}) e q é a concentração da espécie na fase sólida (mg g^{-1}). Substituindo as Equações (3.12), (3.13) e (3.14) na Equação (3.11), temos a Equação (3.15):

$$\varepsilon_L A_S (u_0 C - D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z}) \Big|_{z,t} - \varepsilon_L A_S (u_0 C - D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z}) \Big|_{z+\Delta z,t} = A_S \Delta z (\varepsilon_L \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial q}{\partial t}) \Big|_{z,t} \quad (3.15)$$

Reescrevendo a Equação anterior, obtêm-se a Equação (3.16).

$$\frac{\partial C}{\partial t} \Big|_z + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t} \Big|_z = \frac{D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z,t} - D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z,t}}{\Delta z} - \frac{u_0 C \Big|_{z+\Delta z,t} - u_0 C \Big|_{z,t}}{\Delta z} \quad (3.16)$$

Considerando que a velocidade intersticial e o coeficiente de dispersão axial são constantes ao longo da coluna, no limite, quando Δz tende a zero, o balanço de massa na fase líquida fica representado pela Equação (3.17).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (3.17)$$

A Equação (3.17) é uma equação diferencial parcial de segunda ordem, em que o primeiro e o segundo termos representam a taxa de acúmulo do componente na solução e na fase sólida, respectivamente. O terceiro e o quarto termos representam, respectivamente, a transferência de massa no leito devido aos efeitos convectivos e difusivos.

O balanço de massa na fase sólida é completado pelos modelos cinéticos apresentados na seção 3.3.4, em que o modelo de adsorção externa, adsorção nos sítios ativos e difusão intrapartícula podem ser utilizados individualmente ou conjuntamente para a descrição da transferência de massa do sistema de adsorção.

3.3.6 Adsorventes

Adsorventes são materiais sólidos altamente porosos e com elevada área superficial. Estas características conferem a estes sólidos, alta capacidade de adsorção, o que é fundamental na eficiência de um processo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

A escolha do adsorvente é dependente de suas características físico-químicas e texturais. A capacidade de adsorção de um soluto é fortemente influenciada pela área superficial e porosidade do sólido, e pelo tamanho do adsorbato (MCCABE et al., 2001; BORBA, 2006).

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC* (THOMMES, 2015), o tamanho do poro de um adsorvente é classificado como: i) Microporoso – diâmetro interno menor que 20 Å; ii) Mesoporoso – diâmetro interno entre 20 e 500 Å; e iii) Macroporoso – diâmetro interno maior que 500 Å.

A eficiência de um sistema de adsorção é comandada pela afinidade adsorvente-adsorbato. Deste modo, cada processo apresenta características únicas, e os parâmetros são afetados pelas características do adsorvente e do adsorbato.

A adsorção utiliza adsorventes tais como sílica gel, carvão ativo, argilas, zeólitas e alumina ativada (RAFATULLAH et al., 2010). O carvão ativado é frequentemente utilizado devido a sua elevada área superficial e volume de poros, além de apresentar boa resistência mecânica e química (RUTHVEN, 1984). A produção de carvão ativado pode ser de alto custo devido à origem e valor da matéria-prima empregadas (BACCAR et al., 2009). Sua produção é realizada a partir da pirólise de um material rico em carbono e oxigênio, como, lignita, carvão mineral e madeira. Suas características físico-químicas e morfológicas são dependentes do tipo de matéria-prima, do processo, e do tipo de ativação empregados (HAYASHI et al., 2002; ISMADJI et al., 2005).

As biomassas são matérias-primas muito atrativas na produção de novos adsorventes, devido ao baixo custo e simplicidade de produção, e ao aproveitamento de biomassas descartas pelo setor agrícola sem pretensão de utilização. Normalmente, estes materiais apresentam alta capacidade de adsorção (RAFATULLAH et al., 2010; SALLEH et al., 2011).

3.3.7 Carvão ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo, com estrutura altamente porosa e elevada área superficial, de forma a possibilitar a adsorção de moléculas tanto em fase líquida como gasosa. Suas características dependem do tipo de matéria-prima, do processo, e do tempo de ativação (HAYASHI et al., 2002; ISMADJI et al., 2005).

A produção do carvão ativado normalmente ocorre pela decomposição térmica de materiais carbonáceos seguido pela ativação com vapor ou dióxido de carbono à altas temperaturas (700-1100°C) (PLAGIARI, 2016). O processo de ativação envolve essencialmente a remoção lenta de produtos da carbonização formados durante a pirólise, realizando assim a abertura dos poros (RUTHVEN, 1984).

Carvões ativados podem ser fabricados a partir de uma vasta variedade de matérias-primas, basta que tenham um alto conteúdo carbonáceo e baixa quantidade de compostos inorgânicos, como, carvão mineral, petróleo, plástico, pneus, lignita, material betuminoso, e resíduos agroindustriais lignocelulósicos. Resíduos lignocelulósicos têm-se mostrado como sendo a melhor opção. Muitas pesquisas têm sido realizadas abordando a preparação de carvões ativados a partir de resíduos

agrícolas (KADIRVELU; NAMASIVAYAM, 2003; SIVARAJ; NAMASIVAYAM; KADIRVELU, 2001) como, casca de nozes (BANSODE et al., 2003), casca de grão de café (BAQUERO et al., 2003), casca de arroz (GUO et al., 2002; KENNEDY; VIJAYA; SEKARAN, 2005), cascas de coco (CAZETTA et al., 2011), e biomassa de milho (DEMIRBAS, 2004; EL-HENDAWY; SAMRA; GIRGIS, 2001; WANG et al., 2016).

O carvão oriundo de resíduos agroindustriais (carvão vegetal ou biocarvão) é produzido a partir do processo de pirólise (carbonização sem presença de gás oxidante) a temperaturas superiores a 270 °C. Durante este processo, a matéria prima sofre decomposição térmica, fazendo com que seus componentes se modifiquem liberando gases (CO, CO₂ e hidrocarbonetos de cadeia curta), vapor d'água, resíduos líquidos (bio-óleo), e tendo como produto final o carvão (TRUGILHO; SILVA, 2004).

O processo de pirólise pode se classificar em pirólise lenta ou rápida. A pirólise rápida requer altas taxas de aquecimento, geralmente acima de 100 °C min⁻¹, com uma temperatura próxima a 500°C, este tipo de pirólise favorece a produção do bio-óleo (BIBAR, 2014). Já a pirólise lenta implica baixas taxas de aquecimento (aproximadamente 10 °C min⁻¹) com uma temperatura na faixa de 350 a 750 °C, favorecendo a produção do carvão (VIEIRA et al., 2014). Quando biomassas são pirolisadas nestas condições, ocorre a formação de carvão vegetal, constituído de material com elevado índice de carbono, materiais voláteis, cinzas, água e a matéria-prima carbonizada.

Os parâmetros de processo, que têm a maior influência sobre os produtos da pirólise são, o tamanho das partículas, a temperatura e a taxa de aquecimento. As condições do processo podem ser otimizadas para maximizar a produção de carvão, bio-óleo, ou gás, em que todos estes apresentam potencial de utilizações (TSAI; CHANG; LEE, 2006). Subprodutos agrícola têm provado ser matérias-primas promissoras para a produção de carvões ativados devido à sua disponibilidade e baixo preço. Os carvões produzidos destes resíduos tem mostrado elevada capacidade de adsorção, resistência mecânica considerável, e baixo teor de cinzas (SAVOVA et al., 2001).

A ativação é uma técnica empregada com o intuito de aumentar a área superficial e porosidade interna do carvão (MACHADO, 2010). O processo de ativação pode ocorrer por métodos físicos ou químicos. As ativações físicas envolvem o aquecimento do material a altas temperaturas em atmosfera inerte, e

subsequentemente, à ativação com correntes de gases, como CO₂, ou vapor d'água. Ativações químicas, ocorrem a partir de duas etapas, que consistem em impregnar o material com reagentes ativantes, e submetê-lo à pirólise. Dentre os ativantes químicos mais utilizados, encontramos, o ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, NaOH (XIA et al., 2016; SUN et al., 2010; CAZETTA et al., 2011; PUZIY et al., 2003).

Devido à elevada área superficial e alta porosidade, o carvão ativado é muito empregado em diversos processos, como, remoção de corantes e íons de metais pesados da água (MAHMOUD et al., 2016; RUTHIRAAN et al., 2015). Além disso, é empregado como, suporte de catalisadores, na remoção de mau cheiro, cor, sabor e impurezas de águas residuais domésticas e industriais, na purificação de muitos produtos farmacêuticos e alimentares, e na remoção de agroquímicos de águas de consumo por meio da adsorção (DEHKHODA, 2010; DIAS et al., 2009; STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005).

Algumas pesquisas têm demonstrado a eficiência de carvões ativados na remoção de agroquímicos (ASLAN; TÜRKMAN, 2005; AYRANCI; HODA, 2004; KOURAS et al., 1995). Coelho & Di Bernardo (2012) estudaram o processo de filtração lenta em leito de areia e em leito intermediário com carvão ativado granular, na remoção de atrazina e seus produtos de degradação. Os autores relataram alta remoção de atrazina quando se utilizou carvão como adsorvente. Para os processos de filtração lenta em leito de areia o mesmo não foi observado.

Loureiro (2012), observou boa adsorção do herbicida 2,4-D utilizando biocarvão ativado proveniente da casa de coco e pinus em diferentes granulometrias. Miltner et al. (1989) verificou que os pesticidas das famílias das triazinas e carbamatos podem ser removidos de maneira efetiva de águas subterrâneas ou rios, utilizando dosagens de carvão similares ao utilizado para controle de odor e gosto em água potável (30 mg L⁻¹).

Os carvões produzidos a partir de biomassas têm sido utilizados na manutenção das propriedades do solo (HAGNER et al., 2016); remoção de poluentes do ar (LEE et al., 2011), como catalisadores para produção de biodiesel (DEHKHODA, 2010), e na remoção de diversos poluentes de águas residuais, como corantes (MAHMOUD et al., 2016); íons de metais tóxicos (RUTHIRAAN et al., 2015) e agroquímicos por meio da adsorção (LIU, 2015).

3.3.7.1 Produção de carvão ativado com ácido fosfórico (H₃PO₄)

O ácido fosfórico é um dos principais reagentes químicos utilizado no preparo de carvão. O uso deste ativante tem conduzido a formação de carvões mais porosos com maiores rendimentos no processo de pirólise, sendo que diferentes precursores podem ser aplicados, como o carvão mineral e biomassas (PUZIY et al., 2003; PUZIY et al., 2005; JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1998).

As principais reações encontradas no processo de ativação de biomassas com H₃PO₄ são, reações de desidratação, despolimerização e carbonatação da celulose. A matriz das biomassas é constituída em sua maioria por hemicelulose, celulose e lignina, em que, a celulose é recoberta pelas camadas de hemicelulose e lignina. Segundo Jagtoyen & Derbyshire (1998), a reação do ácido fosfórico com biomassas começa assim que a biomassa e o ativante são misturadas, onde, primeiramente ocorre o ataque químico à hemicelulose e lignina, provavelmente devido ao acesso mais fácil, e posteriormente a celulose é atacada pelo ácido. De modo geral, o ácido hidrolisa as ligações glicosídicas nos polissacarídeos (hemicelulose, celulose e lignina), sendo que a celulose apresenta maior resistência a hidrólise do que os outros polissacarídeos constituintes das biomassas (LAI, 1991).

As reações provocadas pelo processo de ativação de biomassas com H₃PO₄ citadas acima, são acompanhadas de outras transformações químicas mais profundas, que incluem desidratação, degradação e condensação (LAI, 1991). Estas reações primárias podem levar a redução da massa molecular, principalmente da hemicelulose e da lignina. O tratamento térmico da biomassa na presença de ácido fosfórico acelera a remoção de oxigênio e hidrogênio mesmo em baixas temperaturas (menores que 75 °C), e promove a desidratação intensa na região de 150 a 200 °C, em que, esta faixa de temperatura é normalmente inferior a faixa observada em processos de degradação térmica de biomassas sem a presença de ativante (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1998).

Conforme a biomassa ativada é submetida a aquecimento, ocorre a liberação de gases e produtos voláteis formados pela despolimerização. Estes produtos contribuem na aceleração da perda de massa da biomassa e favorece a contração volumétrica que é observada para carvões ativados insolúveis em água (A insolubilidade é pronunciada até temperaturas próximas a 150 °C). De acordo com o aumento da temperatura, a taxa de perda de massa começa a diminuir devido ao processo de estabilização, e a

estrutura começa a sofrer dilatação. A estabilização e dilatação da estrutura corresponde ao desenvolvimento da porosidade do carvão ativado (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1998).

Sequencialmente, reações cruzadas que aparecem inicialmente em baixas temperaturas, começam a predominar sob as reações de clivagem e despolimerização. Em temperaturas acima de 300 °C, ocorre uma maior incidência de ligações cruzadas na estrutura polimérica, o que provoca a retenção de compostos de baixo peso molecular na fase sólida, aumentando o rendimento de carvão, além também de aumentar a dilatação estrutural e a porosidade.

Pesquisa realizada por Katsuura et al. (1995) indica que os compostos fosforosos podem formar ligações éster com -OH da celulose em temperaturas abaixo de 200 °C, auxiliando desta forma, a formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. A partir de 300 °C, a estrutura carbonácea já pode ser considerada como pequenas unidades poliaromáticas separadas por fosfatos e polifosfatos, incluindo ligações de polietileno. Conforme a temperatura aumenta, ocorrem reações de ciclização e condensação, que levam ao crescimento da aromaticidade e do tamanho destas unidades poliaromáticas. Entre 350 e 500 °C o carvão é considerado mais estável, no entanto, em temperaturas próximas a 450 °C ou maiores, a clivagem de ligações cruzadas leva a um extensivo crescimento do tamanho das unidades aromáticas, o que não ocorre para baixas temperaturas devido a limitações na despolimerização, causadas pela presença excessiva de ésteres na estrutura fosfocarbonácea, inibindo o desenvolvimento de estruturas poliaromáticas (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1998).

A reação com H_3PO_4 também estabiliza a estrutura da celulose pela inibição da formação do composto levoglicosano, o qual provoca um aumento substancial na degradação da celulose a partir da decomposição dos produtos voláteis (BARKER; HENDRIX, 1979; BOURBRIGOT et al., 1995).

A maioria dos tipos de reação entre reagentes químicos e biomassas envolvem ligações químicas com os grupos hidroxilas dos biopolímeros para formar ésteres, grupos acetilas, e éteres. Uma importante diferença entre a produção de carvão ativado com ácido fosfórico e a modificação com outro agente químico, é que, para o último caso, o reagente adicionado é retido na biomassa expandida, enquanto o H_3PO_4 é removido pela fosforilação da celulose em temperaturas superiores a 450 °C, podendo

ser recuperado posteriormente (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1998), conforme mostrado na Figura 3.11.

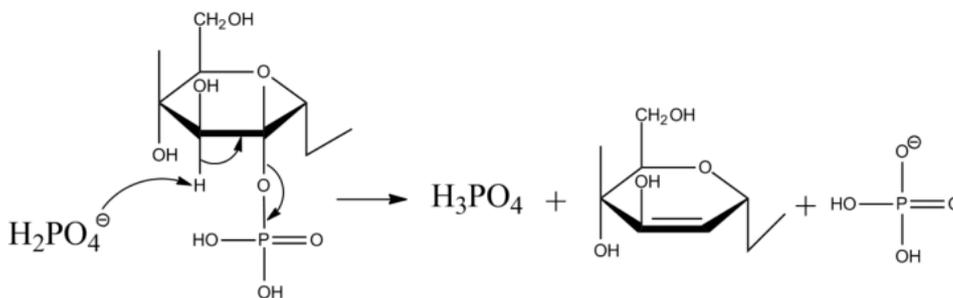


Figura 3.11- Mecanismo de formação de éster de fosfato pela fosforilação da celulose em temperaturas superiores a 450 °C (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1998).

Finalmente, o H_3PO_4 é capaz de funcionar como um ácido catalítico nas reações de clivagem de ligações e na formação de ligações cruzadas por processos de ciclização e condensação; e é capaz de combinar espécies orgânicas a partir da formação de ligações fosfatos (éster de fosfato e de polifosfatos), que podem servir para conectar fragmentos dos biopolímeros (DELOBEL et al., 1990). A adição ou inserção de grupos fosfatos separam as espécies orgânicas e afetam a dilatação da estrutura. A dilatação pode ser crescente de acordo com a quantidade de ácido incorporado. Neste sentido, a razão entre o reagente ativante e a biomassa precursora é uma variável importante. A natureza desta dependência também muda de acordo com a temperatura utilizada no tratamento térmico (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1998).

3.3.8 Resíduos da agroindústria: Palha de milho

O milho é o cereal mais produzido no mundo. De acordo com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), a produção mundial para a temporada 2015/16 foi de aproximadamente 1,03 bilhão de toneladas. Os Estados Unidos são os maiores produtores e consumidores de milho do mundo, respondendo por 37% da produção e 31% do consumo mundial. Na 2ª posição está a China, responsável por 22% da produção na safra 2014/15 (CONAB, 2015). Além de grandes produtores, os EUA e a China consomem juntos em média 53% do milho produzido no mundo. O

Brasil é o 3º maior produtor, com 8% e consome 70% do total produzido no país. A produção nacional de milho em 2018 foi de 82 milhões de toneladas (CONAB, 2018).

Da região Sul do país, o Paraná é um Estado que apresenta grande participação na produção nacional de milho. Na safra 2013/14, a produção do Estado contribuiu com cerca de 20% do volume total produzido de milho no país, sendo o segundo maior produtor do cereal. A cultura do milho tem uma grande importância para a economia paranaense. Em 2013, o Valor Bruto da Produção (VBP) do cereal foi de R\$ 5,83 bilhões, correspondendo a 8% da renda bruta da agropecuária do Paraná. A produção recorde do Estado foi em 2013, que, somando as duas safras, foram colhidas em torno de 17 milhões de toneladas (SEAB, 2015).

O cultivo de milho no Paraná registra um dos maiores índices de produtividade, situando-se em torno de 6,175 kg/hectare na temporada de 2014, 8% superior à média nacional (SEAB, 2015).

A alta produção de milho gera uma grande quantidade de resíduos, que contribuem no aumento dos problemas ambientais. No entanto, alternativas de reaproveitamento surgem para minimizar essa problemática. A palha de milho é um resíduo agrícola que normalmente é incinerado ou aplicado como cama em criadouros de aves. De acordo com Paes et al. (2008), o Brasil produz em média cerca de 8,1 milhões de toneladas de palha seca anualmente.

Grande parte da palha de milho gerada pelo processo de colheita é desprezada, apesar das poucas aplicações que têm sido dadas aos resíduos. Como já mencionado na seção 3.3.7, o carvão ativado pode ser produzido a partir de qualquer material rico em carbono (JUAN; KE-QIANG, 2009). No entanto, o custo e a disponibilidade do material são aspectos importantes a serem considerados. Logo, uma das formas de diminuir o custo de produção é a utilização de fontes renováveis e de baixo custo.

Shaarani et al. (2010) e Chandra et al. (2007), argumentam que devido ao elevado custo de carvões comerciais, a utilização deles em tratamento de águas é comprometida. Levando, portanto, à busca de novos carvões ativados com base agrícola, como um substituto para o carvão ativado existente. A palha de milho é um material residual rico em carbono e oxigênio, sendo muito interessante para a obtenção de biocarvão.

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão da literatura destaca a preocupação acerca da utilização excessiva de agrotóxicos e o descarte inadequado destes compostos, provocando a contaminação de solo e águas superficiais e subterrâneas. Agrotóxicos como, atrazina e carbendazim, são associados ao desenvolvimento de diversas doenças, como neoplasias, infertilidade e problemas neurológicos. Desta maneira, sua remoção de sistemas aquosos é vital para a manutenção da vida humana e animal.

Informações recentes divulgadas pelo Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano do Ministério da Saúde (SISAGUA, 2019) indicaram que 90% das cidades do Paraná registraram ampla variedade de pesticidas na água que sai das torneiras. Estas análises foram realizadas por empresas contratadas pelo ministério da saúde, no período de 2014 a 2017, e apontaram que 326 dos 399 municípios do estado do Paraná apresentaram 27 variedades de pesticidas nas amostras de água potável testadas. Destes municípios, 28 apresentaram pelo menos um pesticida acima do limite nacional permitido. Na região de Curitiba foram detectados 27 pesticidas, em que, nenhum estava acima do limite nacional, porém, inúmeros estavam acima do limite europeu.

No Brasil, as companhias de abastecimento são obrigadas a verificar regularmente a presença de 27 tipos de pesticidas na água de consumo. Dentre estes pesticidas, 16 são classificados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como altamente ou extremamente tóxicos. Os 11 restantes estão associados ao desenvolvimento de inúmeros problemas de saúde, como câncer, defeitos congênitos, e distúrbios endócrinos, de acordo com órgãos ambientais e de saúde dos Estados Unidos e da União Europeia (GAZETA DO POVO, 2019).

Na Figura 3.12 são indicados alguns pesticidas detectados na água potável da região de Curitiba (PR), onde, observa-se que de 28 amostras analisadas, 25 apontaram a presença de atrazina acima do limite europeu, e de 15 amostras, 15 apresentaram carbendazim acima do limite europeu.

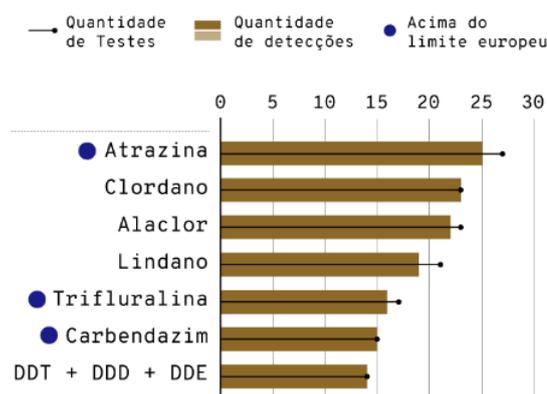


Figura 3.12- Exemplos de pesticidas encontrados na água potável da região de Curitiba- Paraná (Fonte: SISAGUA, 2019).

A comunidade científica nacional argumenta que, os limites de segurança estão sendo extrapolados de modo absurdo, e que estes limites estão construídos com base em procedimentos científicos questionáveis, os quais desprezam o efeito cumulativo dos pesticidas na água e nos alimentos, bem como a diversidade destes pesticidas. Desta forma, os limites permitidos nacionalmente estão fragilizados quanto à garantia de segurança para os consumidores. Desta forma, o desenvolvimento de tecnologias que permitam a redução cada vez mais intensa destes pesticidas de meios aquosos são fundamentais.

A ampliação do setor agroindustrial associado ao crescimento populacional, tem tornado os métodos clássicos de tratamento de água insuficientes. Dentre os principais métodos tradicionais, está a adsorção em carvão ativado, devido a eficiência e facilidade de aplicação. O carvão ativado é frequentemente produzido a partir de carvão mineral (principal matéria-prima), no entanto, a utilização de materiais alternativos e de menor custo para a produção de carvão têm se tornado importante, tanto por questões econômicas quanto ambientais.

Conforme destacado no decorrer do texto, inúmeros materiais alternativos podem ser aplicados na produção de carvão ativado, em especial, as biomassas têm sido fortemente investigadas, apresentando resultados muito promissores na remoção de poluentes de sistemas aquosos, em que o carvão produzido recebe o nome de biocarvão. A palha de milho é uma biomassa residual produzida em grande quantidade no Brasil (cerca de 8 milhões de toneladas), e possui baixa gama de aplicação, tornando-a atrativa como precursora na produção de biocarvões.

Dentro desse contexto, o presente trabalho se dispôs a produzir biocarvão ativado a partir da pirólise da palha de milho e realizar sua aplicação na adsorção de atrazina e carbendazim. Estudos relacionados as condições de ativação e pirólise da palha de milho são essenciais na potencialização da capacidade de adsorção do biocarvão produzido. Caracterizações físico-químicas, texturais e morfológicas são importantes na investigação das propriedades do biocarvão que influenciam o processo de adsorção. Finalmente, estudos cinéticos e de equilíbrio associados a ferramenta de modelagem matemática do processo de adsorção, em especial a utilização de modelos fenomenológicos (modelo de difusão intrapartícula), tornam possível a investigação detalhada do mecanismo de adsorção, o qual é importante no projeto eficiente de um sistema de adsorção, tanto em batelada quanto em coluna de leito fixo. Estudos relacionados a aplicação de modelo fenomenológico na investigação da adsorção de atrazina e carbendazim em biocarvão ativado da palha de milho, não foram encontrados na literatura.

4. METODOLOGIA

4.1 REAGENTES

A palha de milho utilizada na produção do biocarvão ativado foi obtida em região agrícola de Toledo-PR. Para a ativação química, foram utilizadas soluções de H_3PO_4 (VETEC – 85%). Nos processos de adsorção foram utilizados atrazina e carbendazim padrão (Sigma Aldrich® - 99,1%). As soluções de carbendazim foram preparadas em Metanol (FMAIA – 99,8%), e as soluções de atrazina em água destilada. Todos reagentes utilizados foram de grau analítico. Para as análises em cromatográfica líquida de alta eficiência (HPLC) foram utilizados acetonitrila (J.T. Baker – 99,9%) e metanol (LiChrosolv – 99,9%).

4.2 PREPARO DA BIOMASSA

A palha de milho obtida foi primeiramente moída em moinhos de facas, lavada em água corrente para remoção de impurezas, seca em estufa (SPLabor – SP100) a 105 °C até massa constante. Após isso, a palha de milho foi submetida a distribuição granulométrica em peneiras da série Tyler (0,495-0,315 mm, 0,175-0,147 mm, 0,147-0,104 mm, 0,104-0,074 mm, 0,074-0,053 mm, 0,053 mm-0,044, 0,044mm-Fundo).

A palha de milho retida na peneira de 80 mesh foi quimicamente ativada com H_3PO_4 na concentração de 1,5 mol L⁻¹. Para a ativação química da palha de milho, aproximadamente 10 gramas desta biomassa foram misturadas com 100 mL de solução ativante. A mistura foi levada a agitador *Shaker* (Tecnal – TE-421) a 100 rpm e 25 °C, durante 2 horas. Após isso, a amostra foi filtrada em sistema a vácuo, e seca em estufa a 105 °C, por 24 horas, e armazenada sob condições ambientes, para subsequente processo de pirólise.

4.3 PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO ATIVADO

O biocarvão ativado com H_3PO_4 (BA) foi preparado a partir do processo de pirólise da palha de milho quimicamente ativada. A palha de milho ativada (PMA) foi pirolisada em forno sob fluxo de nitrogênio (500 mL min⁻¹), a 400 °C, durante 6 horas.

O biocarvão ativado produzido a partir da pirólise da palha de milho foi lavado com água destilada por um período de 8 horas e seco em estufa a 105 °C, durante 24 horas. Após isso, o biocarvão ativado foi utilizado na adsorção de atrazina e carbendazim em sistema fechado e batelada.

Na Figura 4.1 é apresentado um fluxograma com as etapas de produção de biocarvão ativado a partir da pirólise da palha de milho ativado com H_3PO_4 e sua utilização na adsorção de atrazina e carbendazim em sistema monocomponente com experimentos conduzidos em regime fechado e batelada.

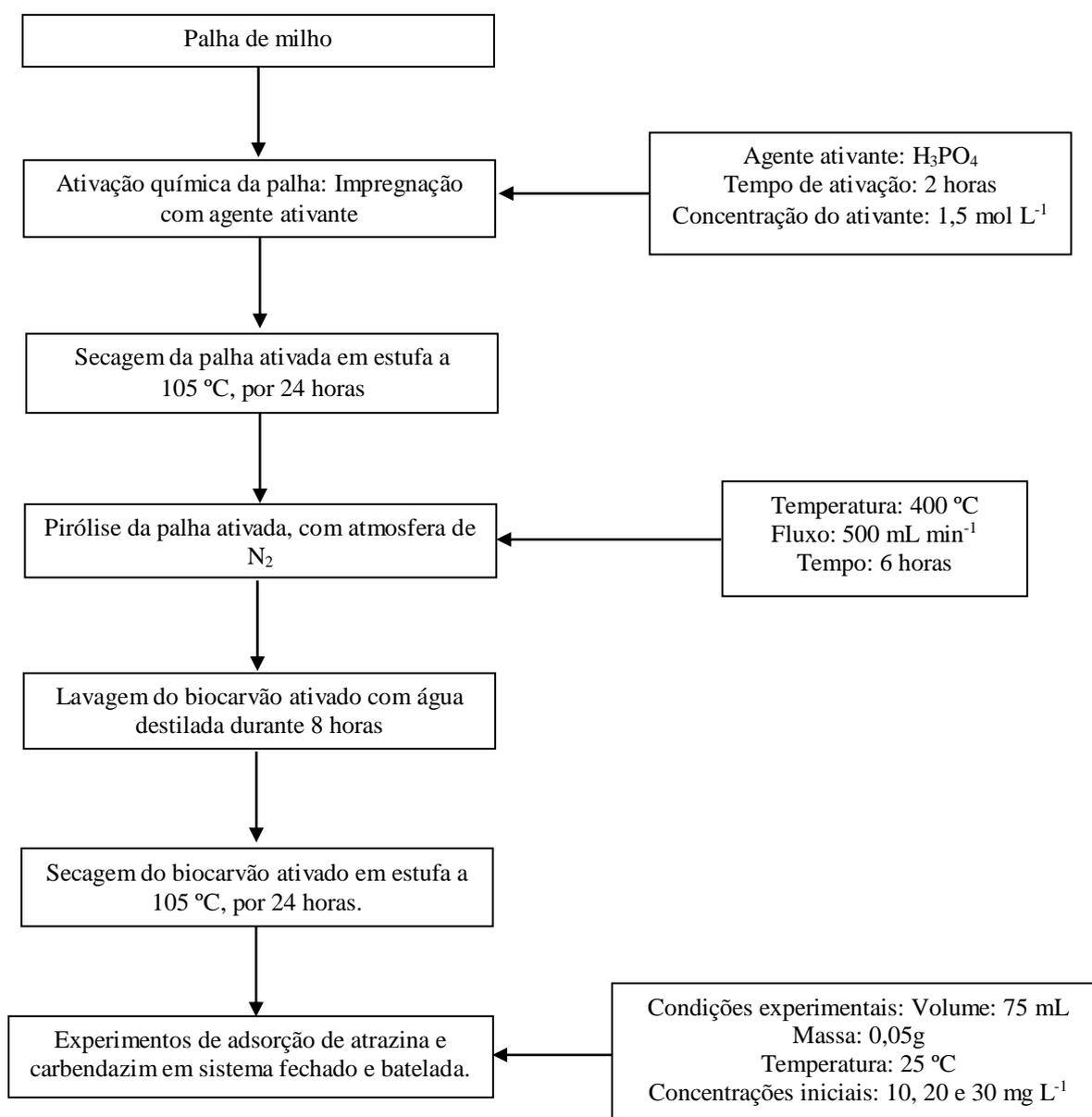


Figura 4.1 - Fluxograma para a produção de biocarvão ativado da palha de milho e aplicação na adsorção de atrazina e carbendazim

4.3.1 Efeito das condições de ativação química da palha de milho

Para a determinação da melhor condição de ativação química da palha de milho, a influência de diferentes concentrações de ativante sob a capacidade de adsorção do biocarvão ativado produzido foi investigada. Além da concentração de ativante, o tempo de contato palha/ativante também foi estudado. Biocarvão ativado foi produzido para cada condição estudada e avaliado com respeito a capacidade de adsorção de atrazina.

Para a investigação da melhor concentração de ativante, soluções de H_3PO_4 nas concentrações de 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5 e 2,0 mol L^{-1} foram utilizadas na ativação da palha de milho, utilizando tempo de contato palha/ativante de 2 horas. Após a determinação da concentração de ativante que forneceu o biocarvão com a maior capacidade de adsorção de atrazina, estudos de diferentes tempos de contato palha/ativante foram realizados. Tempos de contato de 1, 2, 4 e 6 horas foram conduzidos para uma concentração fixa de H_3PO_4 .

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA E DO BIOCARVÃO ATIVADO

4.4.1 Determinação de umidade da palha de milho

O teor de umidade inicial da palha de milho foi determinado pelo método gravimétrico proposto pela *Association of Official Analytical Chemists* - AOAC (2005). O método consiste na redução da massa do material, após secagem em estufa na temperatura de 105 °C, até massa constante, medido em balança analítica após resfriamento das amostras em dessecador.

O cálculo do teor de umidade foi realizado, conforme a Equação (4.1).

$$U(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_f} \quad (4.1)$$

Em que, U é o teor de umidade da amostra (%) em base seca (b.s.), m_i é a massa da amostra inicialmente úmida (g), e m_f é a massa da amostra após a secagem (g).

4.4.2 Distribuição granulométrica

Para caracterizar as partículas da palha de milho e padronizar o tamanho das partículas de adsorvente utilizado nos ensaios de adsorção com atrazina e carbendazim, foi realizado a análise da distribuição granulométrica da palha de milho em peneiras vibratórias da série Tyler.

O tempo de peneiramento inicial foi de 15 min, repetindo-se por 10 min até atingir massa constante em cada uma das peneiras (ALLEN, 1991).

As faixas granulométricas avaliadas foram: 0,495-0,315 mm, 0,175-0,147 mm, 0,147-0,104 mm, 0,104-0,074 mm, 0,074-0,053 mm, 0,053 mm-0,044, 0,044mm-Fundo. Para determinar o diâmetro médio das partículas do adsorvente utilizou-se o modelo do diâmetro médio de Sauter (\bar{D}) apresentado pela Equação (4.2).

$$\bar{D} = \frac{1}{\sum(\Delta \phi / \bar{d}_p)} \quad (4.2)$$

Em que, $\Delta \phi$ é a fração mássica das partículas retidas em cada peneira (%), e \bar{d}_p o diâmetro médio das partículas em cada peneira (mm).

4.4.3 Termogravimetria (TGA)

A palha de milho ativada e não ativada com H_3PO_4 , e os biocarvões ativado e não ativado de palha de milho foram caracterizadas por análises termogravimétricas em TGA 4000-PerkinElmer, sobre fluxo de N_2 (30 mL min^{-1}) com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, e faixa de temperatura de 30 a 900°C .

4.4.4 Difratomia de raio X (DRX)

As fases cristalinas para a palha de milho e biocarvão ativado foram identificadas utilizando difratometria de Raio X (Bruker AXS – D2 PHASER). Os difratogramas foram obtidos utilizando Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), Ni filtrada, 40kV e 40 mA, com passo de 0,02, e tempo do passo de 1 s, no intervalo de $5 - 80^\circ$. A

granulometria de palha de milho e biocarvão utilizadas nas análises de DRX foram de 0,186 mm e 0,289 mm, respectivamente.

4.4.5 Picnometria de gás hélio

A densidade real do biocarvão ativado foi determinada utilizando a técnica de picnometria a gás hélio, utilizando um picnômetro de hélio Micromeritics®, modelo AccuPyc II 1340.

Para determinação do volume e densidade do biocarvão ativado com H_3PO_4 , as condições experimentais de pressão, temperatura, massa de carvão ativado, volume da célula e taxa de equilíbrio foram 19,5 psig, 22,3 °C, 1,17 g, 11,78 cm³ e 0,05 psig min⁻¹, respectivamente.

4.4.6 Sedimentometria de Raio X

A distribuição de tamanho de partícula de biocarvão ativado foi realizada pela técnica de espectroscopia de espalhamento a laser (difração de raio laser) em analisador MALVERN INSTRUMENTS, modelo Mastersizer-3000 acoplado a um acessório Hydro-EV. Para a análise, foi preparada uma suspensão do biocarvão em água na concentração de 0,1651% (m/v).

4.4.7 Fisissorção de nitrogênio

A área superficial específica, diâmetro médio de poro e volume de poros para o biocarvão ativado foi obtida a partir de isoterma de adsorção com Nitrogênio (N_2) a 77K e pressão parcial de 10^{-6} a 1 mbar. Estas análises foram realizadas em um analisador de área superficial Micromeritic Gemini III 2375 pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração LRAC/FEQ/UNICAMP, utilizando os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938), Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT et al., 1951) e DH (Dollimore-Heal). As amostras foram degaseificadas sob vácuo por 3 horas a 150 °C. O tempo de equilíbrio de 30 segundos foi utilizado nestas análises. A área superficial específica também foi determinada para a palha de milho não ativada e ativada com H_3PO_4 .

4.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A morfologia e composição química de superfície para a palha de milho não ativada e para o biocarvão ativado, foram identificados e quantificados a partir de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) (LEO-Oxford-6070) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (LEO-440i). Para as análises, as partículas de biocarvão ativado foram fixadas em porta amostra por uma fita adesiva de carbono, e recoberta com uma fina camada de ouro por um metalizador (SPUTTER COATER EMITECH, K450). Estas análises foram realizadas para o biocarvão ativado antes e após a adsorção com atrazina. As análises de MEV e EDS foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração LRAC/FEQ/UNICAMP.

4.4.9 Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi realizada para a determinação dos grupos funcionais na superfície do biocarvão ativado. O espectro de FTIR (FRONTIER- PERKIN ELMER) foi obtido entre 4000 e 650 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} , e 32 acumulações por amostra. Módulo de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de diamante/ZnSe foi utilizado nas análises.

4.4.10 Microscopia ótica (MO)

Para avaliar a morfologia e características visuais do biocarvão ativado foi realizado a microscopia ótica, com o microscópio LEICA – DMLM no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração LRAC/FEQ/UNICAMP. Foram realizadas medidas no modo de luz incidente em campo escuro.

4.4.11 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})

Para a determinação do pH_{pcz} foi utilizada a metodologia proposta por Noh & James (1989). Soluções aquosas de NaCl (0,1 mol L^{-1}) foram preparadas em diferentes

pH iniciais (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12). Os pH iniciais destas soluções foram ajustados utilizando NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ou HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Em frascos erlenmeyers foram adicionados 0,1 g de biocarvão e 50 mL de solução aquosa de NaCl com pH inicial conhecido. A suspensão foi mantida sob agitação a 100 rpm por 24 horas em temperatura de 25 °C. Após isso, o pH final de cada suspensão foi medido utilizando um pHmetro (LAB-1000). Cada experimento foi realizado em duplicata. A partir da plotagem do pH inicial *versus* pH final, foi determinado pH_{pcz} do biocarvão ativado. O pH_{pcz} corresponde a região em que a menor flutuação dos valores de pH é observada.

4.3.12 Diagrama de especiação para a atrazina e carbendazim

Para a investigação a respeito das diferentes espécies de atrazina e carbendazim formadas em meio aquoso, decorrentes da variação do pH, diagramas de especiação foram simulados para os dois pesticidas. As simulações foram realizadas utilizando o módulo pKa plugin do *software* Markin Sketch (v.17.28.0), desenvolvido pela ChemAxon. A partir da simulação, gráficos relacionando a porcentagem das espécies de atrazina e carbendazim em função do pH do meio foram construídos.

4.3.13 Análises de fluorescência de raio X por reflexão total (SR-TXRF)

Análises de fluorescência de raio X por reflexão total (SR-TXRF) foram realizadas para avaliar a lixiviação de elementos constituintes do biocarvão ativado de palha de milho para a fase líquida durante os experimentos de adsorção em sistema fechado e batelada. As análises foram realizadas utilizando as amostras de atrazina e carbendazim obtidas dos experimentos de equilíbrio de adsorção realizados com maior massa de biocarvão ativado de palha de milho (ver seção 4.4).

Para as análises, 100 μL de uma solução estoque de gálio na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ foi adicionado a 900 μL de cada amostra da fase líquida contendo atrazina e carbendazim, onde, a solução de gálio é o padrão interno utilizado para as análises. Após isso, 0,5 μL desta mistura foi adicionado sob um suporte de quartzo pré-lavado e seco a temperatura ambiente para posterior análise em SR-TXRF. As medidas em SR-TXRF foram realizadas utilizando um feixe de raio X policromático, com energia na

faixa de 2-20 keV. Um detector de Si(Li) com 160 eV na linha espectral de Mn-K α foi utilizado, em que, os espectros obtidos foram analisados de acordo com as intensidades de fluorescência dos elementos detectados utilizando o *software* AXIL (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2013).

4.4 EXPERIMENTOS EM SISTEMA FECHADO E BATELADA

Os experimentos cinéticos e de equilíbrio foram realizados em sistema fechado e batelada. Os processos de cinética de adsorção foram realizados utilizando 75 mL de solução de pesticida com diferentes concentrações iniciais (10, 20 e 30 mg L⁻¹), onde, foram adicionados a 0,05 g de biocarvão ativado. A mistura foi mantida sob agitação a 150 rpm e temperatura de 25 °C, em uma faixa de tempo de 0 a 24 horas. Após cada tempo determinado, a amostra foi filtrada em sistema a vácuo, e a concentração residual de atrazina na fase líquida foi determinada a partir de análises por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Os experimentos de equilíbrio de adsorção para a atrazina foram realizados utilizando 75 mL de solução de atrazina com concentração inicial de 30 mg L⁻¹, em que, foram adicionados em erlenmeyers contendo diferentes massas de biocarvão ativado que variaram de 0,015 a 0,11 g. As amostras foram mantidas a 150 rpm e temperatura de 25 °C por 40 horas. Os experimentos foram realizados em duplicata. O pH inicial da solução foi 6,5 e foi monitorado durante o processo.

Para os experimentos de equilíbrio de adsorção com o fungicida carbendazim, também foram empregados volumes de 75 mL de solução de carbendazim com concentração inicial de 30 mg L⁻¹, contendo massas de biocarvão ativado que variaram de 0,0087 a 0,058 g. As condições de temperatura, tempo, pH, e velocidade de agitação foram iguais as utilizadas para os experimentos de equilíbrio da atrazina. Os experimentos também foram realizados em duplicata.

Para obtenção de dados de equilíbrio de adsorção em sistema fechado e batelada, podem ser variados a concentração inicial de solução, massa de adsorvente e/ou volume de solução. Neste trabalho, a concentração inicial de pesticida (30 mg L⁻¹) e volume de solução foram fixados (75 mL), enquanto a massa de adsorvente (biocarvão) foi variada.

A concentração média de pesticida no biocarvão ativado da palha de milho ($\bar{q}(t)$) foi determinado a partir do balanço de massa descrito na Equação (4.3).

$$\bar{q}(t) = \frac{V(C_0 - C(t))}{m} \quad (4.3)$$

Em que, V (L) é o volume de solução de pesticida, C_0 (mg L⁻¹) é a concentração inicial de pesticida na fase líquida, e $C(t)$ (mg L⁻¹) é a concentração de pesticida na fase líquida em um tempo específico, e m é a massa (g) de biocarvão ativado (base seca).

4.5 QUANTIFICAÇÃO DE ATRAZINA E CARBENDAZIM

A concentrações de atrazina e carbendazim na fase líquida foram determinadas por HPLC, utilizando cromatógrafo Shimadzu Prominence com detector UV. Para as análises, foi empregada uma coluna C18 (4,6 mm x 250 mm x 5 μm).

Para análises de atrazina foi utilizado acetonitrila e água ultrapura (50:50 v/v) como eluente. O fluxo de eluente foi 1,5 mL min⁻¹. Temperatura do forno em 30 °C, corridas de 7 minutos, e volume de injeção de 20 μL foram utilizados. A curva de calibração da atrazina foi construída em uma faixa de concentração de 0,5 a 30 mg L⁻¹ (Limite de detecção de 0,1 mg L⁻¹).

Para análises de carbendazim foi utilizado metanol e água ultrapura (50:50 v/v) como eluente. O fluxo de eluente foi 0,800 mL min⁻¹. Temperatura do forno em 30 °C, corridas de 10 minutos, e volume de injeção de 20 μL foram utilizados. A curva de calibração da carbendazim também foi construída em uma faixa de concentração de 0,5 a 30 mg L⁻¹ (Limite de detecção de 0,2 mg L⁻¹).

4.6 MODELAGEM MATEMÁTICA

4.6.1 Equilíbrio de adsorção

Alguns modelos de equilíbrio de adsorção podem ser aplicados para descrever dados experimentais de equilíbrio, como, BET, Freundlich e Langmuir. O

comportamento dos dados de equilíbrio de adsorção de atrazina e carbendazim no biocarvão ativado de palha de milho, foram avaliados utilizando os modelos de isoterma de BET, Freundlich e Langmuir.

O modelo de isoterma de Langmuir é representado a partir da Equação (4.4).

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (4.4)$$

Em que, q_{eq} (mg g^{-1}) é a concentração de atrazina e carbendazim no biocarvão ativado de palha de milho no equilíbrio; q_{max} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção do biocarvão; K_L (L mg^{-1}) é a constante de afinidade pesticida-biocarvão; e C_{eq} (mg L^{-1}) é a concentração de atrazina e carbendazim na fase líquida no equilíbrio.

O modelo de isoterma BET é representado pela Equação (4.5).

$$q_{eq} = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_{eq})(1 + (K_S - K_L)C_{eq})} \quad (4.5)$$

Em que, q_m é a quantidade de pesticida adsorvido nos sítios ativos e disponíveis da superfície do biocarvão (em monocamada) (mg g^{-1}); K_S é a constante de equilíbrio da monocamada (L mg^{-1}); e K_L é a constante de equilíbrio da multicamada (L mg^{-1}).

A equação da isoterma de Freundlich é descrita pela Equação (4.6).

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (4.6)$$

Em que, K_F (L mg^{-1}) é a concentração máxima de pesticida; n é a constante de Freundlich.

A partir da isoterma experimental é possível identificar qual modelo descreverá melhor os dados experimentais. Além disso, por meio dos parâmetros obtidos dos modelos é possível indicar qual modelo é o mais adequado para descrever os dados experimentais de equilíbrio.

4.6.2 Cinética de adsorção

Para descrever a cinética de adsorção, modelos empíricos e fenomenológicos podem ser aplicados. Contudo, modelos empíricos, como pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich consideram balanço de massa apenas na fase sólida, enquanto, modelos fenomenológicos abrangem o balanço de massa nas fases sólida e líquida, o que contribui para a ampliação da investigação da etapa limitante de transferência de massa.

Na elaboração do modelo matemático fenomenológico são necessárias equações da taxa cinética, as quais são funções matemáticas que descrevem a taxa da mudança da concentração de uma dada espécie no sólido, em função do tempo. Estas equações representam a etapa controladora do processo de transferência de massa (BORBA, 2009).

Para representar a etapa de adsorção na superfície do biocarvão ativado de palha de milho, utilizou-se o modelo de adsorção-dessorção de Langmuir, representado pela Equação (4.7).

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{ads} C(q_{max} - \bar{q}) - k_{des}\bar{q} \quad (4.7)$$

Em que, \bar{q} (mg g^{-1}) é a concentração de atrazina e carbendazim no biocarvão ativado, C (mg L^{-1}) é a concentração de atrazina e carbendazim na fase líquida, k_{ads} ($\text{g mg}^{-1} \text{L}^{-1}$) representa a constante cinética de adsorção e k_{des} ($\text{g mg}^{-1} \text{L}^{-1}$) é a constante cinética de dessorção.

Quando $\frac{d\bar{q}}{dt} = 0$, no equilíbrio, a Equação (4.7) resulta na isoterma de Langmuir, em que o parâmetro K_L representa a razão entre a constante cinética de adsorção e a constante cinética de dessorção. Logo, a Equação (4.7) pode ser reescrita como:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{ads} C(q_{max} - \bar{q}) - \frac{k_{ads}}{K_L}\bar{q} \quad (4.8)$$

A taxa de transferência de massa no filme líquido externo está associada à existência de uma subcamada laminar ao redor das partículas adsorventes, denominada de “filme”. Logo, o modelo de difusão do filme é representado pela Equação (4.9).

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{K_F}{\rho_S} (C - C_{eq}) \quad (4.9)$$

Em que, K_F (min^{-1}) é o coeficiente de transferência de massa no filme externo e ρ_S (g L^{-1}) é a densidade real do biocarvão ativado de palha de milho.

A concentração de equilíbrio na fase líquida (C_{eq}) é determinada a partir da isoterma de Langmuir, como função da concentração no adsorvente (\bar{q}). Sendo assim, a Equação (4.9) pode ser reescrita como:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{K_F}{\rho_S} \left(C - \left(-\frac{\bar{q}}{K_L(\bar{q} - q_{\max})} \right) \right) \quad (4.10)$$

O modelo de difusão intrapartícula foi descrito pela lei de Fick (Equação 4.11), em que, é obtida a partir da aplicação da lei da conservação das massas para a atrazina e carbendazim considerando partícula esférica como volume de controle (ver seção 3.3.2).

$$\frac{\partial}{\partial t} q(r, t) = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} q(r, t) \right) \quad (4.11)$$

Em que, D_{ef} ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$) é o coeficiente de difusão efetivo da molécula de atrazina e de carbendazim no biocarvão ativado. As condições de contorno foram descritas pelas Equações (4.12) e (4.13).

$$\frac{\partial}{\partial t} q(r = 0, t > 0) = 0 \quad (4.12)$$

$$q(r = R, t > 0) = \frac{q_{\max} K_L C(t)}{1 + K_L C(t)} \quad (4.13)$$

Em que, R (cm) é o raio da partícula de adsorvente.

Expressão adicional (Equação 4.14) foi utilizada para determinar a concentração média de pesticida no adsorvente (\bar{q}), e para conectar o balanço de massa no adsorvente (Eq. 4.11) com o balanço de massa na fase líquida (Eq. 4.3).

$$\bar{q}(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 q(r, t) dr \quad (4.14)$$

As condições iniciais utilizadas para resolver o modelo são dadas pelas Equações (4.15) a (4.17), em que, a Equação (4.17) foi usada apenas para resolver o modelo de difusão intrapartícula.

$$C(0) = C_0 \quad (4.15)$$

$$\bar{q}(0) = 0 \quad (4.16)$$

$$q(r, 0) = 0 \quad (4.17)$$

O modelo de difusão intrapartícula, dado pelas Equações (4.3) e (4.11), condições iniciais e de contorno (Eqs. 4.12, 4.13, 4.15-4.17), e expressão auxiliar (Eq. 4.14), foi resolvida utilizando o método das linhas. A Equação diferencial (Eq. 4.3) foi discretizada em relação a coordenada r . Este procedimento resultou em um sistema de equações diferenciais ordinárias e equações algébricas em relação ao tempo, nas quais, foram resolvidas utilizando o método de Runge-Kutta-Fehlberg (RKF) codificado pelo *software* Maple ®.

4.6.3 Procedimento de identificação dos parâmetros

Os parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção (q_{\max} , K_L , q_m , K_S , K_F , n) foram obtidos a partir dos dados experimentais de equilíbrio e da busca pela minimização da função objetivo, representado pela Equação (4.18).

$$OF = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\bar{q}_{eq}^{exp} - \bar{q}_{eq}^{mod}}{\bar{q}_{eq}^{exp,N}} \right)^2 \quad (4.18)$$

Em que, N é o número de dados experimentais de equilíbrio e \bar{q}_{eq}^{exp} e \bar{q}_{eq}^{mod} são as concentrações de pesticida no adsorvente no equilíbrio obtido experimentalmente, e a partir do modelo de isoterma de adsorção, respectivamente, e $\bar{q}_{eq}^{exp,N}$ é a concentração média de pesticida no adsorvente no equilíbrio de n^{th} dados experimentais.

O parâmetro dos modelos cinéticos (K_f , k_{ads} , D_{ef}) foram obtidos a partir dos dados cinéticos experimentais e da busca pela minimização da função objetivo, a qual é representado pela Equação (4.19).

$$OF = \sum_{i=1}^N \frac{(C_i^{exp} - C_i^{mod})^2}{C_i^{exp}} \quad (4.19)$$

Em que, C_i^{exp} e C_i^{mod} são os experimentais e calculados pelo modelo de concentração de pesticida na fase líquida, respectivamente.

O método de otimização Simplex Downhill desenvolvido por Nelder e Mead (1965) foi utilizado na busca pelo mínimo valor das funções objetivos. O ajuste dos modelos foi avaliado a partir do coeficiente de determinação (R^2), função objetivo (OF), e do critério de informação de Akaike corrigido (AICc) (Hurvich and Tsai, 1991).

4.7 EXPERIMENTOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

Além dos experimentos de adsorção realizados em sistema fechado e batelada, experimento de adsorção da atrazina em coluna de leito fixo foi realizado. O experimento de adsorção em leito fixo foi realizado em uma coluna conforme o esquema apresentado na Figura 4.2.

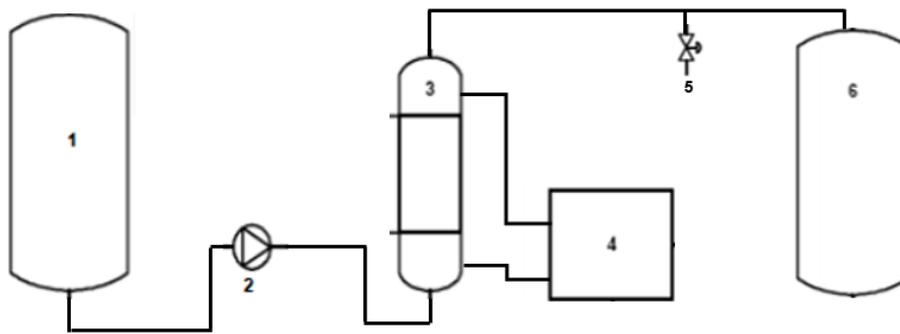


Figura 4.2 – Fluxograma para adsorção em coluna de leito fixo: (1) Tanque de alimentação; (2) Bomba peristáltica; (3) Coluna de adsorção; (4) Banho termostático; (5) Ponto de coleta das amostras; (6) Tanque de descarte de efluente (Adaptado de Oliveira e Féris, 2014).

O experimento foi realizado em uma coluna de vidro encamisada acoplada à uma bomba peristáltica e à um banho termostático. A temperatura do sistema foi mantida a 25 °C. A coluna foi empacotada com uma massa de 2,1531 g do biocarvão ativado de palha de milho. A solução foi alimentada em fluxo ascendente a uma vazão de 2,5 mL min⁻¹. Amostras da solução de atrazina da coluna foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos até a completa saturação do adsorvente, e as concentrações foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência conforme descrito na seção 4.5. Variações de pH foram acompanhadas durante o experimento.

4.7.1 Planejamento experimental DCCR

Para o estudo da adsorção de atrazina em coluna de leito fixo, foi utilizado o modelo LDF, que considera resistência a transferência de massa no interior da partícula do adsorvente. O modelo foi proposto por Glueckauf e Coates (Equação 3.10), e foi aplicado nas simulações da coluna de adsorção de atrazina empacotada com biocarvão ativado de palha de milho.

Um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) foi aplicado para a avaliação do efeito das variáveis, altura do leito fixo (cm) e vazão volumétrica na entrada da coluna (mL min⁻¹), sob a eficiência da coluna de adsorção de atrazina obtida pela simulação (variável resposta).

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) foi utilizada na determinação da região de maior resposta, indicada pelos dados obtidos da simulação da coluna, considerando as variáveis avaliadas e a combinação dos níveis destas variáveis. Na Tabela 4.1 são apresentados os valores das variáveis do planejamento DCCR utilizado para a avaliação de diferentes condições operacionais sob as eficiências da coluna de adsorção de atrazina obtidas pela simulação.

Tabela 4.1-Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental DCCR

Variáveis	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41
Altura do leito (H _L) (cm)	8,3	9,0	10,8	12,6	13,3
Vazão volumétrica (Q) (mL min ⁻¹)	2,6	3,0	4,0	5,0	5,4

Após as simulações da coluna de adsorção da atrazina em diferentes condições operacionais, as quais foram direcionadas pelo planejamento DCCR, foi possível determinar a região de maior resposta (eficiência). Buscando a validação experimental da região de maior eficiência indicada pelo modelo fenomenológico e estatístico, um experimento de adsorção de atrazina em coluna de leito fixo foi realizado nesta condição operacional.

Os níveis das variáveis foram escolhidos de acordo com a viabilidade operacional da coluna em escala laboratorial e definindo condições dos fatores em que a eficiência simulada fosse maior que zero. Na Tabela 4.2 é apresentada a matriz do planejamento DCCR aplicada na investigação do efeito das variáveis altura do leito (cm) e vazão volumétrica (mL min⁻¹) e da combinação destas variáveis sob as eficiências obtidas pelas simulações da coluna de atrazina.

Tabela 4.2 - Matriz do planejamento DCCR utilizado na simulação da coluna de adsorção de atrazina em leito fixo

Experimento	Condições operacionais			
	Altura do leito (H) (cm)		Vazão volumétrica (Q) (ml min ⁻¹)	
	Variáveis codificadas	Variáveis não codificadas	Variáveis Codificadas	Variáveis não codificadas
1	-1	9,0	-1	3,0
2	1	12,6	-1	3,0
3	-1	9,0	1	5,0
4	1	12,6	1	5,0
5	-1,41	8,3	0	4,0
6	1,41	13,3	0	4,0
7	0	10,8	-1,41	2,6
8	0	10,8	1,41	5,4
9	0	10,8	0	4,0
10	0	10,8	0	4,0
11	0	10,8	0	4,0

Os dados obtidos pela simulação da coluna de atrazina nas condições apresentadas na Tabela 4.2, foram submetidos a análise estatística baseada na superfície de resposta, utilizando um modelo quadrático (Equação 4.20).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{1i}q_i + \sum_{i=1}^k \beta_{2i}q_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i}^k \beta_{ij}q_iq_j \quad (4.20)$$

Em que, Y é a variável resposta (eficiência), q são as variáveis estudadas (altura do leito e vazão volumétrica), e β são os coeficientes do modelo representando as interações entre as variáveis investigadas. Análise de variância (ANOVA) foi realizada para a validação do modelo estatístico proposto utilizando o *software* Statistica 7.0®.

A qualidade do ajuste das respostas (eficiência) obtidas da simulação da coluna, em função do modelo quadrático proposto, foi avaliada pelos coeficientes de determinação (R^2 e $R^2_{ajustado}$). Análise de efeitos a nível de significância de 5 % ($\alpha = 0,05$) foi realizada para verificar os parâmetros significativos do modelo (altura do leito e vazão volumétrica) em função da variável resposta.

Na Figura 4.3 é apresentado um fluxograma geral das etapas envolvidas nas simulações da coluna de adsorção de atrazina em leito fixo.

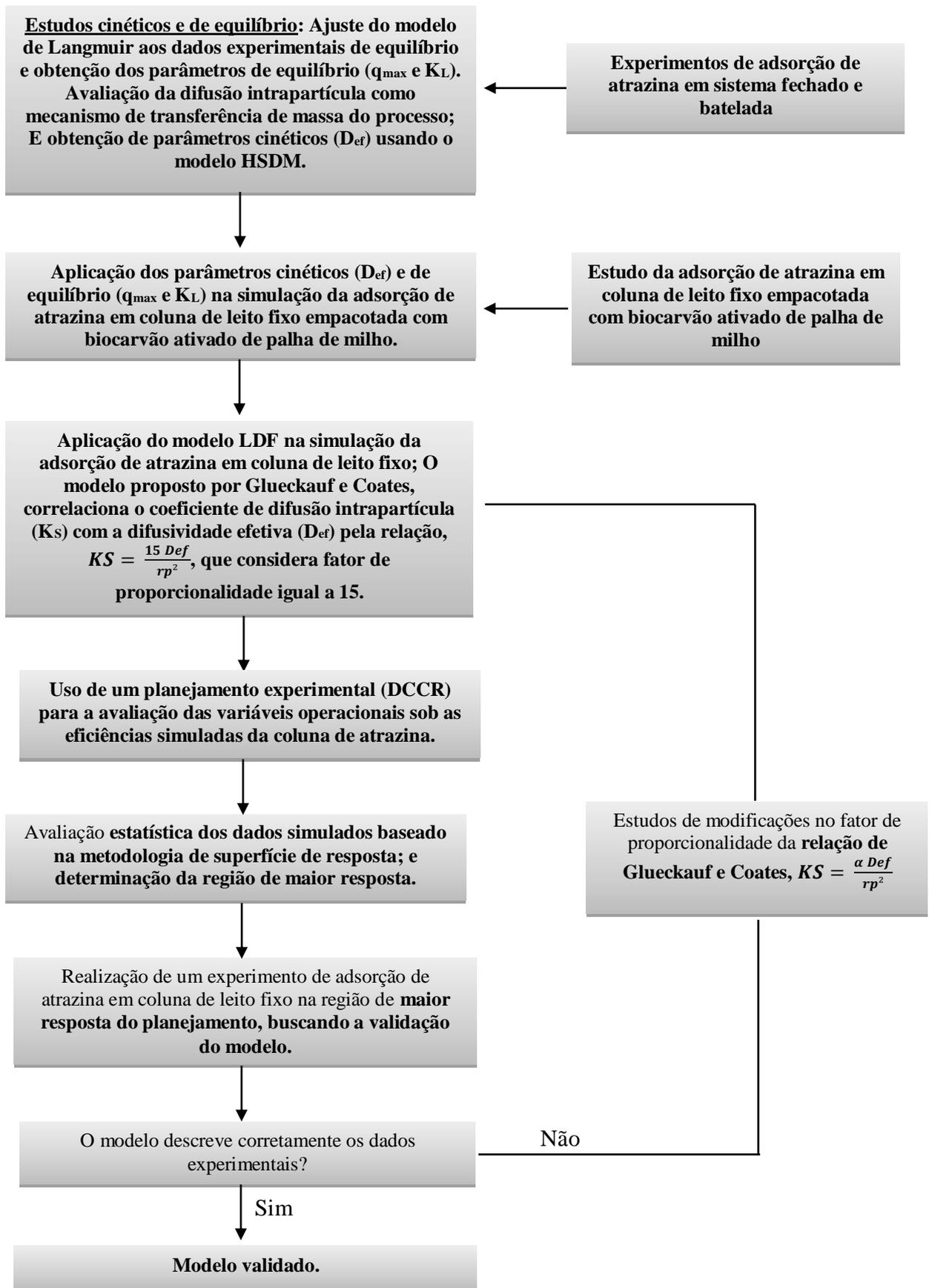


Figura 4.3 - Fluxograma das etapas envolvidas na simulação da coluna de adsorção de atrazina em leito fixo.

4.7.2 Cálculo da eficiência da coluna de leito fixo

Para avaliar a quantidade de atrazina adsorvida no biocarvão ativado de palha de milho até o ponto de ruptura do experimento de coluna realizado, utilizou-se um balanço de massa para coluna, representado pela Equação (4.21) (Nota: $C_{AT}|_{z=L}/C_0 = 0,05$, foi utilizado como valor de referência).

$$q_{AT} = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_{AT}|_{z=L}}{C_0}\right) dt - \frac{V_L \varepsilon_L C_0}{m} \quad (4.21)$$

Em que, t_b é o tempo de ruptura da coluna (min), q_{AT} é a concentração de atrazina no biocarvão no tempo de ruptura (mg g^{-1}), $C_{AT}|_{z=L}$ é a concentração de atrazina na saída da coluna (mg L^{-1}), C_0 a concentração de atrazina na alimentação (mg L^{-1}), Q é a vazão volumétrica de alimentação na coluna (mL min^{-1}); m é a massa de biocarvão utilizada no empacotamento da coluna de leito fixo (g); V_L é o volume do leito (L) e ε_L é a porosidade do leito.

A quantidade total de atrazina adsorvida pela coluna de leito fixo contendo o biocarvão ativado é verificada a partir da saturação da coluna, ou seja, quando $C_{AT}|_{z=L} = C_0$. Esse valor pode ser calculado a partir da Equação (4.22).

$$q_{AT,t} = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_t} \left(1 - \frac{C_{AT}|_{z=L}}{C_0}\right) dt - \frac{V_L \varepsilon_L C_0}{m} \quad (4.22)$$

Em que, t_t é o tempo de saturação da coluna (min) e $q_{AT,t}$ é a concentração de atrazina no biocarvão no tempo de saturação (mg g^{-1}).

Para o cálculo da eficiência da coluna, foi utilizada uma relação envolvendo a quantidade adsorvida até o ponto de ruptura (q_{AT}) e a quantidade total adsorvida, a qual é obtida no ponto de saturação da coluna ($q_{AT,t}$). Essa relação é representada pela Equação (4.23).

$$Eficiência (\%) = \frac{q_{AT}}{q_{AT,t}} \times 100 \quad (4.23)$$

4.8 MODELAGEM MATEMÁTICA DA COLUNA DE LEITO FIXO

Para descrever o processo de adsorção do herbicida atrazina em coluna de leito fixo empacotada com o biocarvão ativado de palha de milho foi utilizado o modelo matemático LDF, que considera resistência à transferência de massa no interior da partícula (ver seção 3.3.4).

A simulação do modelo matemático utilizado nesta pesquisa foi realizada a partir da utilização do *software* Maple™ (MapleSoft, Inc.). No processo de construção do modelo as seguintes considerações foram realizadas: Processo isotérmico e isobárico; Porosidade constante do leito; Velocidade intersticial constante; Propriedades físicas do biocarvão constantes; Dispersão radial na coluna de leito fixo desprezível, com o fluxo de massa variando apenas na direção axial.

Para avaliar a cinética de adsorção de atrazina em coluna de leito fixo utilizando o biocarvão de palha de milho foram realizados os balanços de massa da atrazina nas fases líquida e sólida.

4.8.1 Balanço de massa na fase líquida

Para o modelo matemático estudado, utilizou-se o balanço de massa para a fase líquida apresentado pela Equação (4.24). A dispersão axial foi levada em consideração nesta etapa.

$$\frac{\partial C_{AT}}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q_{AT}}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C_{AT}}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C_{AT}}{\partial z^2} = 0 \quad (4.24)$$

Em que, C_{AT} é a concentração de atrazina na fase líquida (mg L^{-1}), q_{AT} é a concentração de atrazina na fase sólida (mg g^{-1}), ρ_L a densidade do leito (g cm^{-3}), ε_L é a porosidade do leito, u_0 é a velocidade intersticial da solução no leito (cm min^{-1}) e D_{ax} o coeficiente de dispersão axial ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$).

As condições iniciais utilizadas na resolução da Equação (4.25-4.26) foram:

$$C_{AT}(z, 0) = 0 \quad (4.25)$$

$$q_{AT}(z, 0) = 0 \quad (4.26)$$

Duas condições de contorno foram necessárias e estão dispostas nas Equações (4.27) e (4.28).

$$\left. \frac{\partial C_{AT}}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (4.27)$$

$$D_{ax} \left. \frac{\partial C_{AT}}{\partial z} \right|_{z=0} = u_0(C_{AT}(0, t) - C_0) \quad (4.28)$$

Em que, C_0 é a concentração da atrazina na fase líquida na alimentação da coluna de leito fixo (mg L^{-1}).

4.8.2 Balanço de massa na fase sólida

O balanço de massa da fase sólida foi realizado considerando o modelo que indica a difusão intrapartícula como sendo a etapa limitante de transferência de massa do processo de adsorção de atrazina em biocarvão de palha de milho. Tal modelo foi utilizado devido ao caráter altamente poroso do biocarvão ativado e a alta agitação utilizada nos experimentos de adsorção em sistema fechado e batelada, o que torna improvável o mecanismo de adsorção na superfície como etapa limitante da transferência de massa. A Equação (4.3) descreve a resistência à transferência de massa nos poros do adsorvente.

4.8.3 Identificação dos parâmetros

No modelo matemático fenomenológico proposto para representar a dinâmica de adsorção de atrazina em coluna de leito fixo empacotada com biocarvão de palha de milho, existem três grupos de parâmetros. No primeiro grupo estão os parâmetros obtidos experimentalmente (ρ_L , ε_L , u_0 , H_L e Q). No segundo grupo, os parâmetros calculados a partir de correlações existentes na literatura (D_{ax} e D_m). O terceiro grupo de parâmetros é formado pelo parâmetro ajustado com a utilização do dado experimental da curva de ruptura (D_{ef}).

Para o cálculo da densidade do leito (ρ_L) utilizou-se a Equação (4.29).

$$\rho_L = \frac{m}{V_L} \quad (4.29)$$

Sendo m a massa de biocarvão utilizada no empacotamento da coluna (g) e V_L o volume do leito (cm^3).

A porosidade do leito (ε_L) foi calculada a partir da Equação (4.30).

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_P} \quad (4.30)$$

Em que, ρ_p a densidade real da biocarvão ativado de palha de milho (g cm^{-3}). Esse parâmetro foi obtido a partir da análise de picnometria de gás hélio (ver Seção 5.2.4). A velocidade intersticial (u_0) de entrada da solução de atrazina na coluna foi calculada a partir da Equação (4.31).

$$u_0 = \frac{Q}{A_L \varepsilon_L} \quad (4.31)$$

Em que, Q é a vazão volumétrica de entrada da solução de atrazina na coluna ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$) e A_L é a área da seção transversal ao fluxo (cm^2).

Os efeitos de mistura na direção axial em um balanço na fase líquida estão concentrados em um único parâmetro, o coeficiente de dispersão axial (D_{ax}). Este é calculado a partir da Equação (4.32) (RUTHVEN, 1984).

$$\frac{D_{ax}}{u_0 d_P} = \frac{20}{\varepsilon_T} \left(\frac{D_m}{u_0 d_P} \right) + \frac{1}{2} \quad (4.32)$$

Em que, D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial ($\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$) e D_m é a difusividade molecular da atrazina na solução ($\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$), calculada a partir da relação de Einstein-Stokes (WELTY et al., 1984), apresentada na Equação (4.33).

$$D_m = \frac{k_B T}{6\pi\mu r_m} \quad (4.33)$$

Em que, k_B é a constante de Boltzmann ($\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura do sistema (K), μ é a viscosidade da solução (cP), e r_m é o raio da molécula de atrazina (cm). Para este cálculo, utilizou-se a viscosidade da água pura na temperatura do sistema (298 K).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 EFEITO DA CONDIÇÕES DE ATIVAÇÃO QUÍMICA DA PALHA DE MILHO

Na Figura 5.1 é apresentado o estudo do efeito das condições de ativação química (H_3PO_4) sob a capacidade de adsorção de atrazina no biocarvão da palha de milho. É possível observar que a concentração de ativante de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ forneceu o biocarvão com maior capacidade de adsorção, enquanto, o biocarvão ativado produzido a partir de uma concentração de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ mostrou uma queda na capacidade, no entanto, a queda não foi intensa.

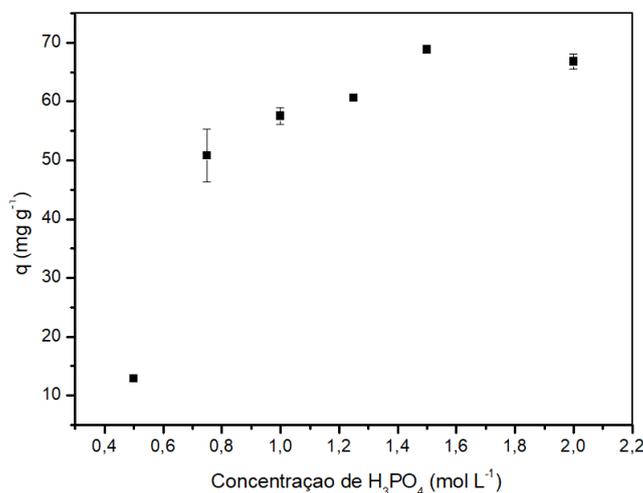


Figura 5.1 - Efeito da concentração de H_3PO_4 na capacidade de adsorção do biocarvão da palha de milho (Tempo de contato palha/ativante = 2 horas).

Sych et al. (2012) realizaram o estudo do efeito da razão de impregnação utilizando o ativante H_3PO_4 sob a capacidade de adsorção de azul de metileno em biocarvão ativado de sabugo de milho. Os autores realizaram a investigação em uma faixa de razão de impregnação de 0 a 1,25, e observaram que biocarvões preparados com razões de impregnação superiores a 1,0, forneceram capacidades de adsorção menores em relação aos produzidos em razões inferiores a 1,0. Análises de fisissorção e MEV realizadas pelos autores revelaram redução significativa na área superficial e a deterioração da estrutura porosa para o biocarvão produzido com razão de impregnação acima de 1,0. Deste modo, a redução de capacidade de adsorção de atrazina observada para o biocarvão ativado da palha de milho produzido com

concentração de ativante de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, pode estar relacionado a rupturas e colapsos da estrutura da biomassa precursora. Este fator, revela uma região ótima para a preparação de biocarvão da palha de milho a partir da ativação com $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 .

Para a investigação mais aprofundada das condições de ativação química da palha de milho, estudos com tempo de ativação química utilizando concentração fixa de H_3PO_4 ($1,5 \text{ mol L}^{-1}$), foram realizadas. Tempos de 1 a 4 horas foram investigados. A partir da Figura 5.2 é possível observar que o biocarvão com maior capacidade de adsorção de atrazina foi obtido em um tempo de ativação de 2 horas. Uma redução pronunciada da capacidade de adsorção do biocarvão acontece em tempos maiores de ativação, fato fortemente relacionado a degradação da estrutura da palha de milho provocada pela presença do agente oxidante (H_3PO_4).

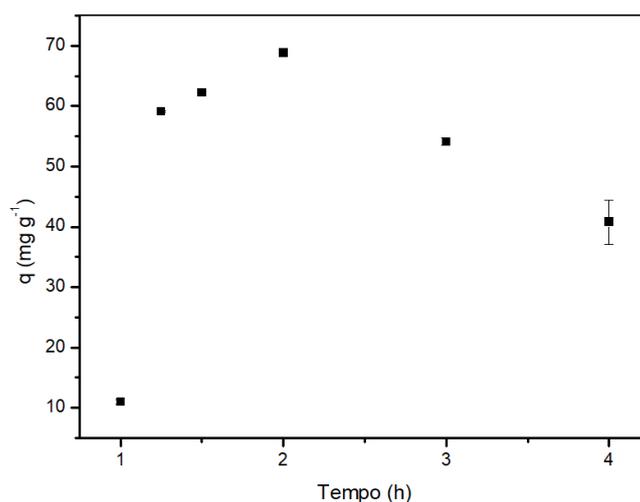


Figura 5.2 - Efeito do tempo de ativação química na capacidade de adsorção do carvão ativado de palha de milho (Concentração de $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,5 \text{ mol L}^{-1}$).

A determinação da melhor condição de ativação química da palha de milho foi essencial na produção de um biocarvão com boa capacidade de adsorção. Após a obtenção do biocarvão com maior capacidade de adsorção de atrazina, a caracterização física, química e morfológica deste adsorvente foi realizada. Testes preliminares de adsorção foram conduzidos apenas para a atrazina, no entanto, posteriormente, experimentos cinéticos e de equilíbrio para a atrazina e carbendazim utilizando o biocarvão obtido na melhor condição de ativação foram conduzidos.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA E DO BIOCARVÃO ATIVADO

As caracterizações a seguir foram realizadas para a biomassa palha de milho ativada e não ativada, e para o biocarvão ativado e não ativado de palha de milho.

5.2.1 Distribuição granulométrica da palha de milho não ativada

O estudo da distribuição granulométrica da palha de milho foi realizado utilizando peneiras vibratórias da série Tyler. Na Figura 5.3 encontra-se a distribuição granulométrica da palha de milho com os resultados de fração granulométrica ($\Delta\phi$) obtidos para a biomassa em diferentes faixas. Observa-se que a peneira que reteve maior massa, foi a peneira de 80 mesh, com abertura de malha 0,175 mm. A palha de milho retida na peneira de 80 mesh foi utilizada na produção de biocarvão ativado devido a maior disponibilidade da biomassa.

Para a determinação do tamanho médio das partículas de palha utilizou-se o diâmetro médio de Sauter (\bar{D}), o qual foi calculado a partir da média dos dados de fração granulométrica, utilizando-se a Equação (4.2), em que se obteve um diâmetro médio de 0,186 mm.

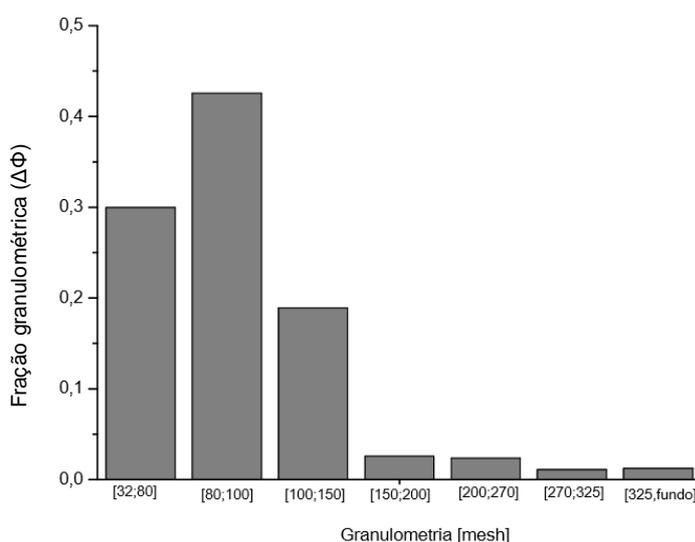


Figura 5.3 - Distribuição granulométrica da biomassa palha de milho.

5.2.2 Análises termogravimétricas

As curvas de TG e DTG para a palha de milho ativada e não ativada com H_3PO_4 , e para o biocarvão ativado e não ativado de palha de milho, são mostradas na Figura 5.4. As análises revelaram três eventos térmicos mais intensos para a palha de milho não ativada (Figura 5.4-a) e ativada com H_3PO_4 (Figura 5.4-b). O primeiro evento de perda de massa, ocorre entre 90 a 100 °C, e está relacionado a remoção de umidade e materiais voláteis de baixo peso molecular, comum em biomassas (MANSARAY; GHALY, 1999). Posteriormente, o segundo e o terceiro eventos podem ser observados nas regiões de 220-280 e 350-400 °C, e são concomitantemente associadas a degradação de lignina, celulose e hemicelulose. De acordo com Kumar et al. (2008) e Manasray & Ghaly (1998) a região de 220 a 400 °C é denominado pirólise ativa, uma vez que, uma intensa degradação do material lignocelulósico ocorre nesta região.

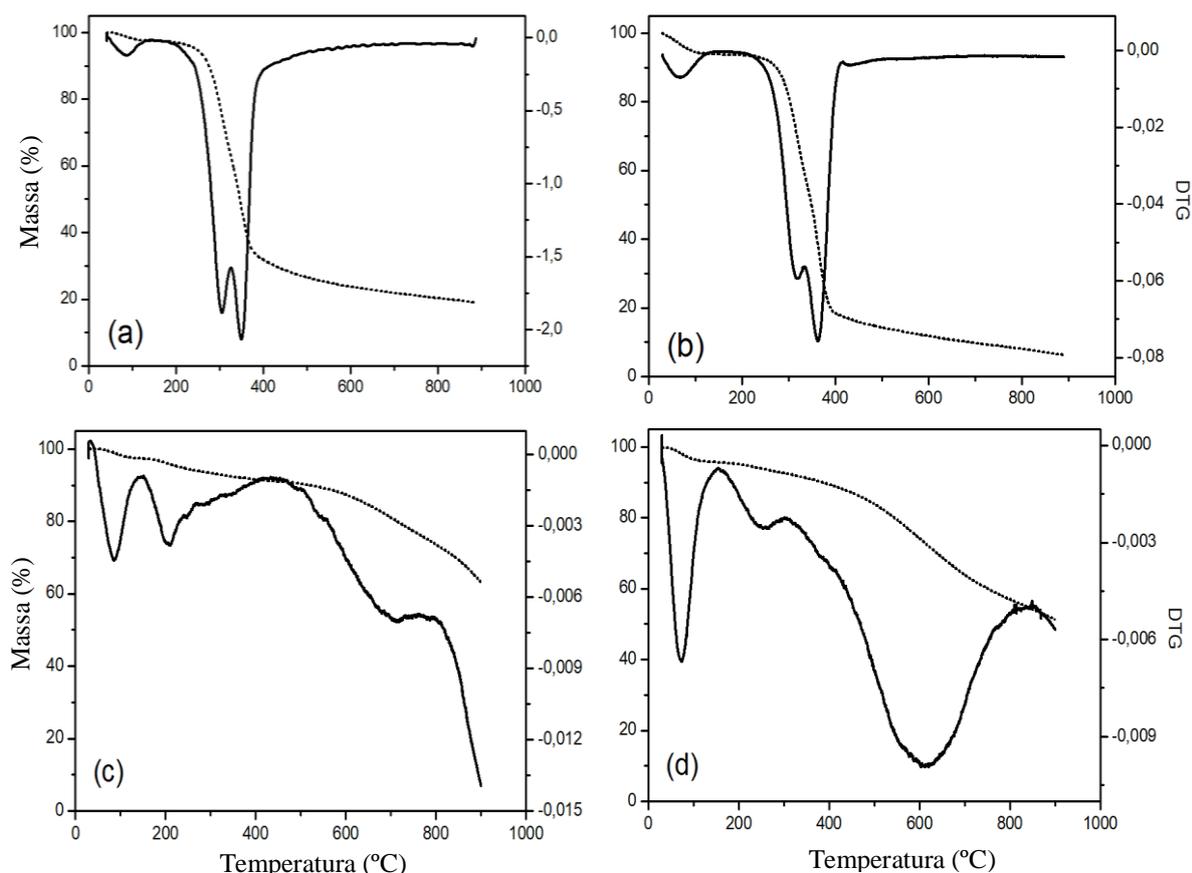


Figura 5.4 - Curvas de TGA (- - -) e DTG (—) para a palha de milho não ativada (a), palha de milho ativada (b), biocarvão ativado de palha de milho (c), e biocarvão não ativado de palha de milho (d), obtidas sob fluxo de N_2 .

A partir das curvas de TG da palha de milho ativada e não ativada foram observadas reduções de 66 e 84 %, respectivamente, no intervalo de temperatura de 30-400 °C. A perda de massa para a palha ativada pode ser associada com hidrólise de ligações glicosídicas em polissacarídeos (hemicelulose e celulose), e quebra de ligações de éter de arila na molécula de lignina. O H_3PO_4 reage inicialmente, com a hemicelulose e lignina, possivelmente devido a um acesso mais fácil, e então, reage com a celulose cristalina (JAGTOYEN & DERBYSHIRE, 1998).

As curvas de DTG para ambas as amostras revelaram o final da pirólise efetiva em temperaturas próximas a 400 °C. Por esta razão, o biocarvão ativado da palha de milho foi produzido nesta temperatura específica. Em temperaturas acima desta, pode ser observado a pirólise passiva, com a presença de carbono fixo, cinzas, e materiais voláteis (KUMAR et al., 2008).

A curva de TG (Figura 5.4-c) para o biocarvão ativado de palha de milho mostrou perda de massa de aproximadamente 40% em um intervalo de temperatura de 30 a 900 °C. Em temperatura próxima a 100 °C é observado um evento térmico associado a remoção de água do material. A partir da curva de DTG (Figura 5.4-c) foi observado significativa perda de massa para o biocarvão ativado na faixa de temperatura de 500-900 °C, onde, a intensidade desta perda de massa está associada a evaporação de compostos fosforosos a partir da degradação térmica de ligações C-O-P e fosfatos, e redução de polifosfatos presentes em biocarvões ativados com H_3PO_4 . Além disso, a perda de massa em temperaturas abaixo de 500 °C ocorre pela eliminação do oxigênio presentes em grupos funcionais, porém não ligados ao fósforo, e possivelmente pela degradação de material lignocelulósico residual (PUZIY et al., 2005; GRØNLI et al., 1999; MYGLOVETS et al., 2014; OLIVARES-MARÍN, 2006).

A Figura 5.4-d mostra as curvas de TG e DTG para o biocarvão não ativado de palha de milho. A perda de massa na faixa de temperatura de 30 a 900 °C foi de aproximadamente 50%, a qual foi maior do que a observada para o biocarvão ativado nesta mesma faixa de temperatura. Evento térmico em aproximadamente 100 °C foi observado e relacionado a remoção da água. Após isso, mais dois eventos térmicos nas temperaturas de 350 °C e 600 °C, possivelmente associadas a presença de celulose e lignina não degradadas, as quais são mais termicamente estáveis do que a hemicelulose (temperatura de degradação de aproximadamente 200°C) (GRØNLI et al., 1999).

A perda de massa no biocarvão não ativado de palha de milho é majoritariamente causada pela quebra de grupos funcionais contendo o elemento oxigênio. A ausência de fósforo na estrutura do biocarvão fez com que a perda de massa fosse mais rápida e intensa a observada para o biocarvão ativado. Então, o biocarvão ativado apresenta maior estabilidade térmica comparado ao não ativado. Complementarmente, o rendimento da produção de biocarvão ativado (base seca) foi de aproximadamente 50% (m/m).

5.2.3 Difratometria de raio X

A Figura 5.5 mostra o perfil de DRX para a palha de milho não ativada, palha de milho ativada, e biocarvão ativado. No DRX para a palha de milho não ativada (Fig 5.5-a), um halo amorfo pode ser observado próximo a $2\theta = 15^\circ$, onde, arranjos cristalinos podem estar presentes dentro deste halo amorfo. Os arranjos cristalinos com picos de difração em $2\theta = 16^\circ$ e $2\theta = 22^\circ$, correspondem a planos cristalográficos em (110) e (200) relacionados a celulose (ALEMDAR et al., 2008; TEIXEIRA et al., 2010). Para a palha de milho ativada (Fig 5.5-b), observa-se o desaparecimento do pico em $2\theta = 15^\circ$, o que pode estar relacionado a degradação do arranjo cristalino da celulose presente dentro do halo amorfo, provocada pelo contato com o agente oxidante (H_3PO_4).

Para o DRX do biocarvão ativado (Fig 5.5-c), um pico mais largo em 2θ entre 20° e 30° foi observado, e é associado a região mais cristalina da celulose. O DRX da palha de milho não ativada mostrou um pico em $2\theta = 15^\circ$, o qual, desaparece no DRX da palha ativada e no biocarvão ativado, indicando a perda parcial da estrutura cristalina da celulose (YANG et al., 2007). Além disso, um pico em $2\theta = 8^\circ$ pode ser observado para o biocarvão ativado (Fig 5.5-c), o qual pode estar relacionado a presença de óxido de grafite, formado durante o processo de pirólise da biomassa precursora (MAJCHRZYCKI et al., 2016).

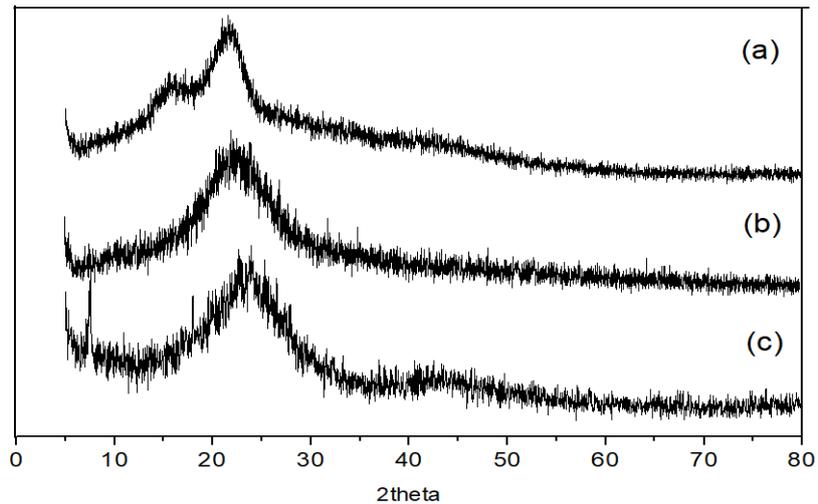


Figura 5.5 - Difractometria de raio X para a palha de milho (a) palha de milho ativada (b), e biocarvão ativado de palha de milho (c).

5.2.4 Picnometria de gás hélio

A densidade real do biocarvão ativado foi realizada a partir de picnometria de gás hélio, e o valor encontrado foi $1,7 \text{ g cm}^{-3}$. Valores de densidades de biocarvões são normalmente observados entre $1,5\text{-}2 \text{ g cm}^{-3}$ (EMMETT, 1948; JANKOWSKA et al., 1991; OBERLIN, 2002; BREWER et al., 2009) devido a estrutura mais amorfa ou turbostrática dos planos do carvão. Gray et al. (2014) produziram biocarvão da casca de avelã em temperatura de pirólise de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, e observaram densidade de $1,57 \text{ g cm}^{-3}$. E Pituello et al. (2015) determinaram a densidade de biocarvões produzidos de diferentes resíduos agroindustriais, e encontraram valores na faixa de $1,3\text{-}2,3 \text{ g cm}^{-3}$. A densidade obtida para o biocarvão ativado da palha de milho nesta pesquisa é consistente com densidade de outros biocarvões. A densidade real do biocarvão ativado é fundamental no estudo da aplicação deste material em coluna de leito fixo.

5.2.5 Análise de distribuição de tamanhos de partículas e microscopia ótica (Sedimentometria de raio X)

A distribuição de tamanho de partícula para o biocarvão ativado está demonstrada na Figura 5.6, em que foi determinada a partir da técnica de sedimentometria de raios X. A amostra apresentou uma faixa de distribuição de 120 a $500 \text{ }\mu\text{m}$, e tamanho médio de partícula de $289 \text{ }\mu\text{m}$ (Figura 5.6-a). As análises

mostraram que 90 % das partículas tem um diâmetro médio inferior a 480 μm , 50% estão abaixo de 260 μm , e 10% são menores do que 132 μm (Figura 5.6-b). A partir da Figura 5.6-a, uma única região com distribuição normal localizada entre 120 e 500 μm foi observada. Adicionalmente, um comportamento unimodal foi observado para toda a faixa analisada.

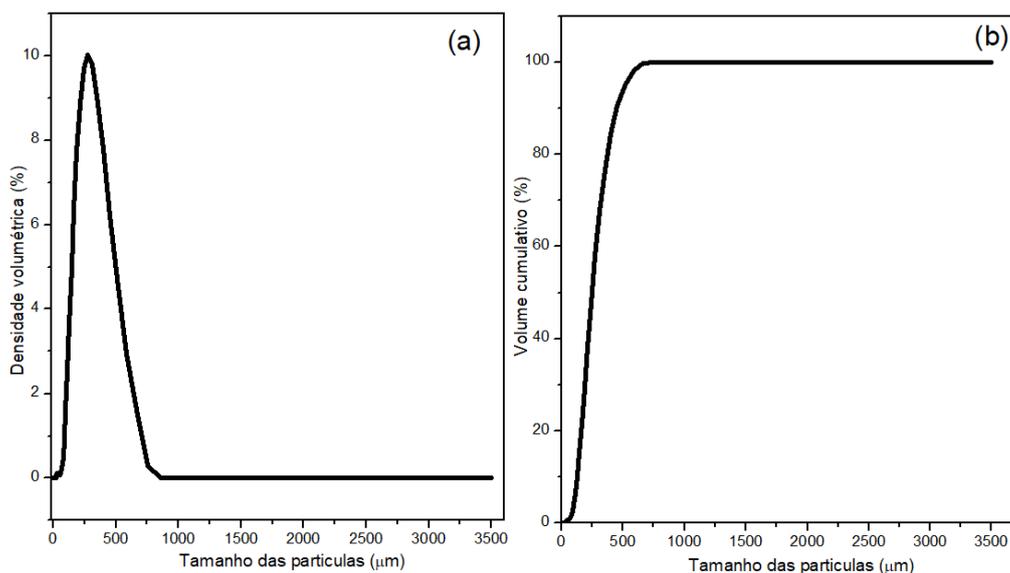


Figura 5.6 – Densidade volumétrica (a) e volume cumulativo (b) do tamanho de partícula para o biocarvão ativado a partir de difração a laser.

Kim et al. (2012) avaliaram a distribuição de tamanho de partícula em biocarvões de pinheiro produzidos em três diferentes temperaturas de pirólise (300, 400 e 500 $^{\circ}\text{C}$), e observaram porcentagens de volumes cumulativos para os tamanhos de partícula de 50, 50-100 e 100-500 μm , muito similares para as três temperaturas investigadas, com 95 % menores do que 500 μm .

Para corroborar a distribuição de tamanho de partículas para o biocarvão ativado da palha de milho, uma análise de microscopia ótica foi realizada. A Figura 5.7 mostra a imagem de microscopia ótica do biocarvão ativado, onde se observa a presença de partículas irregulares de diferentes formatos, com tamanho máximo de 500 μm .

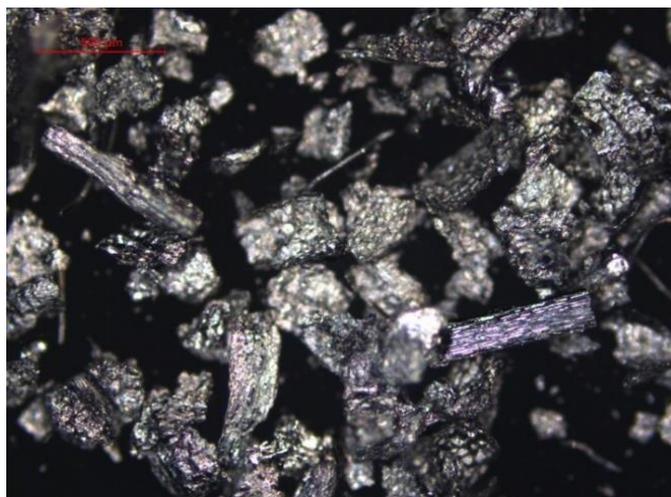


Figura 5.7 - Imagem de microscopia ótica do biocarvão de palha de milho em campo escuro.

5.2.6 Fisissorção de nitrogênio

As Figuras 5.8-a e 5.8-b mostram a isoterma de adsorção/dessorção e distribuição de tamanho de poro do biocarvão ativado da palha de milho, respectivamente. Os parâmetros texturais obtidos para o biocarvão ativado foram: Área superficial específica (S_{BET}) de $158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume total de poro (V_{P}) de $0,0960 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, tamanho médio de poro (d_{p}) de $17,6 \text{ \AA}$, e área superficial de microporos (S_{mic}) de $232 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Área superficial específica também foi obtida para a palha de milho ativada e não ativada, e os valores de S_{BET} observados foram $0,58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Pode-se notar que S_{BET} para o biocarvão ativado é muito maior quando comparado com a palha de milho ativada e não ativada. Como esperado, a pirólise da biomassa produz um material com significativa área superficial específica, o qual é favorável para processos de adsorção.

Leeq et al. (2010) produziram biocarvão de palha de milho a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e obtiveram área superficial de $154 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Downie et al. (2009), produziram biocarvão da casca de nozes a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e obtiveram S_{BET} de $222 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Lima et al. (2009) observaram S_{BET} de $238 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de biocarvão de resíduos de ninhos de aves produzidos em $700 \text{ }^\circ\text{C}$. O biocarvão ativado produzido nesta pesquisa, apresentou área superficial específica similar aos trabalhos citados acima, e possui como benefício, a produção em menor temperatura.

O tamanho médio de poros para o biocarvão ativado (17,6 Å) pode ser classificado como microporos (IUPAC, 2015); O volume de microporos foi 0,0826 cm³ g⁻¹, o qual corresponde a 86 % do volume total (0,0960 cm³ g⁻¹), revelando a grande contribuição desta classe de poros. A distribuição do tamanho de poros (Fig 5.8-b) mostrou o maior volume cumulativo de poros para a faixa de microporos, com contribuição relevante de mesoporos.

Hollister et al. (2013) obtiveram volume total de poro de 0,010 cm³ g⁻¹ para biocarvão de palha de milho. Kameyama et al. (2010) produziram biocarvão de cana-de-açúcar a 500 °C e obtiveram volume total de poros de 0,12 cm³ g⁻¹ e 0,09 cm³ g⁻¹ de volume de microporos. Sun & Webley (2010) obtiveram diâmetro médio de 18,3 Å para biocarvão de sabugo de milho, e Zhu et al. (2015) obtiveram diâmetro médio de 14,7 Å para biocarvão de palha de milho. A similaridade entre as propriedades texturais do biocarvão ativado produzido nesta pesquisa com outros biocarvões pode ser observada.

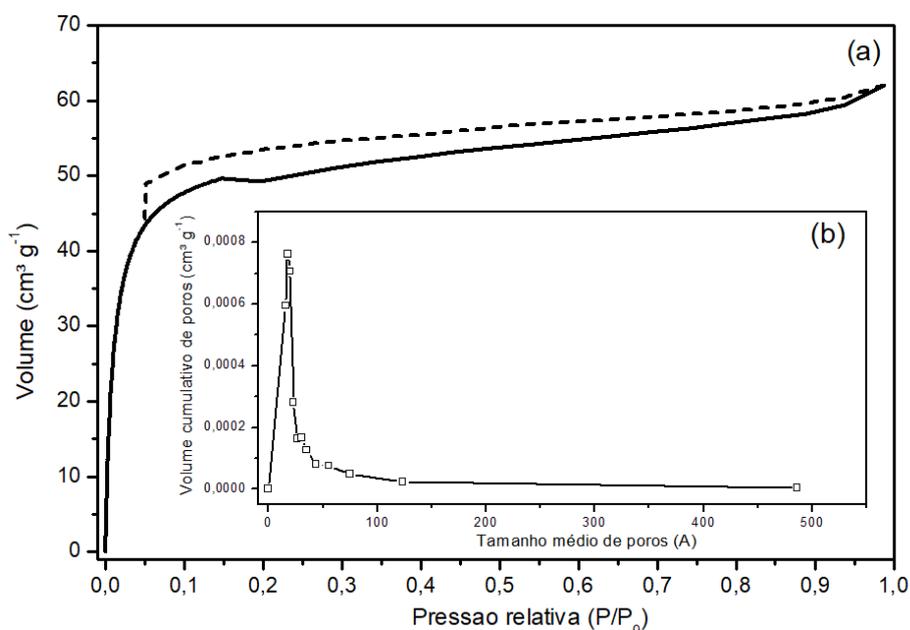


Figura 5.8 - Isotherma de adsorção (—) e dessorção (- - -) de N₂ (a) e distribuição do tamanho de poro (b) do biocarvão ativado.

Baseado em tais propriedades texturais para o biocarvão ativado (área superficial específica, volume de poros, e diâmetro médio de poro), a interpretação da isoterma deve ser cuidadosamente avaliada, uma vez que, não há equipamentos suficientes que possibilitem quaisquer conclusões mais detalhadas (SAUSEN et al., 2018). Baseado nos parâmetros texturais juntamente com resultados de microscopia

eletrônica de varredura (ver seção 5.2.7), o biocarvão ativado pode ser considerado como um sólido micro-mesoporoso.

De acordo com a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para o biocarvão ativado (ver Fig 5.8-a), a isoterma do tipo I(b) é a mais consistente para este material, a qual é associada com materiais com uma distribuição de tamanhos de poros mais ampla, incluindo microporos mais largos e mesoporos mais estreitos (< 25 Å). Histerese do tipo H4 foi observada para o biocarvão ativado de palha de milho, a qual é frequentemente encontrada em cristais de zeólitas, zeólitas mesoporosas e carvão ativado micro-mesoporoso (Thommes et al., 2015). A pressão média de histerese (P/P₀ < 0,9880) é um indicativo que o material apresenta microporos e mesoporos em sua estrutura. Estes resultados estão em concordância com os parâmetros texturais observados, em que, foi também observado a predominância de microporos (V_{mic} = 0,0826 cm³ g⁻¹).

A compreensão acerca do processo de adsorção está profundamente associada as características do adsorbato e do adsorvente. Propriedades texturais e químicas do adsorvente associado a características físico-químicas (como fonte e tamanho da molécula) do adsorbato são os fatores principais em um sistema de adsorção.

As dimensões da moléculas de atrazina foram estimadas a partir do *software* Engine-Molview v2.4 3D render, em que, foi obtido um diâmetro longitudinal de D_{longitudinal} = 9,02 Å; e diâmetro médio D_{médio} = 8,28 Å. As dimensões da molécula de carbendazim também foram estimadas a partir do mesmo *software*, em que, foi obtido D_{longitudinal} = 10,08 Å, e D_{médio} = 5,0 Å. O tamanho médio de poro (17,6 Å) e propriedades micro-mesoporosas do biocarvão ativado da palha de milho podem possibilitar a adsorção da molécula de atrazina e de carbendazim, uma vez que, o diâmetro médio e longitudinal destes pesticidas é muito menor que o tamanho do poro do biocarvão ativado.

5.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raio X (EDS)

A Figura 5.9 mostra as imagens de microscopia eletrônica para a palha de milho não ativada (Fig 5.9-a), palha de milho ativada (Fig 5.9-b), biocarvão ativado antes de processo de adsorção (Fig 5.9-c), e biocarvão ativado após processo de adsorção com atrazina (Fig 5.9-e). A imagem de MEV para a palha de milho (Fig 5.9-

a) revelam uma estrutura fibrosa. Na Figura 5.10-b é possível observar a mudança estrutural para a palha de milho ativada (PMA) quando comparada a palha de milho não ativada (PMNA). Contudo, a mudança não é muito significativa.

A imagem de MEV para o biocarvão ativado antes da adsorção de atrazina (Fig 5.9-c) mostram estrutura altamente porosa, com diferentes tamanhos de poros. O biocarvão ativado (BA) é poroso, com estrutura muito irregular. Análises de MEV para o biocarvão ativado após processo de adsorção (BAD) foram realizadas para avaliar a estabilidade e integridade do material após o processo de adsorção com atrazina, e ainda foi observado estrutura porosa previamente observada no biocarvão ativado. Na região de análise, nenhuma estrutura colapsada foi observada (Fig 5.9-d).

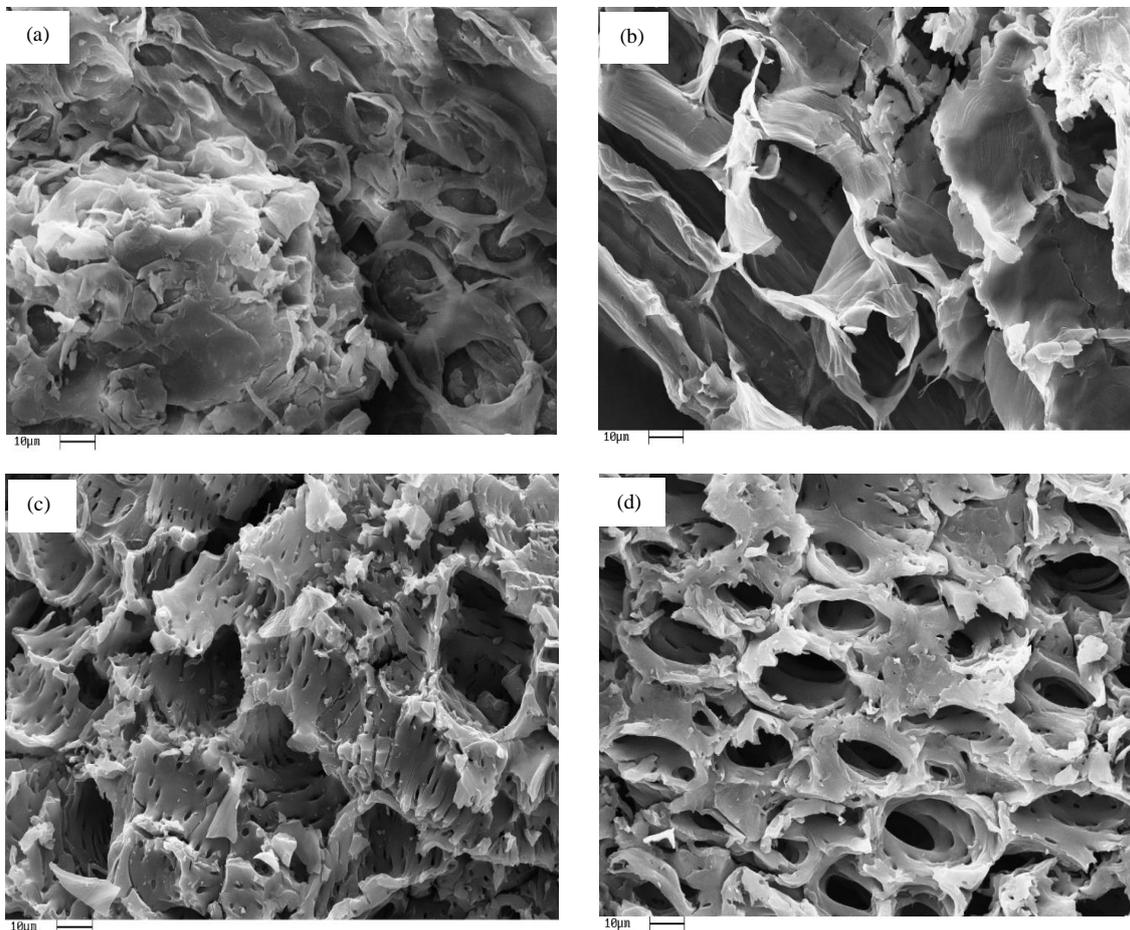


Figura 5.9 - Imagem de MEV para palha de milho não ativada (a), palha de milho ativada (b), biocarvão ativado (c), biocarvão ativado após o processo de adsorção (d).

Sych et al. (2012), produziram biocarvão de sabugo de milho ativado com diferentes concentrações de ácido fosfórico. Os autores apresentaram imagens de MEV dos biocarvões produzidos com H_3PO_4 nas razões de impregnação de 0, 0,5, 0,75, 1,0 e 1,25. Pelas imagens de MEV foi possível observar uma estrutura grandemente porosa, com poros que diferentes tamanhos e formatos, a qual foi crescente de acordo com o aumento da razão de impregnação. Os resultados foram similares aos obtidos para o biocarvão ativado de palha de milho produzido nesta pesquisa.

A composição química da palha de milho ativada (PMA) e não ativada (PMNA), e do biocarvão antes (BA) e após processo de adsorção com atrazina (BAD) é mostrada na Tabela 5.1. As porcentagens de carbono e oxigênio são altas para todos os adsorventes, as quais estão relacionadas com a estrutura lignocelulósica da palha de milho, e com estruturas aromáticas e grupos alifáticos no biocarvão ativado formado durante o processo de pirólise. A presença de fósforo na palha ativada e nos biocarvões ativados está relacionada ao processo de ativação da palha de milho com ácido fosfórico. Silício, Cálcio, Potássio e Magnésio são minerais normalmente encontrados no solo, e por isso, presentes na palha de milho e no biocarvão ativado produzido a partir desta biomassa. A quantidade de Cloro para a palha de milho foi 0,20%, e não foi detectada para palha de milho ativada, e para o biocarvão ativado antes da adsorção. Contudo, para o biocarvão após processo de adsorção, pode-se observar a maior quantidade deste elemento. A quantidade de Cloro no biocarvão após a adsorção pode estar associada a presença deste elemento na água utilizada no preparo da solução de atrazina usada na adsorção. Além disso, a atrazina é um herbicida organoclorado, e a presença do elemento Cloro na superfície do biocarvão também pode estar associado a presença deste pesticida.

Tabela 5.1 - Composição elementar dos adsorventes produzidos (% massa)

Adsorventes	Elementos (%)							
	C	O	Si	P	Ca	K	Mg	Cl
PMNA	40,54	55,33	0,20	ND*	0,44	0,81	0,65	0,20
PMA	38,49	54,35	0,23	6,87	ND	ND	ND	ND
BA	65,3	31,63	1,03	1,31	0,91	ND	0,45	ND
BAD	69,2	28,25	ND	0,46	0,69	ND	ND	0,58

ND*- Não detectado

5.2.8 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 5.10 é apresentado o FTIR da palha de milho não ativada e do biocarvão ativado. No espectro FTIR da palha de milho não ativada (Fig 5.10-a), banda de absorção IV em 3333 cm^{-1} relacionada a estiramento O-H pode ser observada; Banda IV em 2937 cm^{-1} está relacionado a ligações C-H em estruturas alifáticas; Bandas IV em 1881 cm^{-1} são relacionadas a estiramento C=O; C-O em 1229 cm^{-1} e 1184 cm^{-1} correspondem a ligações em ésteres, éteres, fenóis, e álcoois aromáticos; Estiramento entre $1760\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$ estão associados a ligações C=O em ácido carboxílicos, ésteres e aldeído, presentes em estruturas da lignina, hemicelulose e celulose. Banda em 1450 cm^{-1} está associada com C=C em aromáticos; Estiramento de $1420\text{ a }1020\text{ cm}^{-1}$ pode estar associado a deformação axial C-O em ácidos carboxílicos, ésteres aromáticos, e éteres alifáticos e aromáticos. Banda em $860\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ são relacionadas a deformação C-H fora do plano em aromáticos (GUO & BUSTIN 1998; SYCH et al., 2012; HAUDON et al., 2013).

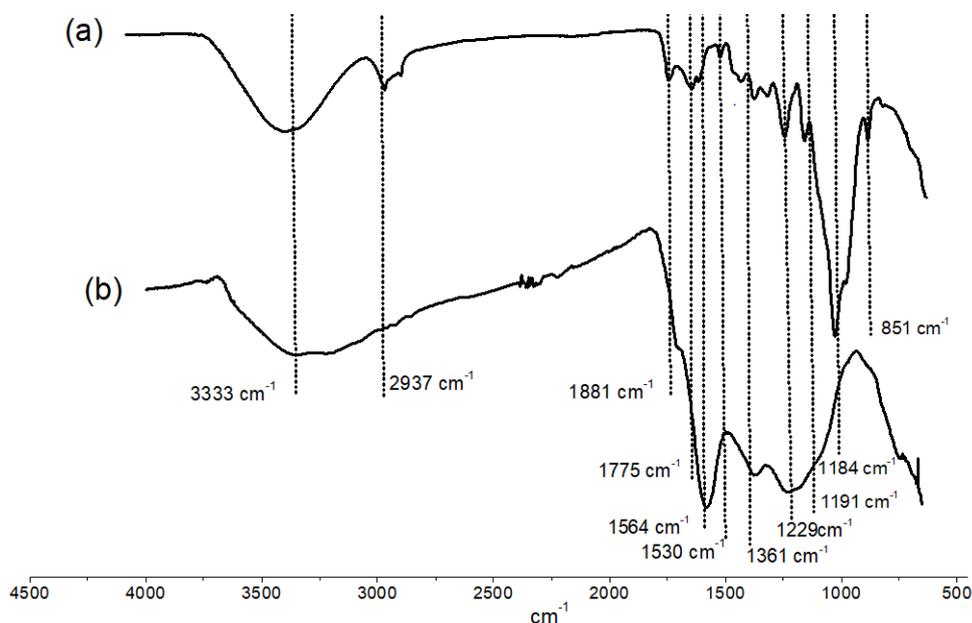


Figura 5.10 - FTIR para palha de milho não ativada (a) e biocarvão ativado da palha de milho (b).

O espectro FTIR para o biocarvão ativado (Fig 5.10-b) também apresenta banda IV em 3333 cm^{-1} , a qual está associada a ligação O-H em estrutura poliméricas, contudo, com menor intensidade à observada para a palha de milho, tal fato, está

associada a quebra da estrutura polimérica pelo processo de pirólise. Banda em 1564 cm^{-1} está associada a C=C em anéis aromáticos formados a partir da remoção de lignina e quebra de grupos acetila (Kumar et al., 2009), esta banda não é observada para a palha de milho não ativada, e a mudança revela a extensão do processo de aromatização; Estiramento em 1361 cm^{-1} está associado a deformação de estruturas CH_3 , o que pode ser confirmado a partir do desaparecimento da banda em 2937 cm^{-1} para o biocarvão ativado relacionado a C-H em estruturas alifática; Estiramento em 1229 cm^{-1} pode estar associado a C-O em álcoois, fenóis, éteres e ésteres aromáticos, isto também é característico de compostos fosforosos e fosfocarbonáceos presentes em biocarvões ativados com ácidos fosfórico (P=O; P-O-C, e P-OOH). A redução expressiva da banda em 1184 cm^{-1} está associada a decomposição de material lignocelulósico, o qual, contém grupos funcionais com C-O (PUZIY et al., 2007; PUZIY et al., 2005; PUZIY et al., 2003; SOLUM et al., 1995).

O conhecimento a respeito de grupos funcionais presentes na estrutura de superfície do carvão ativado pode fornecer informações acerca do tipo de interação intermolecular, bem como da região de ligação. Além disso, a modificação da carga superficial residual, em que, alguns grupos funcionais podem se tornar protonados ou desprotonados pode ser analisada e o mecanismo de adsorção pode ser avaliado mais detalhadamente.

5.2.9 pH_{pcz} do biocarvão da palha de milho

A Figura 5.11 mostra o pH_{pcz} do biocarvão de palha de milho, onde, pode ser visualizado na região do gráfico onde a menor variação de pH é observada. Assim, o pH_{pcz} foi estimado em 5,11. Para condições experimentais, onde pH_{inicial} < pH_{pcz} a carga residual na superfície do adsorvente é positiva. Por outro lado, quando pH_{inicial} > pH_{pcz}, a superfície é negativamente carregada. Neste sentido, o biocarvão ativado de palha de milho apresenta carga superficial residual positiva.

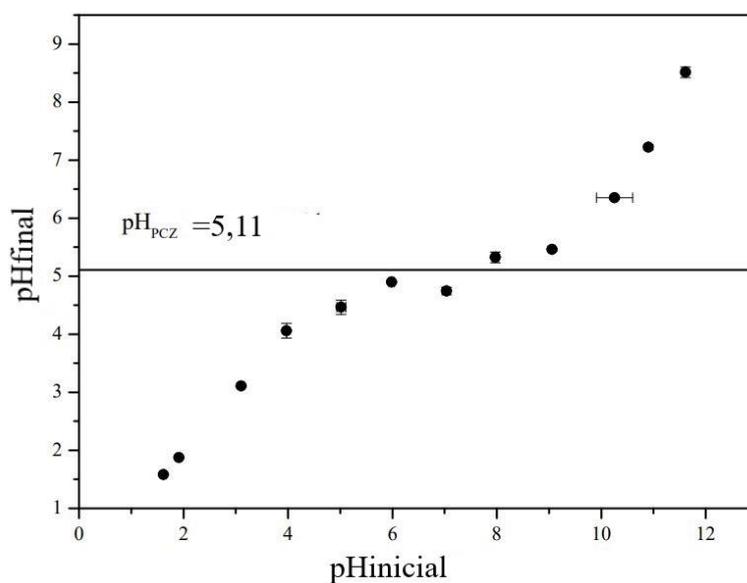


Figura 5.11 - Determinação experimental de pH_{pcz} do biocarvão ativado de palha de milho.

Além da relevância da carga superficial no biocarvão, a investigação sobre o efeito do pH sob o adsorbato é igualmente importante em um processo de adsorção. O pKa da atrazina apresenta um valor de 1,7, em que, a partir de definição de ionização, indica que a quantidade de espécies protonadas e desprotonadas são iguais quando $\text{pH} = \text{pKa}$. Os nitrogênios presentes nos grupos triazina podem ser altamente protonados em pH menores que 3 (ver seção 5.3) levando a formação de outras espécies de atrazina. O pKa do fungicida carbendazim possui um valor de 4,2, em que, para pH menores que este pKa, uma espécie protonada de carbendazim pode ser formada no meio (ver seção 5.5).

Os valores de pKa da atrazina (1,7) e do carbendazim (4,2), associado ao pH_{pcz} (5,11) do biocarvão ativado indicam que, em pH menores que 5,11 ocorre a repulsão entre as espécies protonadas de atrazina e carbendazim (NH^+) e a superfície do biocarvão (carga residual positiva), enquanto para pH maiores que 5,11 a força da repulsão é menor, uma vez que as espécies de atrazina e carbendazim positivamente carregadas não são mais predominantes no meio. Desta forma, o processo de adsorção destes pesticidas no biocarvão ativado de palha de milho pode ser desfavorável em pH menores que 5,11. No entanto, a partir dos dados apresentados na seção 5.3 e 5.5, observa-se que a adsorção de atrazina e carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho ocorreu em pH menores que o pH_{pcz}, apresentando significativa capacidade de adsorção e alta afinidade entre os pesticidas e o biocarvão ativado de palha de milho.

A partir dessas informações é possível propor que outros mecanismos de adsorção são predominantes no processo, e que apesar da repulsão entre os pesticidas e a superfície do biocarvão provocarem efeitos negativo na adsorção, outros mecanismos podem apresentar maior força no processo e direcionar o mecanismo de adsorção de atrazina e carbendazim no biocarvão produzido. Os prováveis tipos de interação intermolecular que podem ocorrer no processo de adsorção de atrazina e carbendazim no biocarvão ativado de palha de milho são abordados mais detalhadamente na seção 5.7.

5.3 EQUÍLIBRIO DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA

Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção de atrazina em biocarvão ativado de palha de milho foram avaliados utilizando os modelos de isoterma de BET, Freundlich e Langmuir. Na Tabela 5.2, estão apresentados os valores dos parâmetros, função objetivo (OF), coeficiente de determinação (R^2) e informação de critério de Akaike corrigido (AICc), para os três modelos de isoterma avaliados.

Tabela 5.2 - Valores estimados dos parâmetros dos modelos de isotermas obtidos a partir dos dados experimentais de adsorção de atrazina em biocarvão de palha de milho

Modelo de isoterma	Parâmetros	Biocarvão
BET	OF	0,0251
	R^2	0,9874
	AICc	-52,11
Freundlich	OF	0,0373
	R^2	0,9836
	AICc	-54,73
Langmuir	OF	0,0253
	R^2	0,9874
	AICc	-57,38

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.2, é possível observar que os modelos de BET e Langmuir ajustaram os dados experimentais de equilíbrio mais adequadamente em comparação ao modelo de Freundlich, o qual forneceu o menor valor de R^2 e o maior de OF.

Com base nos valores de OF, R^2 e AICc obtidos para os modelos de BET e Langmuir, observa-se que o modelo de Langmuir descreve mais corretamente os

dados experimentais de equilíbrio, sendo que o menor valor de AICc foi observado para este modelo (-57,38). Além disso, a partir da isoterma experimental e das análises gráficas dos ajustes dos modelos aos dados experimentais, foi possível indicar o modelo de Langmuir como o mais adequado para descrever os dados experimentais de equilíbrio de adsorção de atrazina em biocarvão ativado de palha de milho.

Na Figura 5.12 podem ser vistos os dados experimentais de equilíbrio de adsorção de atrazina em biocarvão de palha de milho (Fig 5.12-a), os dados de variação de pH observados nos experimentos de equilíbrio (Fig 5.12-b), e a isoterma simulada e experimental para o sistema investigado atrazina-biocarvão (Fig 5.12-c). A isoterma de adsorção mostrou um comportamento favorável, uma vez que, em baixas concentrações de fase líquida ($C_{eq} \approx 3 \text{ mg L}^{-1}$), a capacidade de adsorção do biocarvão ($q_{eq} \approx 25 \text{ mg g}^{-1}$) foi próxima a sua capacidade máxima ($q_{max} \approx 26,9 \text{ mg g}^{-1}$).

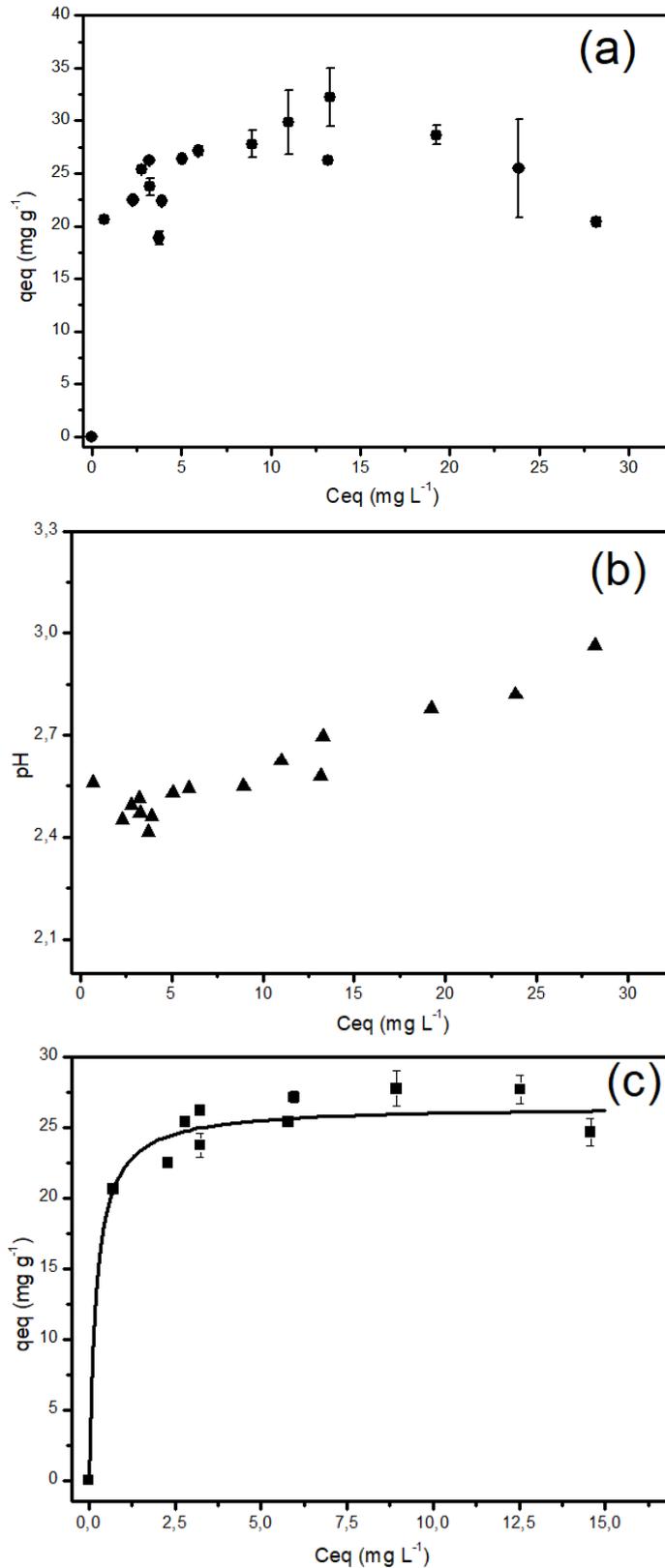


Figura 5.12 – Dados experimentais de equilíbrio ● (a), Efeito da variação de pH sob o equilíbrio de adsorção ▲ (b), Isotherma experimental e simulada do sistema atrazina-biocarvão (c), ■ Dados experimentais tratados, — Modelo de isoterma de Langmuir (Condições experimentais: Temperatura = 25°C, Massa de biocarvão = 0,015 a 0,11 g, pH = 2,9 a 2,2)

Deve-se destacar que para os experimentos de adsorção com atrazina, o pH inicial foi 6,5, e uma acidificação da solução ocorreu devido ao ácido remanescente presente no biocarvão, logo, o pH final para cada experimento de adsorção permaneceu entre 2,2 e 2,9, de acordo com a massa de adsorvente utilizada. Processos de lavagem não foram efetivos na remoção do ácido ainda contido no biocarvão ativado. A variação de pH nos experimentos de adsorção pode ser visualizada na Figura 5.12-b.

É possível observar que a variação dos dados de equilíbrio está relacionada a variação do pH dos experimentos, como exemplo, concentrações de equilíbrio a partir de 20 mg L^{-1} , apresentaram redução nas capacidades de adsorção (Fig 5.12-a), devido ao aumento do pH (2,7-2,9) do meio (Fig 5.12-b). Na Figura 5.12-a, é possível observar na região inicial do gráfico, uma variação pronunciada dos dados de equilíbrio ($C_{eq} > 5 \text{ mg L}^{-1}$), e na Figura 5.12-b, observa-se variação similar dentro desta mesma região ($C_{eq} > 5 \text{ mg L}^{-1}$), logo, os dados de equilíbrio de adsorção de atrazina são diretamente afetados pela alteração do pH do meio, ocasionando esta variação significativa dos dados de equilíbrio. Esta problemática acerca da flutuação de pH levou a avaliação do efeito do pH do meio sob a molécula de atrazina, e conseqüentemente, sob o sistema de adsorção.

Por este motivo, um diagrama de especiação para a atrazina em função do pH foi simulado (Figura 5.13). A atrazina pode ocorrer em nove diferentes espécies de acordo com o pH da solução, na Figura 5.13, as quatro espécies predominantes podem ser visualizadas, onde, as estruturas químicas correspondentes à cada espécie podem ser observadas ao lado de cada Figura. A microespécie 1 é a espécie neutra (Figura 5.13-a), enquanto, as microespécies 2 (Figura 5.13-b), 3 (Figura 5.13-c), e 4 (Figura 5.13-d), são protonadas em um de seus nitrogênios dos grupos triazina (NH^+). As demais espécies ocorrem em concentrações muito baixas.

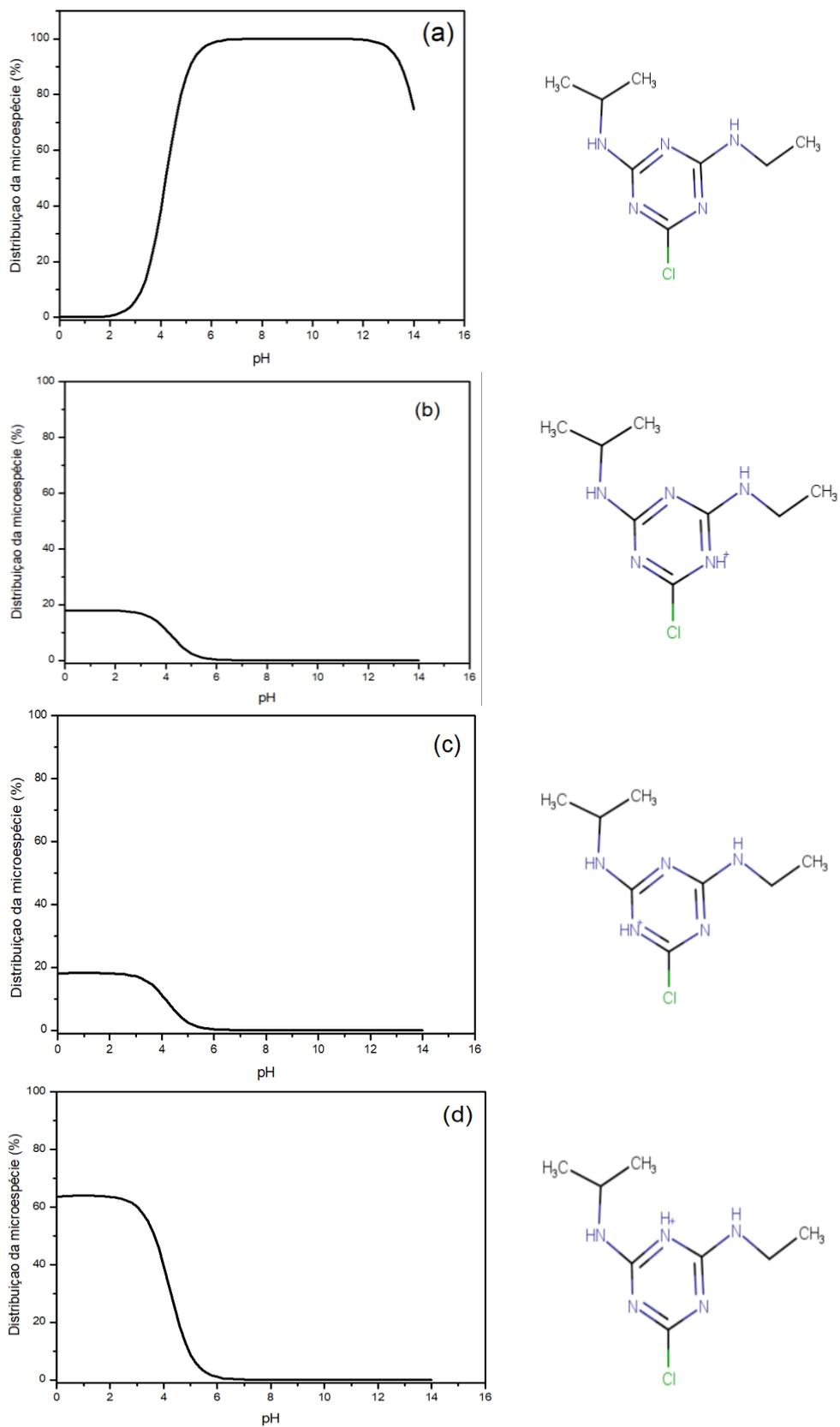


Figura 5.13 - Diagrama de especiação da molécula de atrazina em função do pH; (a) Microespécie 1, (b) Microespécie 2, (c) Microespécie 3, (d) Microespécie 4

Na Figura 5.13 é possível observar que em pH menor que 3, a porcentagem da espécie neutra (microespécie 1) é muito baixa (>10%), enquanto, as espécies protonadas (microespécies 2, 3 e 4) são predominantes, com proporções em cerca de 20 e 65 %. Já em pH maior que 3, há um aumento gradativo da espécie neutra, e a diminuição das protonadas. Contudo, deve-se destacar que para pH's de solução em aproximadamente 3, quatro espécies de atrazina podem ocorrer em diferentes proporções.

Os dados de equilíbrio mostrados na Figura 5.12-a, mostram a variabilidade dos dados experimentais provocados pela variação do pH do meio. Esta variação pode estar relacionada as diferentes espécies de atrazina formadas em meio ácido, as quais, podem possuir diferentes tipos de interações com a superfície do biocarvão, e consequentemente, diferentes valores de capacidade de adsorção podem ser obtidos. Em meios ácidos, a molécula de atrazina é sensivelmente afetada mesmo com pequenas variações de pH. Como exemplo, no intervalo de pH de 2,2 a 2,8, a espécie neutra de atrazina tem um aumento de proporção de 0,98 a 3,80 %, respectivamente. As espécies protonadas também tem suas proporções modificadas em função do pH. Deste modo, diferentes espécies de atrazina, com diferentes proporções de acordo com o pH do meio, podem se ligar em diferentes regiões do biocarvão, tal aspecto, explica a variação dos dados de equilíbrio de adsorção de atrazina em biocarvão ativado da palha de milho.

A carga residual superficial do biocarvão da palha de milho obtida por pH_{pzc}, associada à presença de espécies protonadas de atrazina em meio ácido, indicam a forte repulsão entre as espécies positivamente carregadas da atrazina (NH⁺) e a superfície positivamente carregada do biocarvão, neste sentido, o mecanismo de interação eletrostática é pouco esperado, e a adsorção pode ser orientada predominantemente por outros mecanismos de adsorção, como pontes de hidrogênio ou interações hidrofóbicas (ver seção 5.7).

Na Figura 5.12-a, são apresentados todos os dados de equilíbrio obtidos dos experimentos, e na Figura 5.12-c, os dados experimentais de equilíbrio foram delimitados na região de $C_{eq} \sim 15 \text{ mg L}^{-1}$, para a melhor identificação da região de monocamada. A partir dos dados de equilíbrio para o sistema atrazina-biocarvão, uma típica isoterma favorável pode ser observada e classificada como perfil de Langmuir (Fig. 5.12-c). O perfil da isoterma para o sistema atrazina-biocarvão exibiu uma marcante afinidade, e uma clássica curva L2 foi observada (o qual, pode

predominantemente ocorrer para soluções com baixas concentrações em sistemas de adsorção). Portanto, baseado nas características experimentais da isoterma (Fig. 5.12-c), o modelo de Langmuir foi selecionado para descrever os dados experimentais, enquanto, os parâmetros estimados do modelo obtidos do ajuste aos dados experimentais de equilíbrio foram: $q_{\max} = 26,898 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$, e $K_L = 4,287 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$.

Complementarmente, a análise estatística dos dados de equilíbrio apresentados na Figura 5.12-c, forneceram valores do coeficiente de determinação (R^2) de 0,9874, função objetivo (OF) de 0,0253 e AICc de -57,38 (ver Tabela 5.2). Estes valores, juntamente com interpretação gráfica, indicam concomitantemente que a isoterma de Langmuir tem a melhor representação dos dados de equilíbrio. Adicionalmente, baseado na área superficial específica do biocarvão ($S_{\text{BET}} = 158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), e no diâmetro médio da molécula de atrazina ($D_{\text{médio}} = 8,3 \text{ \AA}$), a facilidade de adsorção de atrazina pelo biocarvão é sugerida, onde, a adsorção ocorre com a formação de monocamada, logo, a isoterma de Langmuir é capaz de descrever adequadamente os dados obtidos nas condições investigadas.

Alguns estudos reportaram a adsorção de atrazina em carvão ativado e avaliaram concernente a isoterma de Langmuir para descrever os dados de equilíbrio no sistema de adsorção. Gupta et al. (2011) avaliaram a adsorção de atrazina em carvão ativado produzido de resíduos de pneus. Os autores verificaram que o carvão ativado apresentou altos valores de capacidade máxima de adsorção ($q_{\max} = 100 \text{ mg g}^{-1}$) e constante de afinidade ($K_L = 5,00 \text{ L mg}^{-1}$) em temperatura similar a utilizada nesta pesquisa (25 °C).

Zhao et al. (2013) estudaram a adsorção de atrazina em biocarvão produzido de palha de milho, e obtiveram q_{\max} de $7,8 \text{ mg g}^{-1}$ e K_L de $0,618 \text{ L mg}^{-1}$. Yang et al. (2018) realizaram a adsorção de fosfato em biocarvão produzido de resíduos de lodo ativado, e obtiveram K_L de $3,02 \text{ L mg}^{-1}$, e q_{\max} de 111 mg g^{-1} .

Os valores alcançados neste trabalho para o sistema atrazina-biocarvão, foram em sua maioria, diferentes dos observados na literatura referenciada. Contudo, os dados de equilíbrio mostraram resultados promissores na remoção de atrazina de sistema aquoso a partir da adsorção em biocarvão da palha de milho, com uma ótima afinidade adsorbato-adsorvente.

O conhecimento acerca da cinética de adsorção é também um fator essencial para classificar um sistema como favorável e o adsorvente como viável. Neste sentido,

análises das cinéticas experimentais foram realizadas utilizando modelagem matemática.

5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA

Os dados experimentais cinéticos de adsorção de atrazina em biocarvão ativado de palha de milho, foram avaliados utilizando os modelos de adsorção na superfície, difusão no filme líquido e difusão intrapartícula para a identificação do mecanismo de transferência de massa que representa o processo de adsorção.

Na Tabela 5.3 são apresentados os valores dos parâmetros de cada modelo para as concentrações de 10, 20 e 30 mg L⁻¹. As soluções de atrazina foram preparadas nas concentrações de 10, 20 e 30 mg L⁻¹, sendo que estas soluções foram analisadas por HPLC para a determinação das concentrações reais, as quais foram 14,5, 22,7 e 31,2 mg L⁻¹.

Tabela 5.3 - Valores estimados dos parâmetros dos modelos cinéticos para dados experimentais de adsorção da atrazina em biocarvão ativado de palha de milho

Modelo	Parâmetros	Concentração (mg L ⁻¹)		
		14,5	22,7	31,2
Adsorção na superfície	K _{ads} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	5,84 x 10 ⁻⁴	2,79 x 10 ⁻⁴	1,77 x 10 ⁻⁴
	R ²	0,9634	0,9880	0,9564
	OF	0,6459	0,0714	0,1195
Difusão no filme líquido	K _f (min ⁻¹)	13,34	8,26	5,39
	R ²	0,9898	0,9757	0,9391
	OF	0,1151	0,3136	0,2430
Difusão intrapartícula	D _{ef} (cm ² min ⁻¹)	9,49 x 10 ⁻⁸	1,30 x 10 ⁻⁷	1,51 x 10 ⁻⁷
	R ²	0,9737	0,9956	0,9750
	OF	0,5441	0,0303	0,0216

Analisando os valores de R² e de OF dos modelos estudados (Tabela 5.3), o modelo de difusão intrapartícula mostrou melhor ajuste para os dados cinéticos de adsorção de atrazina obtidos nas concentrações de 22,7 e 31,2 mg L⁻¹, enquanto para a para a cinética de 14,5 mg L⁻¹, o modelo de difusão no filme líquido apresentou o melhor ajuste.

De acordo com às características porosas do biocarvão ativado de palha de milho e à alta agitação utilizada nos experimentos de adsorção de atrazina, o mecanismo de adsorção na superfície e difusão no filme, como etapas limitantes da transferência de massa são pouco esperados.

As dimensões moleculares da atrazina ($D_{\text{long}} = 9,02 \text{ \AA}$; $D_{\text{médio}} = 8,28 \text{ \AA}$), associados as propriedades texturais do biocarvão de palha de milho ($S_{\text{BET}} = 158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $V_P = 0,0960 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; $d_p = 17,6 \text{ \AA}$), onde, a predominância de microporos foi observada, indicam a grande possibilidade da difusão intrapartícula ser a etapa limitante de transferência de massa do processo de adsorção de atrazina em biocarvão ativado de palha de milho, uma vez que a molécula de atrazina é capaz de penetrar nos poros do biocarvão ativado. Além disso, os resultados de análises morfológicas do biocarvão ativado fortalecem o mecanismo de difusão intrapartícula como a etapa limitante de transferência de massa do processo de adsorção estudado.

Complementarmente, alguns trabalhos (MARIN et al., 2014; CHANG et al., 2005) têm reportado que difusão intrapartícula é a etapa limitante na transferência de massa em processos de adsorção em sólidos porosos. Diante disso, o modelo de difusão intrapartícula foi selecionado para auxiliar a explicar os dados experimentais cinéticos de adsorção de atrazina em biocarvão ativado de palha de milho.

A Figura 5.14 mostra a cinética experimental e simulada do sistema atrazina-biocarvão com modelo de difusão intrapartícula, em três diferentes concentrações iniciais (14,5, 22,7 e 31,2 mg L⁻¹). Em todas as condições experimentais, o tempo de equilíbrio foi alcançado aproximadamente em 600 minutos. Para confirmar esta informação, teste de Tukey foi aplicado, e não foi observada diferença significativa ($p < 0,05$) entre as capacidades de adsorção médias, indicando um tempo de equilíbrio muito próximo para todas as concentrações de atrazina. O perfil cinético é similar para as três condições experimentais, e as porcentagens de remoção de atrazina foram de 95, 75 e 48 %, para as concentrações de 14,5, 22,7 e 31,2 mg L⁻¹, respectivamente.

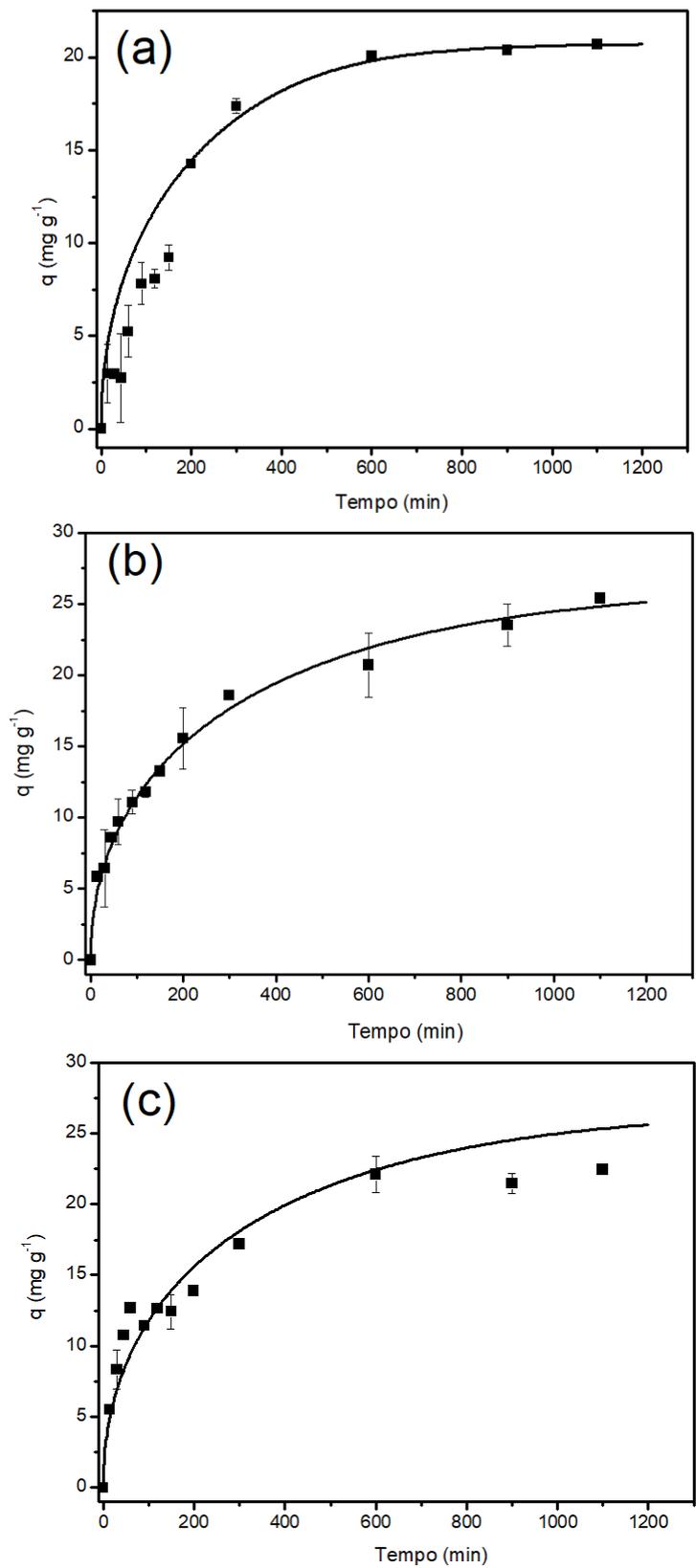


Figura 5.14 - Cinética de adsorção (■) e dados de modelagem (—) da atrazina em biocarbão da palha de milho nas concentrações de 14,5 mg L⁻¹ (a); 22,7 mg L⁻¹ (b); 31,2 mg L⁻¹ (c)

Os experimentos cinéticos de adsorção para as três concentrações de atrazina foram conduzidos com pH inicial de 6,5. No entanto, a acidificação das soluções ocorreu devido ao ácido residual contido na estrutura mais interna do biocarvão, assim, o pH final obtido no ponto de equilíbrio para as cinéticas de 14,5, 22,7 e 31,2 mg L⁻¹, foram de 2,56, 2,53 e 2,58, respectivamente.

De maneira análoga a apresentada na seção 5.3, as flutuações em alguns valores de capacidade de adsorção de atrazina observadas para as três cinéticas podem estar relacionadas as diferentes espécies de atrazina formadas em meio ácido, as quais, podem apresentar diferentes interações com a superfície do biocarvão, provocando alterações nos valores de capacidade de adsorção.

Na Tabela 5.3 os parâmetros cinéticos estão apresentados para as três concentrações de atrazina. A partir da interpretação gráfica e analisando os parâmetros R² e OF, o bom ajuste para todas as concentrações de atrazina podem ser observados.

Os parâmetros ajustados do modelo cinético (D_{ef}) exibiram um crescimento linear com o aumento da concentração inicial de atrazina (Tabela 5.3). A concentração inicial da fase líquida afeta consideravelmente à resistência a difusão intrapartícula, em que, a difusividade normalmente aumenta com o aumento da concentração (BORBA, 2006). Isto se deve principalmente à variação do calor de adsorção que ocorre na superfície do adsorvente. Quando baixas concentrações de fase líquida são utilizadas, um menor número de moléculas do adsorbato estará em contato com a superfície do adsorvente, e ocuparão preferencialmente, os sítios mais energéticos, onde, estas moléculas adsorvidas estarão praticamente imóveis. Com o aumento da concentração da fase líquida, mais moléculas de adsorbato estarão em contato com a superfície do adsorvente, no entanto, uma vez que os sítios mais energéticos estarão ocupados, estas moléculas passarão a ocupar os sítios de menor energia, formando ligações químicas mais fracas entre o adsorbato e adsorvente. Uma vez que a força de ligação é menor, estas moléculas difundirão em uma taxa mais rápida do que as moléculas fortemente ligadas aos sítios de maior energia. Logo, o aumento da difusão na superfície se deve ao aumento da concentração de moléculas nesta superfície, em que, se torna maior conforme o aumento da concentração inicial da fase líquida (KO et al., 2005).

Baup et al. (2000) avaliaram o mecanismo de difusão intrapartícula da atrazina em carvão ativado granular pelo método HSDM, e um valor de D_{ef} de $3,0 \times 10^{-8}$ cm² min⁻¹ foi alcançado. Além disso, os autores também avaliaram a adsorção de

bromoxinil e diuron, e obtiveram D_{ef} de $2,4 \times 10^{-8}$ e $3,9 \times 10^{-8}$ $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$, respectivamente. Traegner & Suidan (1989) obtiveram D_{ef} de $1,15 \times 10^{-6}$ $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$, para adsorção de para-nitrofenol em carvão.

Os valores de D_{ef} encontrados nesta pesquisa para a adsorção de atrazina são de ordem de grandeza muito próximas ao observados na literatura. Valores de D_{ef} para a adsorção de atrazina em biocarvão da palha de milho não foram encontrados.

5.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CARBENDAZIM

Para a avaliação dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção do carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho, utilizou-se o modelo de isoterma de Langmuir. A partir da classificação de isotermas proposta por Giles et al. (1960) para sistemas de adsorção líquido-sólido, é possível identificar o modelo que descreverá adequadamente o conjunto de dados experimentais de equilíbrio (ver seção 3.3.3). A isoterma experimental obtida da adsorção do carbendazim em biocarvão ativado apresentou fortíssimo perfil de Langmuir, neste sentido, em função do formato da isoterma experimental, não é necessário a aplicação de outros modelos de isoterma, como BET e Freundlich para o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção.

Na Figura 5.15 são apresentados, os dados experimentais de equilíbrio de adsorção de carbendazim em biocarvão de palha de milho (Fig 5.15-a), os dados de variação de pH observados nos experimentos de equilíbrio (Fig 5.15-b), e a isoterma simulada e experimental para o sistema investigado carbendazim-biocarvão (Fig 5.15-c). A isoterma de adsorção mostrou um comportamento muito favorável, apresentando capacidade de adsorção ($q_{eq} \approx 39 \text{ mg g}^{-1}$) próxima a capacidade máxima ($q_{max} \approx 39,73 \text{ mg g}^{-1}$), mesmo em baixas concentrações de fase líquida ($C_{eq} \approx 2,5 \text{ mg L}^{-1}$).

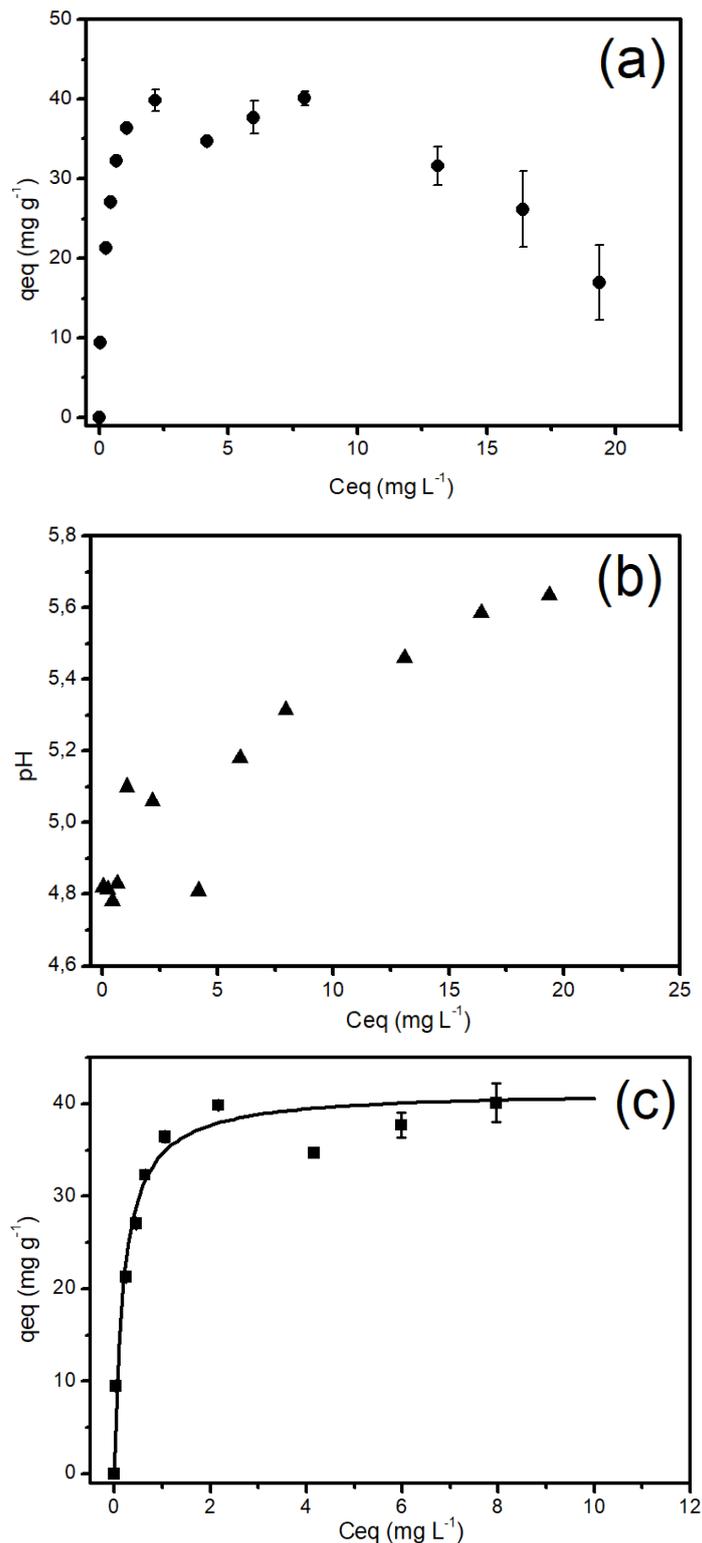


Figura 5.15 - Dados experimentais de equilíbrio • (a), Efeito da variação de pH sob o equilíbrio de adsorção ▲ (b), Isotherma experimental e simulada do sistema carbendazim-biocarvão (c), ■ Dados experimentais tratados, — Modelo de isoterma de Langmuir (Condições experimentais: Temperatura = 25°C, Massa de biocarvão = 0,0087 a 0,058 g, pH = 5,6 a 4,7)

Para os experimentos de equilíbrio de adsorção do carbendazim em biocarvão da palha de milho, o pH inicial foi 6,08. No entanto, o pH final de cada experimento esteve entre 4,7 e 5,6, de acordo com a massa de biocarvão utilizada. A variação de pH nos experimentos de adsorção pode ser visualizada na Figura 5.15-b. A acidificação da solução ocorreu devido ao ácido remanescente presente na estrutura mais interna do biocarvão.

Do mesmo modo, que os dados de equilíbrio da atrazina foram afetados pela variação do pH do meio, as variações observadas nos dados de equilíbrio do carbendazim, também estão fortemente relacionadas a variação do pH dos experimentos, como exemplo, concentrações de equilíbrio a partir de 12,5 mg L⁻¹, apresentaram redução nas capacidades de adsorção (Fig 5.15-a), devido ao aumento do pH (5,4-5,6) do meio (Fig 5.15-b). As flutuações das capacidades de adsorção observadas para concentrações de equilíbrio inferiores a 10 mg L⁻¹, também estão relacionadas as variações de pH do meio. Deste modo, um diagrama de especiação para o carbendazim em função do pH foi simulado, afim de avaliar o efeito do pH do meio sob a molécula de carbendazim e sob o sistema de adsorção.

Na Figura 5.16 é apresentado o diagrama de espécies do carbendazim em função do pH do meio. O carbendazim ocorre em cinco diferentes espécies de acordo com o pH. Na Figura 5.16 estão apresentadas as quatro espécies majoritárias, onde as estruturas químicas correspondentes à cada espécie podem ser observadas ao lado de cada figura. A microespécie 1 é a espécie neutra (Figura 5.16-a). A microespécie 2 (Figura 5.16-b) é protonada em um grupo nitrogenado (NH⁺), enquanto, as microespécies 3 e 4 (Figura 5.16-c,d) são desprotonadas em um de seus nitrogênios (N⁻).

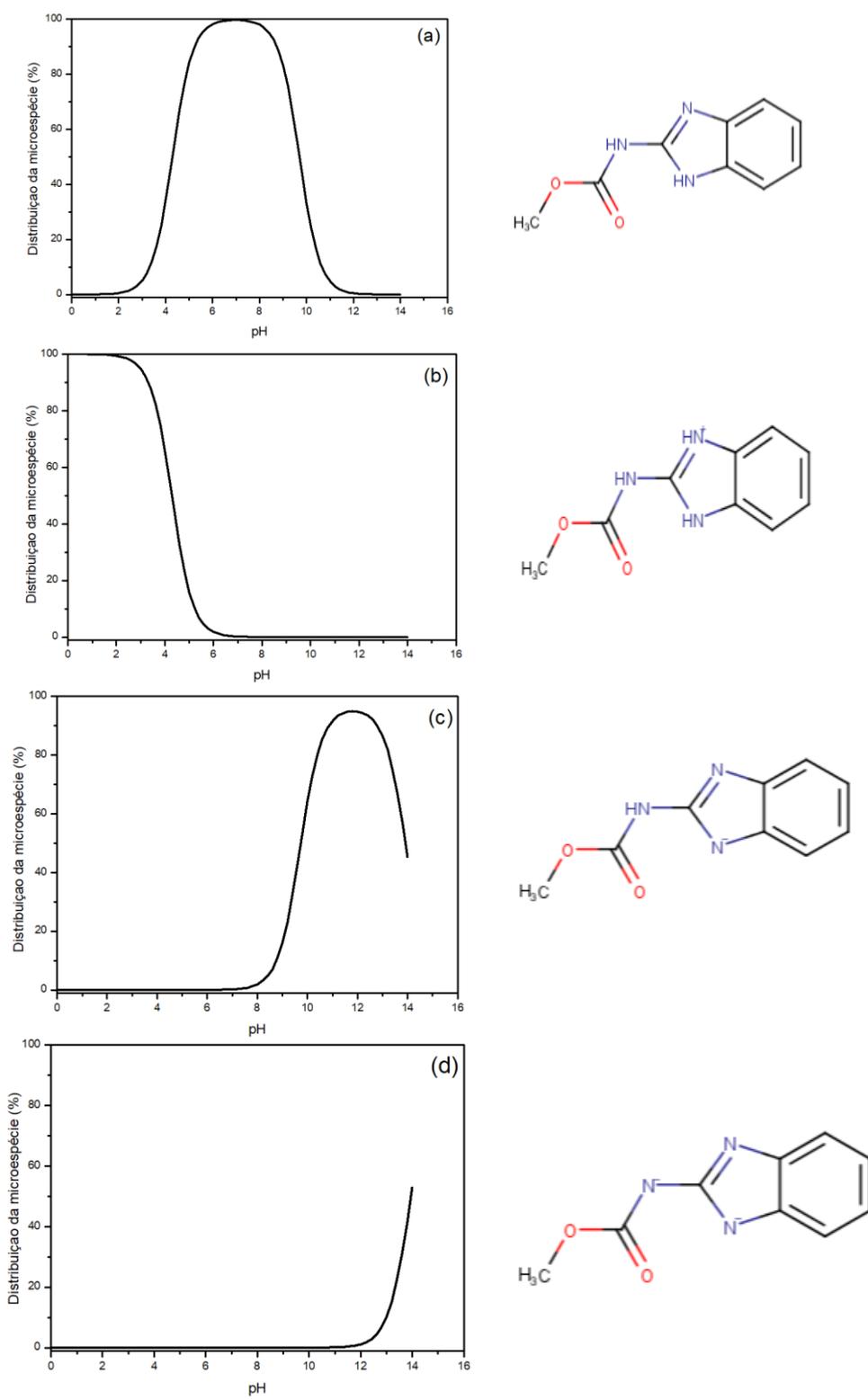


Figura 5.16 - Diagrama de especiação da molécula de carbendazim em função do pH; (a) Microespécie 1, (b) Microespécie 2, (c) Microespécie 3, (d) Microespécie 4.

De acordo com a variação de pH observado nos experimentos de adsorção (4,7-5,6), e o conhecimento a respeito das espécies de carbendazim formadas em diferentes pH's, é possível observar que apenas duas espécies ocorrem na faixa ácida de pH, sendo, a espécie neutra e uma espécie protonada. Adicionalmente, observa-se que no ponto em que o pKa do carbendazim (4,2) é igual ao pH da solução, há igual quantidade de espécie neutra e de espécie protonada (50%). E logo após, a quantidade da espécie neutra aumenta gradualmente, até alcançar sua totalidade em pH = 7. No pH inicial dos experimentos de adsorção (6,08), a espécie neutra é a predominante (~100%). No entanto, conforme observado na Figura 5.16, a molécula de carbendazim é sensivelmente afetada, mesmo com pequenas variações de pH de solução. No intervalo de pH de 4,6 a 4,8, a porcentagem da espécie neutra de carbendazim aumenta de 67,7 para 76,9%, enquanto, a espécie protonada diminui sua proporção de 32,3 para 23,0% para este mesmo intervalo de pH. No intervalo de pH de 5,0 a 5,8, a espécie neutra aumenta sua proporção de 84 para 97%, e a espécie protonada, diminui de 10,6 para 2,9%.

Analisando concomitantemente as Figuras 5.15-a e 5.15-b, é possível propor que, a modificação nas proporções das espécies de carbendazim em função do pH do sistema carbendazim-biocarvão, são refletidas na variação dos dados experimentais de equilíbrio. As duas espécies de carbendazim presentes em meio ácido, podem apresentar diferentes tipos e regiões de interações eletrostáticas com a superfície do biocarvão, e em virtude disso, diferentes valores de capacidade de adsorção foram obtidos.

As caracterizações do biocarvão ativado de palha de milho a partir de pH_{pcz} e FTIR (ver seções 5.2.8 e 5.2.9), mostraram a carga residual superficial positiva e a presença de grupamentos aromáticos na superfície do biocarvão. A provável repulsão entre as espécies protonadas de carbendazim e a superfície positivamente carregada do biocarvão ativado, indica a ausência de interações eletrostáticas, e a predominância de mecanismos de adsorção, como pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas (ver seção 5.7).

Na Figura 5.15-a, são apresentados todos os dados de equilíbrio obtidos dos experimentos, e na Figura 5.15-c, os dados experimentais de equilíbrio foram delimitados na região de $C_{eq} \sim 9 \text{ mg L}^{-1}$, para a identificação da região de monocamada.

A isoterma de equilíbrio para o sistema carbendazim-biocarvão apresenta um perfil de Langmuir (Fig 5.15-c), com ótima afinidade e classificação da curva como tipo L2. Os parâmetros estimados do modelo de Langmuir obtidos do ajuste aos dados experimentais de equilíbrio foram: $q_{\max} = 39,73$ (mg g⁻¹), e $K_L = 5,90$ (L mg⁻¹).

A análise estatística do ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais, mostraram valores de coeficiente de determinação (R^2) de 0,9857, e função objetivo (OF) de 0,0418. Estes dados, associados a análise gráfica foram determinantes na indicação da isoterma de Langmuir como a melhor representação dos dados de equilíbrio de adsorção de carbendazim em biocarvão da palha de milho.

Alguns estudos reportaram a adsorção de carbendazim em diferentes materiais, no entanto, pouquíssimos estudos relataram a adsorção de carbendazim em carvão ativado. Giry et al. (2001) realizaram a adsorção de carbendazim em carvão ativado, argila e biocarvão de madeira, e utilizaram a isoterma de Langmuir para descrever os dados de equilíbrio para os sistemas de adsorção avaliados. Os autores encontraram valores de q_{\max} e K_L de 429 mg g⁻¹ e 1,3 L mg⁻¹ para o carvão ativado, 10 mg g⁻¹ e 1,7 L mg⁻¹ para o biocarvão de madeira, e 31 mg g⁻¹ e 0,4 L mg⁻¹ para a argila.

Estudos de adsorção de carbendazim em biocarvão de palha de milho não foram encontrados. Os dados de equilíbrio para o sistema carbendazim-biocarvão da palha de milho, mostraram ótimos resultados na remoção de carbendazim de meios aquosos, com uma alta afinidade adsorbato-adsorvente. Estudos de equilíbrio e cinéticos são primordiais na investigação do mecanismo de adsorção visando a ampliação da escala operacional.

5.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CARBENDAZIM

Os dados experimentais cinéticos de adsorção de carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho, foram avaliados utilizando os modelos de adsorção na superfície, difusão no filme líquido e difusão intrapartícula para a identificação do mecanismo de transferência de massa que representa o processo de adsorção.

Na Tabela 5.4 são apresentados os valores dos parâmetros de cada modelo para as concentrações de 10, 20 e 30 mg L⁻¹. As soluções de carbendazim foram preparadas nas concentrações de 10, 20 e 30 mg L⁻¹, em que, de forma similar a realizada para a

atrazina, as concentrações reais destas soluções foram aferidas a partir de análises por HPLC, sendo que as concentrações reais das soluções foram 6,4, 14,6 e 27,4 mg L⁻¹.

Tabela 5.4 - Valores estimados dos parâmetros dos modelos cinéticos para dados experimentais de adsorção da carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho

Modelo	Parâmetros	Concentração (mg L ⁻¹)		
		6,4	14,6	27,4
Adsorção na superfície	K _{ads} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	5,70 x 10 ⁻⁴	2,66 x 10 ⁻⁴	2,18 x 10 ⁻⁴
	R ²	0,9830	0,9923	0,9926
	OF	1,3165	0,2833	0,0981
Difusão no filme líquido	K _f (min ⁻¹)	32,70	11,13	6,89
	R ²	0,9872	0,9989	0,9767
	OF	1,2671	0,0942	0,7854
Difusão intrapartícula	D _{ef} (cm ² min ⁻¹)	2,74 x 10 ⁻⁸	5,13 x 10 ⁻⁸	1,28 x 10 ⁻⁷
	R ²	0,9656	0,9905	0,9926
	OF	0,4172	0,2377	0,1424

A partir dos dados de R² e OF (Tabela 5.4), o modelo de difusão intrapartícula descreveu mais corretamente os dados experimentais da cinética de 6,4 mg L⁻¹, sendo que o menor OF foi obtido para este modelo (0,4172). Para os dados cinéticos obtidos na concentração de 14,6 mg L⁻¹, o modelo que melhor descreveu os dados experimentais foi o de difusão no filme líquido. E para a cinética de 27,4 mg L⁻¹, o modelo de adsorção na superfície apresentou o melhor ajuste dos dados experimentais.

Observando-se os dados da Tabela 5.4, é possível notar que os três modelos cinéticos estudados apresentaram ajustes adequados aos dados experimentais, no entanto, a partir das características do adsorvente, da natureza do adsorbato e das condições operacionais utilizadas nos experimentos cinéticos, o mecanismo de transferência de massa que verdadeiramente representa o processo de adsorção pode ser identificado.

Considerando às características porosas do biocarvão ativado de palha de milho e à alta agitação utilizada nos experimentos de adsorção de carbendazim, o mecanismo de adsorção na superfície e difusão no filme líquido, como etapa limitante da transferência de massa é pouquíssimo esperado. Complementarmente, a adsorção na superfície é comumente encontrada para sólidos não-porosos.

As dimensões moleculares do carbendazim ($D_{\text{long}} = 10,08 \text{ \AA}$, e $D_{\text{médio}} = 5,0 \text{ \AA}$), associadas as propriedades texturais e morfológicas do biocarvão de palha de milho ($S_{\text{BET}} = 158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $V_P = 0,0960 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; $d_p = 17,6 \text{ \AA}$), tornam o mecanismo de difusão intrapartícula consistente. Neste sentido, o modelo de difusão intrapartícula foi selecionado para auxiliar a explicar os dados experimentais cinéticos de adsorção de carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho. Trabalhos que avaliaram o mecanismo de difusão intrapartícula do carbendazim em biocarvão de palha de milho não foram encontrados.

A Figura 5.17 mostra a cinética experimental e simulada do sistema carbendazim-biocarvão com modelo de difusão intrapartícula, em três diferentes concentrações iniciais (6,4, 14,6 e 27,4 mg L⁻¹). Para as cinéticas de 6,4 e 14,6 mg L⁻¹, o tempo de equilíbrio ocorre em aproximadamente 600 minutos, contudo, para a cinética de 27,4 mg L⁻¹, o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 900 minutos. Giry et al. (2001), observaram um tempo de equilíbrio de aproximadamente 300 minutos na adsorção de carbendazim em biocarvão de madeira. O perfil cinético é similar para as três condições experimentais investigadas, e as porcentagens de remoção de carbendazim foram de 98,5, 99,5, e 76% para as concentrações de 6,4, 14,6 e 27,4 mg L⁻¹, respectivamente.

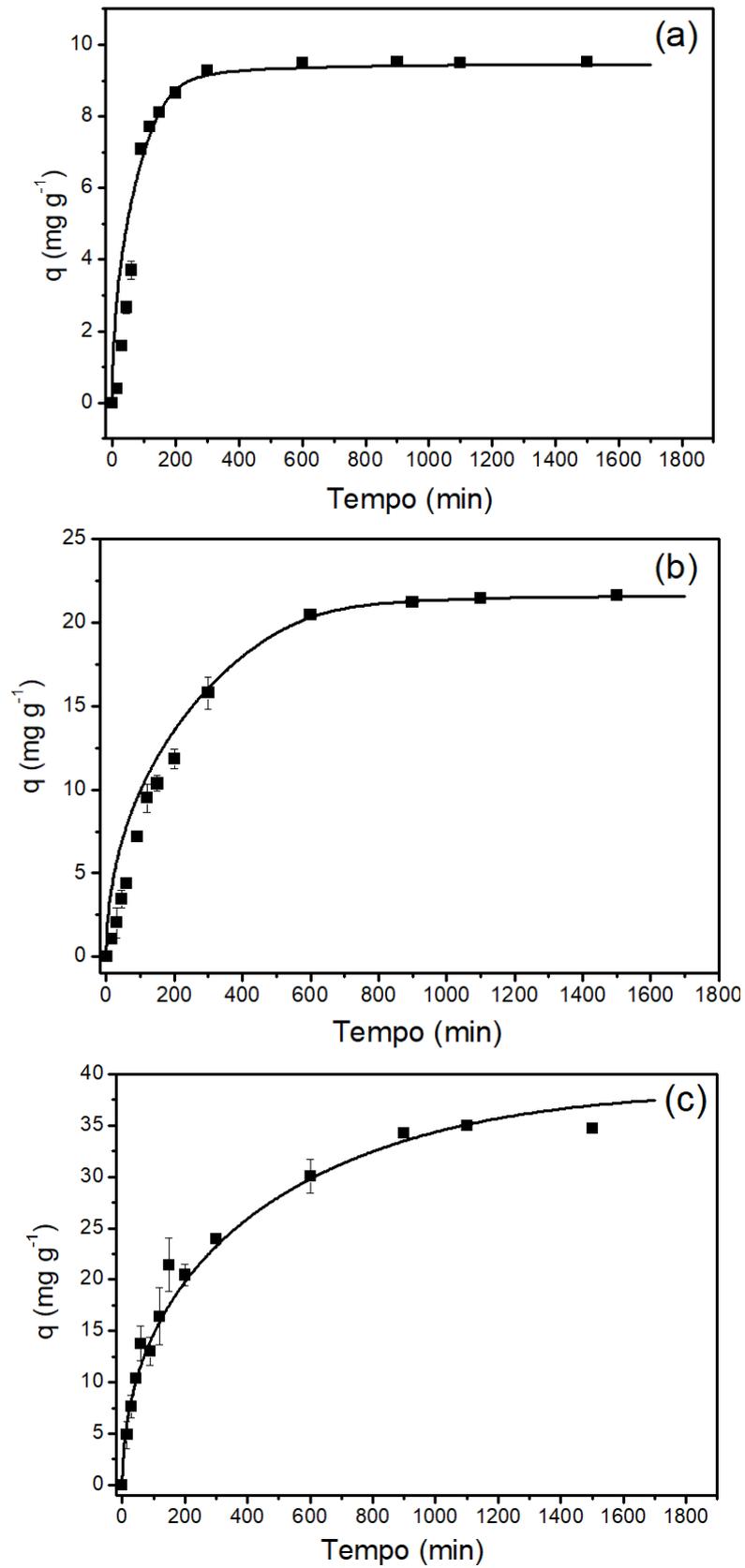


Figura 5.17 - Cinética de adsorção (■) e dados de modelagem (—) do carbendazim em biocarvão da palha de milho nas concentrações de $6,4 \text{ mg L}^{-1}$ (a); $14,6 \text{ mg L}^{-1}$ (b); $27,4 \text{ mg L}^{-1}$ (c).

A adsorção de carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho foi maior do que a observada para a atrazina utilizando soluções iniciais com concentrações similares. A molécula de carbendazim possui diâmetro médio inferior (5,0 Å) ao observado para a atrazina, isto pode favorecer o acesso deste fungicida aos sítios do biocarvão. Além disso, em pH ácido, apenas uma espécie de carbendazim é formada, enquanto para a atrazina, quatro espécies são formadas. Desta forma, a competitividade das espécies de atrazina pelos sítios disponíveis do biocarvão pode ser bem maior do que para o carbendazim, e neste sentido, o carbendazim pode ser adsorvido mais facilmente e mais intensamente.

De maneira análoga aos coeficientes de difusão efetiva (D_{ef}) para a atrazina, os valores de D_{ef} para o carbendazim também apresentaram comportamento crescente de acordo com a concentração inicial de fase líquida (ver seção 5.4). Para baixas concentrações de fase líquida, as moléculas de adsorbato se conectam fortemente aos sítios de maior energia do adsorvente, onde, estas moléculas difundem mais lentamente. Para maiores concentrações de fase líquida, os sítios menos energéticos do adsorvente agora passam a ser ocupados pelas moléculas de adsorbato, uma vez que, os sítios mais energéticos já estarão preenchidos. Estas moléculas de adsorbato estarão fracamente ligadas aos sítios de menor energia e difundirão mais rapidamente no adsorvente (KO et al., 2005). Logo, o perfil crescente dos valores de D_{ef} do carbendazim em função do aumento da concentração de fase líquida é o esperado.

Os valores de D_{ef} para a atrazina foram $9,48 \times 10^{-8}$, $1,30 \times 10^{-7}$ e $1,51 \times 10^{-7}$ $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$, nas concentrações iniciais de 14,5, 22,7 e 31,2 mg L^{-1} , respectivamente, enquanto, para o carbendazim foram $2,57 \times 10^{-8}$, $4,84 \times 10^{-8}$ e $1,11 \times 10^{-7}$ $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$, para as concentrações iniciais de 6,4, 14,6 e 27,4 mg L^{-1} . Para ambos os pesticidas, os valores de D_{ef} foram crescentes de acordo com a concentração inicial da solução. Os valores de D_{ef} para a atrazina foram superiores aos obtidos para o carbendazim. Fatores como, natureza química, massa e diâmetro molecular da atrazina e do carbendazim, associados às diferentes espécies destes compostos formadas em meio ácido e à carga superficial do biocarvão de palha de milho, tornam compreensível que exista diferença entre os valores de D_{ef} obtidos para os pesticidas estudados nesta pesquisa.

A partir dos dados de adsorção de atrazina e carbendazim no biocarvão de palha de milho é possível apontar o potencial deste material na remoção de pesticidas de meios aquosos. Adicionalmente, os resultados da modelagem e simulação em

diferentes concentrações de atrazina e carbendazim em solução aquosas, mostraram ajustes adequados, o que pode permitir o aumento da eficiência do processo de adsorção. A aplicação de uma modelagem matemática aos dados experimentais associados ao processo de simulação, utilizando modelo de difusão intrapartícula foi determinante para avaliar o mecanismo de adsorção envolvido. A investigação sobre o mecanismo de adsorção é importante para a melhoria da eficiência em sistema de adsorção, para sistema batelada, bem como coluna de leito-fixo. Além disso, a modelagem matemática e simulação de processos é muito importante para melhorar as características dos adsorventes e tornar possível o aumento da escala de processo (SCHEUFELE et al., 2016; MARIN et al., 2014).

5.7 PROVÁVEIS MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA E CARBENDAZIM EM BIOCÁRVÃO ATIVADO DE PALHA DE MILHO

Mecanismos de adsorção de um sistema são direcionados pelas interações intermoleculares entre adsorvente e adsorbato. Mecanismos de adsorção de moléculas orgânicas em biocárvoes, envolvem principalmente, interações eletrostáticas, efeitos receptores e doadores de elétrons, pontes de hidrogênio (ZHU et al., 2015; CHEN et al., 2008; WANG et al., 2006), além de interações hidrofóbicas, características da interação entre compostos apolares e o biocárvão (SUN et al., 2011). Tais mecanismos são direcionados pelas características do adsorvente e pela natureza do adsorbato.

Compostos polares podem ser adsorvidos a partir de interações do tipo pontes de hidrogênio entre o composto e as regiões contendo O^- presentes na superfície do biocárvão, enquanto, compostos apolares podem acessar os sítios hidrofóbicos da superfície do biocárvão e se conectar a eles por meio de forças de Van der Waals. A molécula de atrazina possui caráter pouco polar, e pode agir como um doador ou receptor de elétrons tipo π , enquanto, o biocárvão de palha de milho apresenta características apolares devido ao grande teor carbônico, à perda de O^- e H^- dos grupos funcionais orgânicos constituintes do material, e ao crescimento da aromaticidade, reveladas pela técnica de FT-IR. Neste sentido, interações do tipo pontes de hidrogênio podem ser um importante mecanismo de adsorção entre a atrazina e o biocárvão, contudo, regiões mais apolares da atrazina podem apresentar interações hidrofóbicas com o biocárvão de palha de milho (FLORES et al., 2009; SUN et al., 2010B; XING et al., 1996; HAO et al., 2013).

Estudos relacionados ao mecanismo de adsorção de carbendazim em biocarvões são escassos, e desta forma, informações acerca destes mecanismos ainda estão em construção. No entanto, algumas características físico-químicas do carbendazim são similares à atrazina, sendo também uma base orgânica fraca e pouco polar. Estes aspectos, associados às informações acerca dos grupos funcionais orgânicos presentes na superfície do biocarvão de palha de milho, sugerem interações do tipo pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas como importantes mecanismos de adsorção deste pesticida em biocarvão de palha de milho.

A interação eletrostática entre os pesticidas atrazina e carbendazim e o biocarvão ativado de palha de milho é outro provável mecanismo de adsorção, no entanto, devido ao efeito repulsivo entre as moléculas protonadas dos pesticidas formadas em meio ácido, e a superfície do biocarvão, a qual apresenta carga superficial residual positiva, é possível que a participação deste mecanismo no processo de adsorção seja pequena. O biocarvão de palha de milho pode não apresentar uma distribuição homogênea das cargas em sua superfície, neste sentido, regiões com considerável densidade de cargas negativas também podem estar presentes, além das regiões com cargas positivas.

A superfície do biocarvão de palha de milho pode apresentar regiões negativamente carregadas, podendo conter grupos como, COO^- , CO^- e OH^- , conforme demonstrado pelas técnicas de FT-IR, o que pode facilitar a atração de compostos orgânicos positivamente carregados. A atrazina e o carbendazim são compostos orgânicos ionizáveis, e podem existir como espécies neutra (NH^0) e espécies catiônicas (NH^+) sob diferentes valores de pH. O processo de adsorção da atrazina e carbendazim em biocarvão da palha de milho foi inicialmente conduzido em pH próximos a neutralidade, no entanto, durante os experimentos, ocorreu a acidificação do meio aquoso devido ao ácido ainda presente na estrutura mais interna do material, o que não pôde ser resolvido por processos de lavagem. A adsorção de atrazina e carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho foi intensa em baixos pH de solução, o que pode indicar interação eletrostática entre o NH^+ da molécula de atrazina e de carbendazim formadas em meio ácido, e as regiões contendo grupos negativamente carregados na superfície do biocarvão.

A identificação do mecanismo de adsorção é um processo complexo, uma vez que vários tipos de interações intermoleculares podem acontecer entre o adsorvente e o adsorbato. Além disso, os mecanismos são diretamente afetados por alterações das

condições experimentais, como, a alteração do pH da solução, logo, diversos mecanismos de adsorção podem ocorrer durante o processo. Neste sentido, a adsorção de atrazina e carbendazim em biocarvão de palha de milho pode ser predominantemente orientada a partir de interações hidrofóbicas (Forças de Van der Waals) entre regiões apolares das moléculas de atrazina e carbendazim e os sítios hidrofóbicos do biocarvão; e por pontes de hidrogênio entre as frações polares da atrazina e carbendazim, e a apolar do biocarvão de palha de milho. Além disso, interações eletrostáticas entre os cátions da atrazina e do carbendazim formados em meio ácido e os ânions presentes em algumas regiões da superfície do biocarvão podem ocorrer.

5.8 ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (SR-TXRF)

Análises de SR-TXRF foram realizadas para as frações líquidas obtidas do processo de adsorção com biocarvão ativado de palha de milho. Amostras de atrazina e carbendazim foram analisadas, em que, para as análises foram utilizadas amostras obtidas dos experimentos de equilíbrio em sistema fechado e batelada realizados com as maiores massas de biocarvão ativado (0,11 e 0,058 g). Análises de SR-TXRF das amostras das soluções dos pesticidas antes do processo de adsorção também foram feitas.

Na Tabela 5.5 estão apresentados os resultados com os principais elementos detectados nas amostras de atrazina e carbendazim por SR-TXRF antes e após o processo de adsorção com biocarvão ativado de palha de milho.

Tabela 5.5 - Composição elementar das frações líquidas obtidas antes e após processo de adsorção com biocarvão ativado de palha de milho

Elementos	AI (mg L ⁻¹)	AD (mg L ⁻¹)	CI (mg L ⁻¹)	CD (mg L ⁻¹)
Cálcio	0,378	0,875	0,276	1,991
Potássio	0,356	2,250	0,163	0,329
Fósforo	0,923	1,883	0,472	ND
Cloro	0,944	0,447	0,164	ND

AI: Amostra da solução inicial de atrazina; AD: Amostra de atrazina após a adsorção; CI: Amostra da solução inicial de carbendazim; CD: Amostra da solução de carbendazim após a adsorção; ND: Não detectado.

A partir dos dados da Tabela 5.5, é possível observar que a solução de atrazina antes do processo de adsorção (AI) com biocarvão ativado de palha de milho, apresentou teores de cálcio, potássio e fósforo inferiores aos observados após o processo de adsorção (AD), no entanto, esse aumento não foi elevado. Dentre estes elementos, o potássio apresentou o maior aumento para a amostra de atrazina após a adsorção (2,250 mg L⁻¹). Análise de EDX do biocarvão ativado revelou a presença de cálcio na estrutura do adsorvente (Tabela 5.1), enquanto a análise de SR-TXRF para amostra de atrazina obtida após a adsorção com biocarvão ativado indicou o aumento da concentração de cálcio na fase líquida. Os aumentos nos teores de potássio e cálcio para as amostras após o processo de adsorção, pode estar associado ao contato da fase líquida com o biocarvão ativado de palha de milho, bem como ao cálcio e potássio presentes na água utilizado no preparo das soluções de atrazina.

O elemento fósforo deve ser analisado cautelosamente pela técnica SR-TXRF, uma vez que o fósforo possui o número atômico mínimo permitido pelo método (Z=15), em que, sobreposições de linhas espectrais podem ocorrer em situações de baixa concentração deste elemento, prejudicando a confiabilidade da medida. É possível observar que a concentração de fósforo na amostra de atrazina obtida após a adsorção com biocarvão aumentou (1,883 mg L⁻¹), isto está associado a presença residual do ativante H₃PO₄, utilizado na ativação da biomassa palha de milho para a produção do biocarvão. Além disso, a presença de cloro também foi detectada (0,944 mg L⁻¹) e pode estar relacionada ao cloro presente na estrutura da atrazina, bem como ao cloro presente na água destilada utilizada no preparo das soluções de atrazina. A concentração de Cloro é reduzida após a adsorção com biocarvão ativado de palha de milho (0,447 mg L⁻¹), podendo indicar a adsorção deste elemento no biocarvão ativado.

Para as amostras de carbendazim antes e após a adsorção com biocarvão, houve um aumento mais substancial na concentração de cálcio e mais sutil para o potássio na amostra obtida após a adsorção, o que pode estar relacionado a lixiviação destes elementos do biocarvão para a fase líquida, e a presença destes elementos na água usada na preparação das soluções de carbendazim empregadas nos experimentos de adsorção.

Os elementos cloro e fósforo não foram detectados na amostra após a adsorção, no entanto, foram detectados na solução inicial de carbendazim. Em virtude da baixa concentração inicial de cloro uma provável adsorção deste elemento nos sítios ainda

disponíveis do biocarvão pode ser sugerida e desta forma, este elemento não foi detectado na amostra após adsorção. Para o elemento fósforo, em virtude da baixa concentração, a medida por SR-TXRF pode não ser exata.

A partir das concentrações dos elementos obtidos antes e após o processo de adsorção dos pesticidas no biocarvão ativado de palha de milho, verifica-se que as variações nestas concentrações foram muito baixas, indicando boa estabilidade do biocarvão em processos de adsorção.

5.9 EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

As simulações da coluna de adsorção de atrazina em leito fixo foram realizadas utilizando o modelo LDF, que descreve a resistência a transferência de massa no interior da partícula. Para o estudo em coluna, foi utilizado um processo híbrido empregando simulações da coluna de adsorção de atrazina com modelo LDF e um planejamento experimental DCCR, para investigar o efeito das variáveis altura do leito (cm) e vazão volumétrica (mL min^{-1}) sob as eficiências obtidas pelas simulações da coluna.

Na Tabela 5.6 são apresentados os parâmetros envolvidos no processo de adsorção de atrazina em coluna de leito fixo. Os parâmetros foram obtidos a partir das Equações (4.29) a (4.33). Estes valores foram utilizados na obtenção das curvas de ruptura simuladas pelo modelo matemático fenomenológico LDF, utilizado no estudo. As simulações da coluna de adsorção de atrazina foram realizadas utilizando o planejamento DCCR (ensaios de 1 a 11).

Tabela 5.6 - Parâmetros do processo de adsorção da atrazina em coluna de leito fixo.

Ensaio	Parâmetro						
	H_L (cm)	Q (mL min^{-1})	ϵ_L	ρ_L (g cm^{-3})	D_m ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$)	u_0 (cm min^{-1})	D_{ax} ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$)
1	9,0	3,0				4,3378	0,07063
2	12,6	3,0				4,3378	0,07063
3	9,0	5,0				7,2298	0,1124
4	12,6	5,0				7,2298	0,1124
5	8,3	4,0				5,7838	0,0915
6	13,3	4,0	0,8805	203,0675	$3,5 \times 10^{-4}$	5,7838	0,0915
7	10,8	2,6				3,7450	0,0620
8	10,8	5,4				7,8226	0,1209
9	10,8	4,0				5,7838	0,0915
10	10,8	4,0				5,7838	0,0915
11	10,8	4,0				5,7838	0,0915

Na Tabela 5.7 estão apresentadas as eficiências obtidas pela simulação da coluna de atrazina para diferentes condições operacionais, propostas a partir do planejamento DDCR.

Tabela 5.7 - Eficiências da coluna de adsorção de atrazina obtidas pela simulação em diferentes condições operacionais indicadas pelo planejamento DCCR

Experimento	Condições operacionais		Eficiência simulada da coluna (%)
	Altura do leito (H _L) (cm)	Vazão volumétrica (Q) (mL min ⁻¹)	
	Variáveis não-codificadas	Variáveis não-codificadas	Variável Resposta
1	9,0	3,0	79,80
2	12,6	3,0	85,16
3	9,0	5,0	66,47
4	12,6	5,0	75,81
5	8,3	4,0	70,90
6	13,3	4,0	81,59
7	10,8	2,6	85,15
8	10,8	5,4	69,59
9	10,8	4,0	76,81
10	10,8	4,0	77,58
11	10,8	4,0	78,35

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.7 é possível observar que as maiores eficiências simuladas da coluna de adsorção de atrazina foram obtidas para menores vazões volumétricas e maiores alturas de leito fixo, enquanto as menores eficiências simuladas foram obtidas para as maiores vazões e menores alturas do leito.

Os dados apresentados na Tabela 5.7 foram submetidos a tratamento estatístico. Desta forma, foi obtida a equação do modelo quadrático, sendo apresentada na Equação (5.1).

$$Y (\%) = 77,5800 + 8,3691H_L - 0,6625H_L^2 - 5,5862Q - 0,1015Q^2 + 0,9972H_LQ \quad (5.1)$$

Em que, Y é a eficiência simulada da coluna (%), H_L é a altura do leito (cm), e Q a vazão volumétrica (mL min⁻¹).

Na Tabela 5.8 são apresentados os efeitos significativos dos fatores e de suas interações nas eficiências simuladas da coluna de adsorção de atrazina, considerando nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

Tabela 5.8- Estimativas de efeitos para o planejamento fatorial DCCR ($\alpha = 0,05$)

Fatores	Efeito	Erro padrão	p-valor	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente
Intercepto	77,5800	0,2902	0,000000	77,5800	0,2902
H (termo linear)	7,4554	0,3554	0,000005	8,3691	0,1777
H (termo quadrático)	-1,3252	0,4230	0,025891	-0,6625	0,2115
Q (termo linear)	-11,1724	0,3554	0,000001	-5,5862	0,1777
Q (termo quadrático)	-0,2031	0,4230	0,651506	-0,1015	0,2115
H (Linear) x Q (Linear)	1,9945	0,5026	0,010661	0,9972	0,2513

H é Altura do leito (cm); Q é a vazão volumétrica (mL min^{-1}); $R^2 = 0,99657$, $R^2_{\text{ajustado}} = 0,99314$.

A partir do p-valores apresentados na Tabela 5.8 é possível observar que o efeito quadrático da vazão volumétrica não foi significativo ($p = 0,6515$). Analisando os coeficientes lineares é possível perceber que para a altura do leito o valor é positivo, enquanto para a vazão volumétrica o valor é negativo, isto indica que o aumento da vazão volumétrica influencia negativamente na eficiência da coluna e que maiores alturas de leito fixo favorecem o aumento da eficiência da coluna de adsorção de atrazina. Esta informação é fortalecida pelos p-valores obtidos para os termos lineares de H_L e Q, os quais são superiores ao termo quadrático da altura do leito e ao termo de interação dos fatores.

Na Tabela 5.9 são apresentados os resultados obtidos a partir da análise de variância (ANOVA) do modelo estatístico. A partir do teste F, utilizado para analisar a validade do modelo quadrático proposto, foi observado que o $F_{\text{calculado}}$ (145,86) é superior ao F_{tabelado} (5,05), isto indica que o modelo é válido e capaz de representar o processo dentro dos níveis estudados. Além disso, observa-se que os valores de R^2 e $R^2_{\text{ajustados}}$ são próximos, o que confirma a validade do modelo. Desta forma, verifica-se que o modelo quadrático proposto descreve adequadamente o comportamento da eficiência da coluna de adsorção de atrazina obtida pela simulação em diferentes níveis das variáveis vazão volumétrica e altura do leito.

Tabela 5.9 - Análise de variância para o planejamento DCCR ($\alpha = 0,05$).

Fatores	SQ	GL	MQ	$F_{\text{calculado}}$	p-valor
H (termo linear)	111,1668	1	111,1668	439,9380	0,000005
H (termo quadrático)	2,4748	1	2,4791	9,8111	0,025891
Q (termo linear)	249,6461	1	249,6461	987,9638	0,000001
Q (termo quadrático)	0,0582	1	0,0585	0,2304	0,651506
H (Linear) x Q (Linear)	3,9778	1	3,9778	15,7421	0,010661
Modelo	367,3237	5			
Erro puro	1,2634	5	0,2527		
Total SQ	368,5872	10	36,8587	145,8595	

H é Altura do leito (cm); Q é a vazão volumétrica (mL min^{-1}); SQ é a soma dos quadrados; GL é o grau de liberdade; MQ é a média dos quadrados. $R^2 = 0,99657$, $R^2_{\text{ajustado}} = 0,99314$.

A superfície de resposta da eficiência simulada da coluna de adsorção de atrazina obtida a partir do modelo estatístico proposto, é apresentada na Figura 5.18. A partir da Figura 5.18 e dos dados apresentados na Tabela 5.7, observa-se que em regiões de baixa vazão volumétrica e maior altura do leito ocorrem as maiores eficiências, enquanto as menores eficiências são observadas nas regiões de baixa altura de leito e alta vazão volumétrica. No entanto, apesar de apresentar uma tendência, o modelo não forneceu um ponto de ótimo para a operação da coluna de adsorção de atrazina, porém, uma região de maior resposta foi observada (-1,41 e 1,41 para Q e H_L , respectivamente). Neste sentido, buscando a maximização da resposta (eficiência) e a melhor compreensão dos efeitos causados pelas variáveis Q e H_L na eficiência da coluna de adsorção de atrazina, foi realizada uma expansão dos níveis das variáveis estudadas, vazão volumétrica e altura do leito fixo.

Uma nova simulação da coluna de adsorção de atrazina foi realizada no ponto de -1,5 e 1,5 de Q e H_L , respectivamente, em que, um experimento de adsorção de atrazina em coluna de leito fixo empacotada com biocarvão de palha de milho foi realizada nesta condição operacional buscando a validação dos modelos fenomenológico e estatístico. Na forma não codificada, as variáveis foram: 2,5 mL min^{-1} (Q) e 13,5 cm (H_L). (Nota: Esses valores correspondem a mínima vazão permitida com boa precisão pela bomba peristáltica, e a máxima altura de leito operacional permitida).

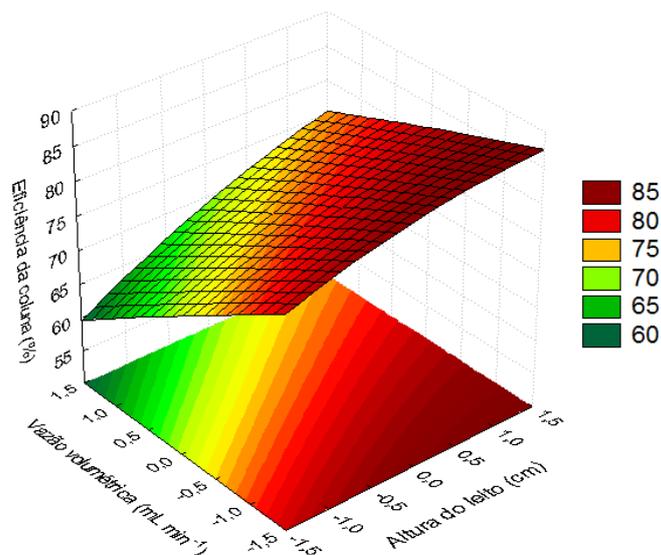


Figura 5.18 - Superfície de resposta das eficiências simuladas da coluna de adsorção de atrazina obtida no planejamento fatorial DCCR.

A eficiência obtida pela simulação da coluna de adsorção de atrazina para a condição operacional de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ (Q) e $13,5 \text{ cm}$ (H_L) utilizando o modelo fenomenológico LDF foi de 88 %, enquanto a eficiência experimental foi de 65 %. Desta forma, pôde-se observar que o modelo LDF não foi capaz de representar os dados experimentais obtidos na condição estudada.

Além disso, a partir da Equação (5.1) é possível obter a eficiência prevista pelo modelo estatístico na condição de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ (Q) e $13,5 \text{ cm}$ (H_L), em que, a eficiência prevista foi de 94,5 %. Assim, observa-se a diferença entre a eficiência experimental e a prevista pelo modelo estatístico, mostrando a não validação do modelo estatístico.

Na simulação de uma coluna de leito fixo diversos aspectos precisam ser considerados, como os parâmetros cinéticos e de equilíbrio, condições operacionais da coluna e as características físicas e texturais do adsorvente. O modelo LDF utilizado nas simulações da coluna de adsorção de atrazina empacotada com biocarvão de palha de milho, considera as partículas do adsorvente como esferas perfeitas e homogêneas. Estas características são encontradas em resinas do tipo gel, porém, dificilmente encontradas em biocarvões produzidos a partir de biomassas, onde a heterogeneidade e não uniformidade das partículas do material são normalmente observadas.

Carvões ativados e zeólitas podem ser considerados grosseiramente como estruturas biporosas (Dubinin et al., 1979; Peel et al., 1981). No entanto, as complexidades do carvão ativado são maiores em comparação as zeólitas devido a não uniformidade dos tamanhos dos poros e aos diversos formatos dos poros.

O biocarvão ativado de palha de milho, apresentou partículas heterogêneas com formatos irregulares e vários tamanhos de poros, conforme demonstrado pelas técnicas de microscopia e sedimentometria de raio X (seção 5.2.5 e 5.2.7). Tais características do biocarvão produzido, associado as considerações feitas pelo modelo LDF com respeito a esfericidade e homogeneidade do adsorvente, podem justificar a discrepância entre os valores das eficiências experimental e simulada obtidas para a coluna de adsorção de atrazina empacotada com biocarvão ativado de palha de milho, em que, considerou-se as partículas do biocarvão como esferas perfeitas e homogêneas.

O modelo LDF proposto por Glueckauf e Coates (1947), é descrito pela Equação (3.9), onde, o coeficiente de transferência de massa intrapartícula pode ser determinado (K_S). Além disso, Glueckauf e Coates (1947), também demonstraram a

relação entre o coeficiente de transferência de massa intrapartícula e o coeficiente de difusão efetiva (D_{ef}), conforme demonstrado pela Equação (3.10). Esta relação (Eq. 3.10) proposta por Glueckauf e Coates foi desenvolvida para partículas homogêneas e esféricas, em que, um fator de proporcionalidade, com valor igual a 15, está presente na expressão e é relacionado à geometria das partículas do adsorvente.

Este fator de proporcionalidade da Equação (3.10), pode ser ajustado para que o efeito da não uniformidade e heterogeneidade do adsorvente na eficiência da coluna adsorção seja considerado. Neste sentido, buscando avaliar o efeito das características não uniformes e heterogêneas das partículas do biocarvão ativado de palha de milho na eficiência da coluna de atrazina, um ajuste no fator de proporcionalidade da Equação (3.10) foi realizado. Para isto, correlacionou-se os valores de K_S (min^{-1}) e D_{ef} ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$) da atrazina, conforme relação apresentada na Equação (3.10).

Os valores de K_S (min^{-1}) foram determinados a partir da aplicação do modelo LDF (Eq. 3.9) aos dados experimentais cinéticos de adsorção de atrazina obtidos em sistema fechado e batelada. Os valores dos coeficientes de difusividade efetiva (D_{ef}) para a atrazina foram obtidos aplicando o modelo HSDM (*“homogeneous surface diffusion model”*) a este mesmo conjunto de dados cinéticos. Os valores de D_{ef} obtidos para as cinéticas de atrazina em sistema batelada nas concentrações iniciais de 14,5, 22,7 e 31,2 mg L^{-1} foram $9,48 \times 10^{-8}$, $1,30 \times 10^{-7}$ e $1,51 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{min}^{-1}$, respectivamente, e os valores de K_S para estas mesmas concentrações iniciais de atrazina foram $3,63 \times 10^{-3}$, $4,34 \times 10^{-3}$, $4,54 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Na Figura 5.20 pode ser visualizada a relação entre os valores de D_{ef} ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$) e K_S (min^{-1}) para a atrazina.

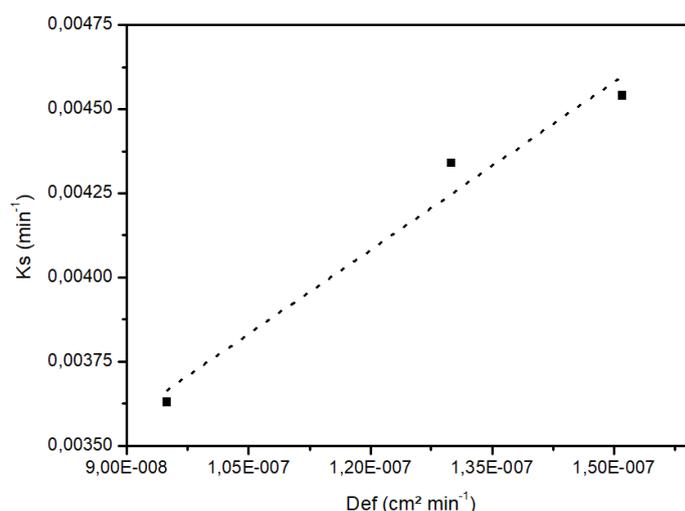


Figura 5.19 - Relação entre D_{ef} e K_S (■) obtidos para a atrazina em diferentes concentrações iniciais de solução (Intercepto = 0,00209; coeficiente angular = 16632; $R^2 = 0,9453$).

A partir da Figura 5.19 pode-se observar a relação linear entre os valores de D_{ef} e K_s para a atrazina. A partir do produto entre o coeficiente angular (16632) e o diâmetro da partícula (rp^2) de biocarvão de palha de milho (Equação 3.10), obtida pela técnica de sedimentometria de raio X, obteve-se outro fator de proporcionalidade, que apresentou um valor de 3,47. Desta forma, o valor 15 como fator de proporcionalidade na Equação (3.10), foi substituído pelo valor 3,47.

Na Figura 5.20 são apresentadas as curvas de ruptura da adsorção de atrazina simuladas nas condições operacionais de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ (Q) e $13,5 \text{ cm}$ (H_L), utilizando 15 (- - -) e 3,47 (—) como fatores de proporcionalidade na Equação (3.10) do modelo LDF. É apresentada também, a curva de ruptura obtida experimentalmente nesta condição operacional da coluna de adsorção de atrazina empacotada com biocarvão ativado de palha de milho ($2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e $13,5 \text{ cm}$). É possível observar que a simulação com modelo LDF considerando 3,47 como fator de proporcionalidade na Equação (3.10), a qual correlaciona a difusividade efetiva com coeficiente de transferência de massa do modelo LDF proposto por Glueckauf e Coates, descreve corretamente os pontos experimentais.

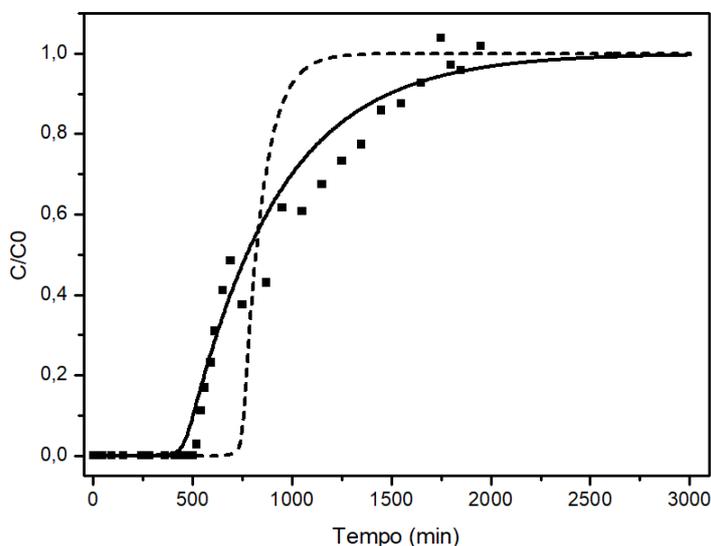


Figura 5.20 - Curvas de ruptura experimental (■) e simuladas da coluna de adsorção da atrazina utilizando 15 (- - -) e 3,47 (—) como fatores de proporcionalidade no modelo LDF ($Q = 2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e $H_L = 13,5 \text{ cm}$).

Subsequentemente, simulações da coluna de adsorção de atrazina foram realizadas considerando o fator de proporcionalidade 3,47 na Equação (3.10) do modelo LDF. O planejamento DCCR apresentado na Tabela 4.2 foi utilizado

novamente para a avaliação das variáveis altura do leito e vazão volumétrica na eficiência da coluna de leito fixo.

Os resultados de eficiência obtidos das simulações da coluna de adsorção de atrazina, foram submetidos a tratamento estatístico. Na Equação (5.2) é apresentado a equação do modelo quadrático proposto a partir dos resultados de eficiência obtidos.

$$Y (\%) = 4,800 + 7,0751H_L + 2,8267H_L^2 - 13,2898Q + 6,5704Q^2 - 6,0255H_LQ \quad (5.2)$$

A análise de variância (ANOVA) e de efeitos significativos, indicaram que todos os fatores foram significativos e que o modelo é válido para as condições estudadas ($R^2 = 0,9921$ e $R^2_{ajustado} = 0,9842$).

A superfície de resposta obtida é apresentada na Figura 5.21, em que, observou-se que as maiores eficiências foram novamente obtidas para maiores alturas de leito e menores vazões volumétricas, enquanto as menores foram obtidas para menores alturas de leito e maiores vazões volumétricas. Dessa forma, nova simulação na condição de -1,5 e 1,5 de Q e H_L , respectivamente, foi realizada para a obtenção do valor de eficiência predita pelo modelo LDF utilizando 3,47 como fator de proporcionalidade na Equação (3.10).

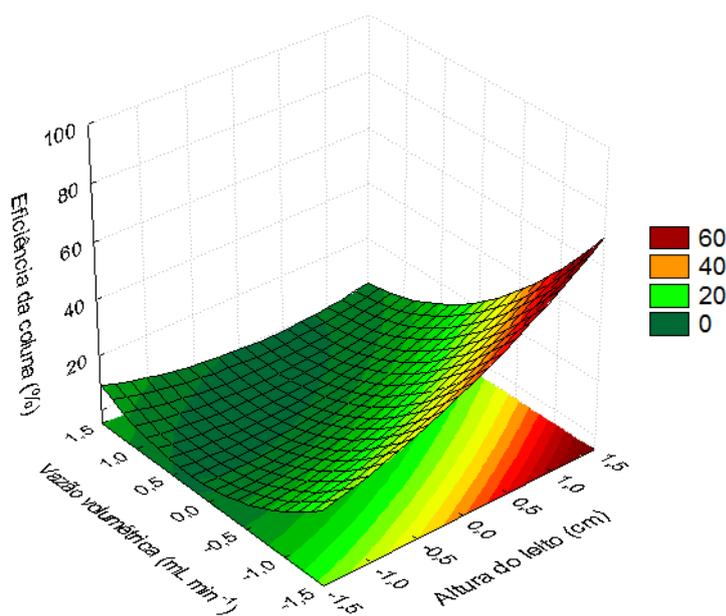


Figura 5.21 - Superfície de resposta das eficiências simuladas da coluna de adsorção de atrazina obtida no planejamento fatorial DCCR, utilizando 3,47 como fator de proporcionalidade no modelo LDF.

A eficiência simulada obtida pelo modelo fenomenológico utilizando o fator de proporcionalidade 3,47 na Equação (3.10) no modelo LDF foi de 52%, enquanto a eficiência obtida experimentalmente foi de 65%. A eficiência predita pelo modelo estatístico (Equação 5.2) foi 63,5%. Desta forma, a proximidade entre a eficiência experimental e a obtida pelo modelo estatístico indicam a boa predição do modelo estatístico, no entanto, a diferença entre a eficiência obtida pelo modelo LDF e a experimental ainda é considerável.

Dificuldades na identificação exata do ponto de ruptura da coluna experimental de atrazina, foram encontradas. Devido à alta afinidade da molécula de atrazina pelo biocarvão de palha de milho, altas remoções de atrazina foram alcançadas em tempos muito curtos de operação da coluna, em que, a concentração na saída da coluna foi menor que o limite de detecção da atrazina por HPLC (Limite de detecção = 0,1 mg L⁻¹). Dessa forma, no intervalo de tempo de 0 a 500 minutos não foi possível detectar atrazina na saída da coluna, e a exatidão do ponto de ruptura foi prejudicada, onde, um perfil similar ao tipo “degrau” foi observado na coluna de adsorção no intervalo de 500 a 700 min (Figura 5.20). Nesse sentido, a inexatidão do ponto de ruptura pode ter afetado o valor da eficiência experimental, causando esta relevante diferença entre a eficiência obtida do modelo fenomenológico (52%) e a experimental (65%). Apesar dessa problemática, a região de ruptura obtida experimentalmente não foi distante da prevista pelo modelo fenomenológico.

Complementarmente, a capacidade de adsorção de atrazina em biocarvão ativado de palha de milho proposta pelo modelo LDF para coluna de leito fixo foi 29,26 mg g⁻¹, enquanto a capacidade de adsorção obtida experimentalmente foi 31,44 mg g⁻¹. Neste sentido, a adequada descrição dos dados experimentais pelos modelos fenomenológico e estatístico pode ser fortemente sustentada.

Em virtude das limitações operacionais a nível laboratorial, não foi possível experimentos de adsorção de atrazina em coluna de leito fixo em condições inferiores a 2,5 mL min⁻¹ de Q e 13,5 cm de H_L. No entanto, a partir de simulações em condições menores de Q e maiores de H_L foi possível alcançar eficiências simuladas próximas a 95%. Baseado na eficiência experimental obtida para a coluna de adsorção de atrazina empacotada com biocarvão ativado de palha de milho e nas simulações da coluna em outras condições operacionais, é possível propor que o biocarvão de palha de milho é capaz de fornecer altas eficiências na remoção de atrazina de sistemas aquosos utilizando coluna de leito fixo.

Conforme pode ser observado na Figura 5.20, o novo fator de proporcionalidade na Equação (3.10) do modelo LDF, tornou possível o ajuste do modelo considerando as características físicas do biocarvão de palha de milho. Além disso, baseado nos resultados de caracterização do biocarvão, associadas aos dados de adsorção de atrazina obtidos em coluna de leito fixo, pode-se inferir que o valor 3,47 como fator de proporcionalidade na Equação (3.10) do modelo LDF, é o valor que deve ser aplicado para a simulação da coluna de atrazina empacotada com biocarvão ativado de palha de milho em outras condições operacionais, objetivando o aumento da eficiência do processo.

A simulação para a coluna de adsorção de carbendazim empacotada com biocarvão de palha de milho também foi realizada utilizando modelo LDF, em que, para a condição operacional de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ (Q) e $13,5 \text{ cm}$ (H_L), a eficiência simulada foi 82,3 %. Levando-se em consideração as características do biocarvão ativado de palha de milho e os efeitos causados sob a eficiência da coluna de leito fixo, um ajuste no fator de proporcionalidade da Equação (3.10), que correlaciona a difusividade efetiva com coeficiente de transferência de massa do modelo LDF, também foi realizado. Para isto, correlacionou-se os valores de K_S (min^{-1}) e D_{ef} ($\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$) da carbendazim, conforme a relação apresentada na Equação (3.10).

Os valores de D_{ef} ($\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$) e K_S (min^{-1}) para o carbendazim foram determinados a partir da aplicação dos modelos HSDM e LDF aos dados experimentais cinéticos de adsorção de carbendazim em biocarvão ativado obtidos em sistema fechado e batelada. Os valores de D_{ef} obtidos para as cinéticas de carbendazim em sistema batelada nas concentrações iniciais de 6,4, 14,6 e $27,4 \text{ mg L}^{-1}$ foram $2,74 \times 10^{-8}$, $5,13 \times 10^{-8}$ e $1,28 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, e os valores de K_S para estas mesmas concentrações iniciais de carbendazim foram $1,80 \times 10^{-3}$, $2,23 \times 10^{-3}$, $4,11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

A partir da correlação entre os valores de D_{ef} ($\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$) e K_S (min^{-1}), foi possível determinar o fator de proporcionalidade da Equação (3.10) do modelo LDF para a coluna de carbendazim, em que, obteve-se um valor de 4,9. Aplicando-se o valor 4,9 como fator de proporcionalidade na Equação (3.10) do modelo LDF usado na simulação da coluna de carbendazim, obteve-se uma eficiência de 69,8 %.

Na Figura 5.22 são apresentadas as curvas de ruptura simulada na condição operacional de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ (Q) e $13,5 \text{ cm}$ (H_L), utilizando 15 (---) e 4,9 (—) na Equação (3.10) do modelo LDF da coluna de adsorção de carbendazim. No entanto,

experimentos de adsorção de carbendazim em coluna de leito fixo empacotada com biocarvão ativado de palha de milho são necessários para a validação do modelo utilizado.

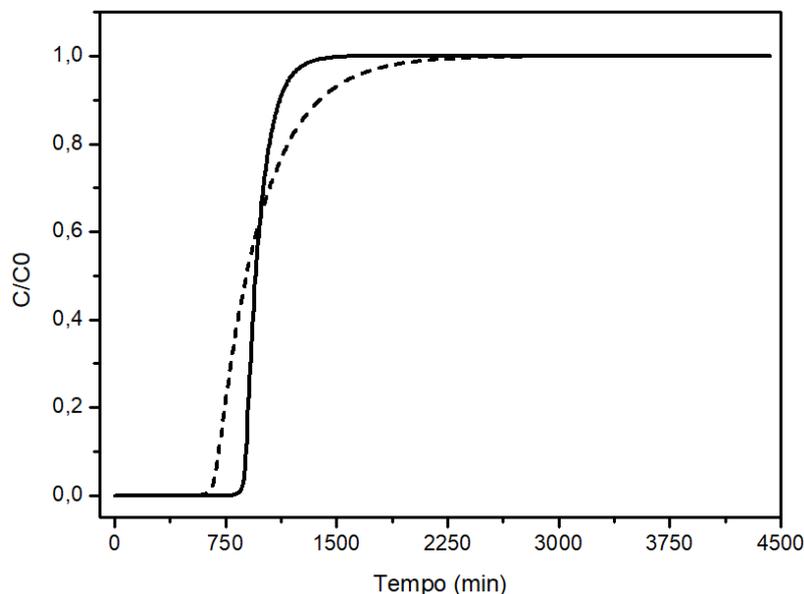


Figura 5.22 - Curvas de ruptura simuladas para o coluna de adsorção de carbendazim utilizando 15 (- - -) e 4,9 (—) como fatores de proporcionalidade no modelo LDF ($Q = 2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e $H_L = 13,5 \text{ cm}$).

A partir dos dados de adsorção de atrazina obtidos em batelada e em coluna de leito fixo é possível afirmar que o biocarvão ativado de palha de milho produzido nesta pesquisa é eficiente na remoção de atrazina de um meio aquoso utilizando ambos os sistemas de adsorção.

Ferramentas de modelagem matemática adequadas foram aplicadas aos dados de adsorção de atrazina em biocarvão ativado obtidos em sistema fechado e batelada, e tornaram possível a evolução do processo para coluna de leito fixo. Para o estudo em coluna, foi utilizado um processo híbrido empregando simulações da coluna de adsorção de atrazina e um planejamento fatorial DCCR buscando, a investigação do efeito das variáveis operacionais na eficiência do processo; a redução da quantidade de experimentos; e a minimização dos resíduos gerados por estes experimentos. Para a modelagem e simulação do processo em coluna de leito fixo, foi aplicado um modelo que considera a transferência de massa no interior da partícula.

Baseado nos resultados simulados obtidos a partir da modelagem matemática da coluna de adsorção de atrazina empacotada com biocarvão ativado de palha de

milho e nos dados experimentais da coluna, foi possível validar a utilização do modelo matemático que considera a resistência intrapartícula como a etapa limitante no processo de transferência de massa entre a atrazina e o biocarvão de palha de milho. A validação é fundamental na aplicação do modelo no aumento de escala de processo (Nota: Para isso, as demais variáveis do processo não podem ser alteradas).

Para a validação experimental, uma expansão dos níveis foi realizada de acordo com as informações obtidas da análise estatística e com as limitações operacionais da coluna de leito fixo a nível laboratorial. Desta forma, os valores maximizados de vazão volumétrica e altura do leito no processo de remoção da atrazina com a utilização do biocarvão ativado de palha de milho foram $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e $13,5 \text{ cm}$, respectivamente. A eficiência obtida experimentalmente e validada pelo modelo nessas condições operacionais foi 65 %.

A utilização de um processo híbrido empregando análise estatística e a modelagem matemática fenomenológica apresenta grandes benefícios, como a indicação do caminho de máxima eficiência para o processo utilizado, a minimização de experimentos e resultados validados com base em fundamentações teóricas pré-estabelecidas (SAUSEN, 2018).

A partir dos dados de adsorção obtidos foi possível observar que o adsorvente produzido neste trabalho apresentou alto desempenho na remoção de atrazina e carbendazim de sistemas aquosos, e que o uso deste adsorvente em coluna de leito fixo para o tratamento de grandes volumes de soluções contendo atrazina é recomendado.

5.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na literatura, há pouquíssimos estudos envolvendo a adsorção de atrazina em biocarvão ativado da palha de milho, e estudos relacionados a adsorção de carbendazim nesta espécie de biocarvão não foram encontrados. Além disso, estudos associados à aplicação de modelagem matemática aos dados experimentais de adsorção de atrazina e carbendazim em biocarvão da palha de milho, para a investigação do mecanismo de adsorção envolvido, objetivando a ampliação eficiente da escala de processo, também não foram encontrados. Este trabalho demonstrou significativas capacidades de adsorção do biocarvão de palha de milho produzido. As técnicas de caracterização apontaram a estabilidade físico-química do biocarvão de palha de milho. A partir dos dados cinéticos e de equilíbrio de adsorção dos pesticidas atrazina e carbendazim em biocarvão de palha de milho, a alta e rápida remoção destes compostos de meios aquosos pôde ser observada nas faixas estudadas. Os dados cinéticos indicaram que o modelo de difusão intrapartícula explica o mecanismo de transferência de massa na adsorção de atrazina e carbendazim em biocarvão da palha de milho. Desta maneira, os dados de adsorção de atrazina e carbendazim em biocarvão de palha de milho obtidos nesta pesquisa são promissores na investigação a respeito da possibilidade de aplicação deste material em processos de tratamento de águas de abastecimento.

6. CONCLUSÃO

A capacidade de adsorção de atrazina e carbendazim em sistema fechado e batelada para o biocarvão da palha de milho foi avaliada nesta pesquisa. Soluções monocomponentes foram utilizadas para os experimentos. Os resultados indicaram uma significativa capacidade de adsorção do biocarvão de palha de milho para ambos os pesticidas. Porém, estas capacidades de adsorção foram afetadas pelas variações no pH ocasionadas pelo contato do biocarvão com a solução, sendo que o pH variou em uma faixa ácida. Em meio ácido, as diferentes espécies protonadas de atrazina e carbendazim formadas (NH^+) podem apresentar repulsão pela superfície positivamente carregada do biocarvão ativado, revelada pela técnica de pHpcz. Neste sentido, o mecanismo de adsorção não é predominantemente direcionado por interações eletrostáticas, mas possivelmente, é direcionado por ligações tipo π , pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas. As propriedades texturais do biocarvão mostram alta área superficial específica e a predominância de microporos, adicionalmente, análises morfológicas revelaram biocarvão altamente poroso.

A isoterma de Langmuir foi capaz de descrever corretamente os dados experimentais de equilíbrio nas condições investigadas, onde, uma boa capacidade máxima de adsorção foi verificada para a atrazina ($26,89 \text{ mg g}^{-1}$) e para o carbendazim ($39,73 \text{ mg g}^{-1}$). O modelo de difusão intrapartícula descreveu de forma consistente e adequada, os dados cinéticos da adsorção de atrazina e carbendazim. Para a adsorção de atrazina, o tempo de equilíbrio foi 600 minutos, obtidos para os dados cinéticos de adsorção para as três diferentes concentrações de atrazina ($14,5$, $22,7$ e $31,2 \text{ mg L}^{-1}$). Para a adsorção de carbendazim, o tempo de equilíbrio para as cinéticas de $6,4$ e $14,6 \text{ mg L}^{-1}$ foi de 600 min, enquanto, para a cinética de $27,4 \text{ mg L}^{-1}$, o tempo observado foi 900 minutos. Desta forma, observa-se a rápida remoção destes pesticidas de meios aquosos. Finalmente, as capacidades de adsorção apresentadas pelo biocarvão de palha de milho mostraram alta eficiência na remoção de atrazina e carbendazim de sistemas aquosos, e evidencia o potencial de aplicação deste resíduo agroindustrial.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de melhorar o presente trabalho e ampliar o conhecimento a respeito do processo de adsorção dos pesticidas em biocarvão da palha de milho, sugere-se a realização de experimentos em coluna de leito fixo para o fungicida carbendazim. Além disso, recomenda-se a ampliação do estudo de adsorção de atrazina em coluna de leito fixo empacotada com o biocarvão ativado de palha de milho, para o tratamento de maiores volumes de solução contendo este contaminante.

Caracterizações adicionais do biocarvão com análises de XPS e FT-RAMAN podem ser esclarecedoras no entendimento dos grupos de superfície do biocarvão ativado produzido da palha de milho, e na identificação mais “exata” do mecanismo de adsorção envolvido no processo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABATE, G.; MASINI, J. C. Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 1612–1619, 2005.
- ADEDARA, I. A. et al. Kolaviron prevents carbendazim-induced steroidogenic dysfunction and apoptosis in testes of rats. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 35, n. 3, p. 444–453, 2013.
- ALAVANJA, M. C. R.; ROSS, M. K.; BONNER, M. R. Increased cancer burden among pesticide applicators and others due to pesticide exposure. **CA: A Cancer Journal for Clinicians**, v. 63, n. 2, p. 120–142, 2013.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1664-1671, 2008.
- ALEXANDER, M. Biodegradation of chemicals of environmental concern. **Science**, v. 211, p. 132-138, 1981.
- ALMEIDA, M. T. **O Agrotóxico como Tema Problemático no Ensino de Química na Formação Técnico**. 2009. 41 f. Dissertação (Mestrado em Educação agrícola) - Instituto de agronomia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- AKBARSHA, M. A. et al. Spermatotoxic effect of carbendazim. **Indian Journal of Experimental Biology**, v. 39, n. 9, p. 921–924, 2001.
- ANVISA. Seminário de mercado de agrotóxico e regulação. Brasília: ANVISA. Acesso em: 31 out. 2018.
- ARMAS, E. et al. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 975-982, 2005.
- ARMSTRONG, D.E.; CHESTERS, G.; HARRIS, R.F. Atrazine hydrolysis in soil. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.31, p.61-66, 1967.
- ASGHAR U.; MALIK M.F.; JAVED. A. Pesticide Exposure and Human Health: A Review. **Journal of Ecosystem & Ecography**, S5:005, 2016.
- ASLAN, Ş.; TÜRKMAN, A. Combined biological removal of nitrate and pesticides using wheat straw as substrates. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 2, p. 935–943, 2005.

- ATKINS, P.W. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 159 p.
- ATKINS, P.W.; PAULA, J. DE. **Físico-química**. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008, v.2, 427 p.
- AYRANCI, E.; HODA, N. Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2,4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 1–2, p. 163–168, 2004.
- AYRANCI, E.; HODA, N. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth. **Chemosphere**. v.57, p.755-762, 2004.
- AZEVEDO, D. C. S.; RODRIGUES, A. E. Bilinear driving force approximation in the modeling of a simulated moving bed using bidisperse adsorbents. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v.38, p. 3519-3529, 1999.
- BACCAR, R. et al. Preparation of activated carbon from tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p. 1522–1529, 2009.
- BALINOVA, A. M.; MONDESKY, M. Pesticide contamination of ground and surface water in Bulgarian Danube plain. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 34, n. 1, p. 33–46, 1999.
- BALDI, I. et al. Neurobehavioral effects of long-term exposure to pesticides: results from the 4-year follow-up of the PHYTONER study. **Occupational and environmental medicine**, v. 68, n. 2, p. 108–115, 2011.
- BANSODE, R. R. et al. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons. **Bioresource Technology**, v. 90, n. 2, p. 175–184, 2003.
- BAQUERO, M.C. et al. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. **Journal of analytical and applied pyrolysis**. v.70, p.779-784, 2003.
- BARKER, R. H.; HENDRIX, J. E. Cotton and other cellulosic polymers, in: **Flame Retardancy of Polymeric Materials**, Vol. 5, ed. W. C. Kuryla and A. J. Papa. Marcel Dekker, New York, p. 35-65, 1979.
- BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v.73, p.373–380, 1951.

- BARROS, M. A. S. D. et al. Removal of Cr (III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. **Chemical Engineering Science**, v.59, p. 5959-5966, 2004.
- 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.
- BERGLÖF, T. et al. Carbendazim sorption-desorption in Vietnamese soils. **Chemosphere**, v. 48, n. 3, p. 267–273, 2002.
- BIBAR, Maria P. S. Potencial agrícola de biocarvões provenientes de biomassas alternativas. 2014. 101 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agronômico de Campinas, SP, 2014.
- BINIENDA, Z. K. et al. Chronic exposure to rotenone, a dopaminergic toxin, results in peripheral neuropathy associated with dopaminergic damage. **Neuroscience Letters**, v. 541, p. 233–237, 2013.
- BOETHLING, R. S. **Biodegradation of xenobiotic chemicals**. In: Handbook of Hazardous Materials. Academic Press, New York, pp. 55-67, 1993.
- BOSSI, R. et al. Levels of pesticides and their metabolites in wistar rat amniotic fluids and maternal urine upon gestational exposure. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 10, n. 6, p. 2271–2281, 2013.
- BOURBRIGOT, S.; LE BRAS, M.; DELOBEL, R.; BREANT, P.; TREMILLON, J. M. Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system, **Carbon**, v. 33, n. 3, p. 283, 1995.
- BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, 2006. 145 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- BORBA, C. E.; **Estudo do processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco-sódio utilizando a resina Amberlite IR 120**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP, 2009.
- BOUDINA, A. et al. Photochemical behaviour of carbendazim in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 50, n. 5, p. 649–655, 2003.

- BOVIN, F. et al. Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent. **Water Research**, v.90, p.90-99, 2016.
- BRENT, K. J.; HOLLOMON, D. **Fungicide resistance : the assessment of risk**. 53p, 2007.
- BREWER, C.E. et al. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v.28, p.386-396, 2009.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p.309–316, 1938.
- BRUNCH, L.; COLE, M.; ZAREMBA, E. **Physical adsorption: forces and phenomena**. International series of monographs on chemistry. Clarendon: New York, v. 33, 1997.
- BRUM, S. S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008.
- CARBO, L. et al. Acetamiprid, carbendazim, diuron and thiamethoxam sorption in two Brazilian tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 42, n. 5, p. 499–507, 2007.
- CARNEIRO, F. F.; AUGUSTO, L. G. S.; PIGNATI, W.; RIGOTTO, R. M.; FRIEDRICH, K.; FARIA, N. M. X.; BÚRIGO, A. C.; FREITAS, V. M. T.; GUIDUCCI FILHO. Dossiê ABRASCO – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. **Parte 2 - Agrotóxicos, Saúde, Ambiente e Sustentabilidade**. Rio de Janeiro: ABRASCO, 2012.
- CARVALHO, L. B. **Herbicidas**. ed. 1. Lages, Santa Catarina, 2013.
- CAZETTA, A. L. et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 117–125, 2011.
- CHAHBANI, M. H.; TONDEUR, D. Mass transfer kinetics in pressure swing adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 20, p. 185–196, 2000.

- 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, T., et al. Sorption of tetracycline on H₃PO₄ modified biochar derived from rice straw and swine manure. **Bioresource Technology**, v.267, p.431-437, 2018.
- CHEN, B.L.; ZHOU, D.Q.; ZHU, L.Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science and Technology*, v. 42, p. 5137-5143, 2008.
- CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R.J. Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 302, p.408-416, 2006.
- CHIRON, S. et al. Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art. **Water research**, v. 34, p. 366-377, 1999.
- CHRISTOFFOLETI, P. J.; VICTORIA FILHO, R.; SILVA, C. B. DA. Resistência de plantas daninhas aos herbicidas. **Planta Daninha**, v. 12, n. 1, p. 13–20, 1994.
- COELHO, E.; DI BERNARDO, L. Removal of atrazine and metabolites through slow filtration by sand and granular activated carbon. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, p. 269–276, 2012.
- COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Lewis Publishers, Boca Raton, 1999.
- COOPER, R. L. et al. Atrazine disrupts the hypothalamic control of pituitary-ovarian function. **Toxicological sciences: an official journal of the Society of Toxicology**, v. 53, n. 2, p. 297–307, 2000.
- COUGNAUD, A.; FAUR, C.; CLOIREC, P.L. Removal of pesticides from aqueous solution: Quantitative relationship between activated carbon characteristics and adsorption process. **Environmental Technology**, v. 26, p. 857-866, 2010.
- COUTINHO, C. F. B. et al. Carbendazim e o meio ambiente: degradação e toxidez. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 16, p. 63–70, 2006.
- CULLINEY, T. W.; PIMENTEL, D.; PIMENTEL, M. H. Pesticides and natural toxicants in foods. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 41, n. 3–4, p. 297–320, 1992.
- CUPUL, W. C. et al. Response of ligninolytic macrofungi to the herbicide atrazine: dose-response bioassays. **Revista Argentina de microbiología**, v. 46, n. 4, p.

348–57, 2014.

- DAVIDSE, L.C.; FLACH, W. Differential binding of methyl benzimidazol-2-yl carbamate to fungal tubulin as a mechanism of resistance to this antimicrobial agent in mutant strains of *Aspergillus nidulans*. **Journal of Cell Biology** v. 72, p. 174-193, 1977.
- DAVIS D.L.; BRADLOW H. L. Can environmental estrogens cause breast cancer?. **Scientific American**, v. 273, p.166-172, 1995.
- DEHKHODA, A. M.; WEST, A. H.; ELLIS, N. Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, n. 2, p. 197–204, 2010.
- DELOBEL, R.; LE BRAS, M.; OUASSOU, N. Fire retardance of polypropylene by diammonium pyrophosphate-pentaerythritol: spectroscopic characterization of protective coatings. **Polym. Degradation and Stability**, v. 30, p. 41, 1990.
- DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, n. 2, p. 219–230, 2004.
- DERYLO-MARCZEWSKA, A. et al. Adsorption of chlorophenoxy pesticides on activated carbon with gradually removed external particle layers. *Chemical Engineering Journal* 308, 408-418, 2017.
- DIAS, J. M. et al. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, p. 1522-1529, 2009.
- DIAZ-FLORES, P. E. et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution on activated carbon cloth. **Journal of Environmental Engineering and Management**, v.16, p.249-257, 2006.
- DO, D.D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. **Series on chemical engineering**, v. 2, p. 84-85, 1998.
- DOLLIMORE, D.; HEAL, G.R. Pore-size distribution in typical adsorbent systems, **Journal Colloid and Interface Science**, v.33, p. 508-519, 1970.
- DONNA, A. et al. Triazine herbicides and ovarian epithelial neoplasms. **Scandinavian Journal of Work, Environment and Health**, v. 15, n. 1, p. 47–53, 1989.
- DOONG, R.; CHANG, W. Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 37, n.13, p. 2563-2572, 1998.
- DORES, E.F.G.C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente

- aquático por pesticidas. estudo de caso: águas usadas para consumo humano em primavera do leste, mato grosso – análise preliminar. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 27–36, 2001.
- DOWNIE A., CROSKY A., MUNROE P. **Physical properties of Biochar**. In: Lehmann JL, Joseph S. ed. *Biochar for Environmental Management, Science and Technology*. London: Earthscan, 13-32, 2009.
- DUTRA DE ARMAS, E. et al. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 975–982, 2005.
- EL-HENDAWY, A. N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, n. 3, p. 209–221, 2001.
- EMMETT, P.H. Adsorption and pore-size measurements on charcoal and whetlerites. **Chemical Reviews**, v. 43, p. 69-148, 1948.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, N, A.; OLIVEIRA, A.P.; TRIGUEROS, D.E.G. Influence of lead-doped hydroponic medium on the adsorption/bioaccumulation processes of lead and phosphorus in roots and leaves of the aquatic macrophyte *Eichhornia crassipes*. **Journal of Environmental Management**, v.130, p. 199-206, 2013.
- FAN, W. et al. Herbicide atrazine activates SF-1 by direct affinity and concomitant co-activators recruitments to induce aromatase expression via promoter II. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 355, n. 4, p. 1012–1018, 2007.
- FERNÁNDEZ, M. et al. Liquid chromatographic-mass spectrometric determination of post-harvest fungicides in citrus fruits. **Journal of Chromatography A**, v. 912, n. 2, p. 301–310, 2001.
- FIorentin, L. D. F.; **Remoção de corante de efluente da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja**. Tese de doutorado em engenharia química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, PR, 2009.
- FLORES, C.; MORGANTE, V.; GONZÁLEZ, M.; NAVIA, R.; SEEGER, M. Adsorption studies of the herbicide simazine in agricultural soils of the Aconcagua valley, central Chile. **Chemosphere**, v. 74, p. 1544-1549, 2009.

- FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3 ed. Editora LTC- Livros Técnicos e Científicos, 2002. p. 539-565.
- FRAITES, M. J. P. et al. Gestational atrazine exposure: Effects on male reproductive development and metabolite distribution in the dam, fetus, and neonate. **Reproductive Toxicology**, v. 32, n. 1, p. 52–63, 2011.
- FRIEDMANN, A. S. Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripubertal exposure. **Reproductive Toxicology**, v. 16, n. 3, p. 275–279, 2002.
- FUENTES-LÓPEZ, L.; AMÉZQUITA-MARROQUÍ, C.; TORRES-LOZADA, P. Application of double filtration with granular activated carbon for Atrazine reduction on water treatment processes. **Dyna**, v. 85, n. 205, p. 184–190, 2018.
- GIORDANO, F. et al. Mortality in a cohort of pesticide applicators in an urban setting: sixty years of follow-up. **International journal of immunopathology and pharmacology**, v. 19, n. 4 Suppl, p. 61–65, 2006.
- GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. Solar Detoxification. Plataforma Solar de Almeria, Spain, 2002.
- GANGULY, S.K.; GOSWAMY, A.N. Surface Diffusion Kinetics in the Adsorption of Acetic Acid on Activated Carbon. **Separation Science and Technology**, v.31, p.1267-1278, 1996.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operations**. PTR Prentice Hall, 4rd ed, USA, 2003.
- 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.
- GLUECKAUF, E., COATES, J. J.; Theory of Chromatography Part IV: The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. **Journal of the Chemical Society**. p. 1315-1321, 1947.
- GONZÁLEZ, J.F. et al. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1-2, p. 134-141, 2009.
- GRAY, M. et al. Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity. **Biomass and Bioenergy**, v.61, p. 196-205, 2014.

- GREEN, M. B.; SPILKER, D.A. Fungicide Chemistry: Advances and Practical Applications (ACS Symposium Series, 304). **American Chemical Society**. Oxford University Press, 1986.
- GREGG, S.J; SING, K.S.W. **Adsorption, surface area, and porosity**. London, Academic Press, 1982. 303p.
- GRØNLI. M., ANTAL, M.J., VÁRHEGYI, G. A Round-Robin Study of Cellulose Pyrolysis Kinetics by Thermogravimetry. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 38, p. 2238-2244, 1999.
- GUO Y., BUSTIN, R.M. FTIR spectroscopy and reflectance of modern charcoals and fungal decayed woods: Implications for studies of inertinite in coals. **International Journal of coal Geology**, v.37, p.29-53, 1998.
- GUO, Y. et al. The preparation and mechanism studies of rice husk based porous carbon. **Materials Chemistry and Physics**, v. 74, n. 3, p. 320–323, 2002.
- GUPTA, V.K. et al. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. **Water Research**, v.45, p. 4047-4055, 2011.
- HADOUN, H. et al. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H₃PO₄ chemical activation. **Applied surface science**, v.280, p.1-7, 2013.
- HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 870–875, 2009.
- HAO, F.; ZHAO, X.; OUYANG, W.; LIN, C.; CHEN, S.; SHAN, Y.; LAI, X. Molecular Structure of Corncob-Derived Biochars and the Mechanism of Atrazine Sorption. **Agronomy, Soils & Environmental Quality**, v. 105, p. 773-782, 2013.
- HAYASHI, J. et al. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K₂CO₃: Preparation and characterization. **Microporous and mesoporous materials**, v.55, p.63-68, 2002.
- HAYES, T. B. et al. Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 107, n. 10, p. 4612–4617, 2010.
- HAYES, W, J.; LAWS, E.R. **Handbook of Pesticides Toxicology**. 1a. ed. Academic Press, San Diego, 1997.
- HAYES, T. B. et al. Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. **Proceedings of the**

- National Academy of Sciences of the United States of America**, v.99, p.5476–5480, 2002.
- HAYDEN, K. M. et al. Occupational exposure to pesticides increases the risk of incident AD: The Cache County Study. **Neurology**, v. 74, n. 19, p. 1524–1530, 2010.
- HELFFERICH, F. **Ion Exchange**, McGraw-Hill, New York, 1962.
- HESS, R. A.; NAKAI, M. Histopathology of the male reproductive system induced by the fungicide benomyl. **Histology and Histopathology**, v. 15, n. 1, p. 207–224, 2000.
- HILEMAN, B. Environmental estrogens linked to reproductive abnormalities, cancer. **Chemical and Engineering News**, v. January 31, p. 19–23, 1994.
- HOLLISTER, C.C.; BISOGNI, J.J.; LEHMANN, J. Ammonium, Nitrate, and Phosphate sorption to and solute leaching from biochars prepared from corn stover (*Zea mays L.*) and oak wood (*Quercus spp.*). **Journal of Environmental Quality**, v.42, p.137-144, 2013.
- HUTSON, D.H.; ROBERTS, T.R.; JEWESS, P.J. Carbendazim. In: Hutson, D.H., Roberts, T.R., **Metabolic pathways of agrochemicals part 2**. Insecticides and fungicides. Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, p.1120–1124, 1999.
- HUSTON, P. L.; PIGNATELLO, J. J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1238–1246, 1999.
- IKONEN, R.; KANGAS, J.; SAVOLAINEN, H. Urinary atrazine metabolites as indicators for rat and human exposure to atrazine. **Toxicology Letters**, v. 44, n. 1–2, p. 109–112, 1988.
- ISMADJI, S. et al. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization. **Bioresource technology**, v. 96, p. 1364-1369, 2005.
- JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. **Carbon**, v.36, p.1085–1097, 1998.
- JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active carbon**. Ellis Horwood, New York, NY, 1991.
- JABLONOWSKI, N. D. et al. Persistence of 14C-labeled atrazine and its residues in a field lysimeter soil after 22 years. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 7, p.

2126–2131, 2009.

- JARDIM, I. C. S. F.; DE ALMEIDA ANDRADE, J.; DE QUEIROZ, S. C. D. N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global - um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 996–1012, 2009.
- JIN, H. et al. A high-performance carbon derived from corn stover via microwave and slow pyrolysis for supercapacitors. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, n. 1, p. 18–23, 2014.
- JUNIOR, O. F. C. Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica. p. 45–46, 2010.
- KADIRVELU, K. et al. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metals ions from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 87, n.1, p. 129-132, 2003.
- KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: Adsorption of Cd(II) from aqueous solution. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 2, p. 471–478, 2003.
- KAMEYAMA, K. et al. Influence of sugarcane bagasse-derived biochar application on nitrate leaching in calcareous dark red soil. **Journal of Environmental quality**, v.41, p. 1131-1137, 2010.
- KATAYAMA, A.; MATSUMURA, F. Degradation of organochlorine pesticides, particularly endosulfan, by *Trichoderma harzianus*. **Environmental and Toxicological Chemistry**, v. 12, p.1059-1065, 1993.
- KATSUMATA, H. et al. Removal of heavy metals in rising wastewater from plating factory by adsorption with economical viable materials. **Journal of Environmental Management**, v. 69, p. 187-191, 2003.
- KATSUURA, K.; INAGAKI, N. Thermal degradation of phosphorus-containing polymers. VIII Relation between the thermal reaction of flame-retardant cellulose and its flammability. **Textile Res. J.**, v. 103, 1975.
- KEIFER, M. C.; FIRESTONE, J. Neurotoxicity of pesticides. **Journal of Agromedicine**, v. 12, n. 1, p. 17-25, 2007.
- KEGEL, F. S.; RIETMAN, B. M.; VERLIEFDE, A. R. D. Reverse osmosis followed by activated carbon filtration for efficient removal of organic micropollutants from river bank filtrate. **Water Science & Technology**, v. 61, n. 10, p. 2603-2610. 2010.
- KELCE, W. R. et al. Persistent DDT Metabolite p,p'-DDE is a potent androgen

receptor antagonist. 1995.

- KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J.; SEKARAN, G. Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, n. 2–3, p. 471–476, 2005.
- KHAN, A. et al. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of two herbicide derivatives chloridazon and metribuzin in aqueous suspensions. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2012, n. 1, 2012.
- KIM, K. H.; KIM, J.; CHO, T.; CHOI, J.W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pith pine (*pinus rigida*). **Bioresource Technology**, v.188, p. 158-162, 2012.
- KO, D.C.K.; PORTER, J.F.; MACKAY, G. Application of the concentration-dependent surface diffusion model on the multicomponent fixed-bed adsorption systems. **Chemical Engineering Science**. v. 60, p. 5472-5479, 2005.
- KOLLER, W. **Target Sites of Fungicide Action**. CRC Press. Boca Raton, FL, 1992.
- KOURAS, A. et al. Removal of pesticides from surface waters by combined physicochemical processes. Part I: Dodine. **Chemosphere**, v. 30, n. 12, p. 2307–2315, 1995.
- KOUTROS, S. et al. Heterocyclic aromatic amine pesticide use and human cancer risk: results from the U.S. Agricultural Health Study. **International journal of cancer. Journal international du cancer**, v. 124, n. 5, p. 1206–12, 2009.
- KOUTROS, S. et al. Occupational exposure to pesticides and bladder cancer risk. **International journal of epidemiology**, p. dyv195, 2015.
- KUMAR, A.; WANG, L.; DZENIS, Y.A.; JONES, D.D.; HANNA, M.A. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. **Biomass and bioenergy**, v. 32, p. 460–467, 2008.
- KUMAR, R.; MAGO, G.; BALAN, V.; WYMAN, C.E. Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. **Bioresource technology**, v.100, p. 3948–3962, 2009.
- LAI, Y. Z., in *Wood and Cellulosic Chemistry*, Vol. 10. Ed. D. N. S. Hon and N. Shirashi. Marcel Dekker, New York, 1991, p. 455.
- LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.
- LARINI, L. **Toxicologia dos praguicidas**. São Paulo: Manole, 230p.

- LATIJNHOUWERS, M.; DE WIT, P. J. G. M.; GOVERS, F. Oomycetes and fungi: Similar weaponry to attack plants. **Trends in Microbiology**, v. 11, n. 10, p. 462–469, 2003.
- LEBLANC, G. A. Are environmental sentinels signaling. **Environmental Health Perspectives**, v. 103, n. 10, p. 888–890, 1995.
- LEEQ, J.W., KIDDER, M., EVANS, B.R., PAIK, S., BUCHANAN, A.C. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment. **Environmental Science Technology**, v. 44, p. 7970-7974, 2010.
- LERRO, C. C. et al. Use of acetochlor and cancer incidence in the Agricultural Health Study. **International Journal of Cancer**, v. 137, n. 5, p. 1167–1175, 2015.
- LIMA, I.M., BOATENG, A.A., KLASSON, K.T. Pyrolysis of broiler manure: Char and product gas characterization. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 1292-1297, 2009.
- LIMA, I. M.; MARSHALL, W. E. Granular activated carbons from broiler manure: Physical, chemical and adsorptive properties. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 6, p. 699–706, 2005.
- LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007.
- LLADÓ, J.; AO-LUQUE, C.; RUIZ, B.; FUENTE, E.; SOLÉ-SARDANS, M.; DORADO, A.D. Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. **Process safety and environmental protection**, v.95, p. 51-59, 2015.
- LOUREIRO, L. F.; Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-d em Carvão ativado em pó e granular por meio de Análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Espírito Santo-UFES. Vitória, 2012.
- MACHADO, C. R. de A. Avaliação de processo de lodos ativados combinado com carvão ativado em pó no tratamento de efluente de refinaria de petróleo. 2010, 128p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro-RJ.
- MACLENNA, P.A.; DELZELL, E.; SATHIAKUMAR, N.; MYERS, S.L.; CHENG, H.; GRIZZLE, W.; CHEN, V.W.; WU, X.C. Cancer incidence among triazine

- herbicide manufacturing workers. **Journal of occupational and environmental medicine**, v.44, p.1048-1058, 2002.
- MACLENNAN, P. A. et al. Mortality among triazine herbicide manufacturing workers. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A**, v. 66, n. 6, p. 501–517, 2003.
- MAHMOUD, M. E. et al. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 156–167, 2016.
- MAJCHRZYCKI, L. et al. Graphene oxide-multiwalled carbon nanotubes composite as an anode for lithium ion batteries. **Materials Science-Poland**, v. 34, p.481-486,2016.
- MANGUEIRA, E.S.V. Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (Cocos nucifera) Metribuzin. Programa de pós-graduação em engenharia civil e ambiental - centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB – Brasil. Abril de 2014.
- MANSARAY, G.K.; GHALY, A.E. Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis. **Biomass and Bioenergy**, v.17, p.19–31, 1999.
- MANSARAY, K.G.; GHALY, A.E. Thermogravimetric analysis of rice husks in an air atmosphere. **Energy Sources**, v. 20, p. 653-663, 1998.
- 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.
- MARTINEZ, J. M.M. **Generalidades sobre adsorción física de gases y vapores**. In: Adsorción de gases y vapores por carbones. Alicante: Secretariado de publicaciones de La Universidad de Alicante, p. 4-50, 1990.
- MARTÍN-GULLÓN, I., FONT, R. Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. **Water Research**, v. 35, p. 516-520, 2001.
- MARVINSKETCH (version 17.28.0), calculation module developed by ChemAxon, <http://www.chemaxon.com/products/marvin/marvinsketch/>, 2014.
- MASCARENHA, T.K.S.F. ; PESSOA, Y. Aspectos que potencializam a contaminação do trabalhador rural com agrotóxicos: uma revisão integrativa.

- Aspects that potentiate the contamination of rural workers with pesticides: an integrative review. v. 22, n. 2, p. 87–103, 2013.
- MATSUSHITA, S. et al. Effects of in ovo exposure to imazalil and atrazine on sexual differentiation in chick gonads. **Poultry science**, v. 85, n. 9, p. 1641–7, 2006.
- MAZELLIER, P.; LEROY, É.; LEGUBE, B. Photochemical behavior of the fungicide carbendazim in dilute aqueous-solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 153, n. 1–3, p. 221–227, 2002.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International. 6th ed., 2001.
- MCGRATH, M.T. 2004. What are Fungicides. The Plant Health Instructor. DOI: 10.1094/PHI-I-2004-0825-01. 2012 Trans. Piérri Spolti, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. disponível em: <<http://www.apsnet.org/edcenter/intropp/topics/pages/fungicidesport.aspx>>. Acesso em: 15 de agosto de 2016.
- MEENAKSHI et al. A short Review on How pesticides Affect Human Health. **International Journal of Ayurvedic and Herbal Medicine**, v. 2, n. 5, p. 935–946, 2012.
- MEHMET A. OUTURAN, et al. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 507, p. 96-102, 2001.
- MILTNER, R. J. et al. Treatment of seasonal pesticides in surface waters. **Journal American Water Works Association**, v. 81, p. 43-52, 1989.
- MOCTEZUMA, E. et al. Photocatalytic degradation of the herbicide "paraquat". **Chemosphere**, v. 39, n. 3, p. 511–517, 1999.
- MONARCA, S. et al. Studies on mutagenicity and disinfection by-products in river drinking water disinfected with peracetic acid or sodium hypochlorite. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 2, n. 3, p. 199–204, 2002.
- MONDAL, P.; BALOMAJUMDER, C.; MOHANTY, B. A laboratory study for the treatment of arsenic, iron, and manganese bearing ground water using Fe³⁺-impregnated activated carbon: Effects of shaking time, pH and temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1–2, p. 420–426, 2007.
- MYGLOVETS, M., PODDUBNAYA, O.I., SEVASTYANOVA, O., LINDSTRÖM, M.E., GAWDZIK, B., SOBIESIAK, M., TSYBA, M.M., SAPSAY, V.I.,

- KLYMCHUK, D.O., PUZIY, A.M. Preparation of carbon adsorbents from lignosulfonate by phosphoric acid activation for the adsorption of metal ions. *Carbon* v. 80, p. 771-783, 2014.
- NAJM, I. N.; SNOEYINK, V. L.; LYKINS, B. W.; ADAMS, J. Q. Using powdered activated carbon: a critical review. **Journal American Water Works Association**, v. 83, n. 1, p. 65-76, 1991.
- NELDER, J.A., MEAD, R. A simplex method for function minimization. **Computer Journal**, v.7, p. 308-313, 1964.
- NEVES, C. V. Dissertação de mestrado: Avaliação da influência do eletrólito NaCl e surfactante profiber na adsorção do corante reativo azul 5G pelas escamas de peixe. Programa de pós-graduação em engenharia química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo- PR, Brasil, 2016.
- NOH, J.S.; JAMES, A. S. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 130, p.157-164, 1989.
- OLIVEIRA, R. S.; CONSTANTION, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. 22. ed. Omnipax editora. Curitiba, PR, 2011.
- OLIVARES-MARÍN, M., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ. C., MACÍAS-GARCÍA. A., GÓMEZ-SERRANO, V. Thermal behaviour of lignocellulosic material in the presence of phosphoric acid. Influence of the acid content in the initial solution. **Carbon**, v. 44, p. 2347–2350, 2006.
- OLIVEIRA, R.F.; FÉRIS, L.A. Adsorção de cromo hexavalente em coluna de leito fixo. In: 4º Congresso internacional de Tecnologias para o meio ambiente. Bento Gonçalves, RS, 23-25 de abril de 2014.
- OBERLIN, A. Pyrocarbons – Review. **Carbon**, v. 40, p. 7-24, 2002.
- ORMAD, M.P.; MIGUEL, N.; CLAVER, A.; MATESANZ, J.M.; OVELLEIRO, J.L. Pesticides removal in the process of drinking water production. **Chemosphere**, v. 71, p. 97-106, 2008.
- PAES, M. C. D.; TEIXEIRA, F. F.; MARTINS, I. S. Composição química da palha de milho com qualidade para artesanato. **Congresso Nacional de Milho e Sorgo**. Londrina, Brasil. 1-3, 2008.
- PARK, J. H. Photochemical degradation and toxicity reduction of methyl 1-[(butylamino)carbonyl]-1H-benzimidazol-2-ylcarbamate in agricultural

- wastewater: Comparative study of photocatalysis and sonophotocatalysis. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 480–485, 2009.
- PELEKANI, C.; SNOEYINK, V.L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: The importance of pore size distribution. **Carbon**, v. 38, p. 1423-1436, 2000.
- PELIZZETTI, E.; BARBENI, M.; PRAMAURO, E.; SERPONE, N.; BORGARELLO, E.; JAMIESON, M.A.; HIDAKA, H. Sunlight photodegradation of haloaromatic pollutants catalysed by semiconductor particulate materials. **La Chimica e l'Industria**, v.67, n.11, p. 623-625, 1985.
- PEREIRA, E. I. Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante. Lavras: Programa de pós-graduação em agroquímica, 2010. 72 p. (Dissertação, Mestrado em agroquímica).
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed peroxidation of tetrachloroethylene. **Environmental Science & Technology**, v.26, p.944, 1992.
- PIGNATELLO, J. J.; HUANG, L. Q. Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contaminants in 2,4,5-T by photoassisted iron-catalyzed hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 27, p.1731-1736, 1993.
- PIGNATELLO, J. J.; SUN, Y. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. **Water Research**, v. 29, p.1837-1993. 1995.
- PIGNATI, W.; OLIVEIRA, N. P.; SILVA, A. M. C. DA. Vigilância aos agrotóxicos: quantificação do uso e previsão de impactos na saúde-trabalho-ambiente para os municípios brasileiros. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 19, n. 12, p. 4669–4678, 2014.
- PINTER A.; TOROK G.; BORZSONYI M.; SURJAN A.; CALK M.; KELECSENVI Z.; KOCSIS Z. Long-term carcinogenicity bioassay of the herbicide atrazine in F344 rats. **Neoplasma**, v.37, n.5, p. 533- 544, 1990.
- PITUELLO, C.; FRANCIOSO, O.; SIMONETTI, G.; PISI, A.; TORREGGIANI, A.; BERTI, A.; MORARI, F. Characterization of chemical-physical, structural and

- morphological properties of biochars from biowastes produced at different temperatures. **Journal of soil and sediments**, v.15, p. 792-804, 2014.
- PLAKAS, K. V.; KARABELAS, A. J. Removal of pesticides from water by NF and RO membranes - A review. **Desalination**, v. 287, p. 255–265, 2012.
- PLAGIARI, B. G. Remoção de pesticidas em soluções aquosas utilizando os processos de adsorção em carvão ativado e ozonização. Rio de Janeiro: Escola Politécnica e Escola de Química, 2016. (Dissertação, mestrado em engenharia ambiental).
- PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O.I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; CASTRO-MUNIZ, A.; SUAREZ-GARCÍA, F.; TÁSCON, J.M.D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. carbons prepared in air. **Carbon**, v. 41, p. 1181–1191, 2003.
- PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O.I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; SUAREZ-GARCÍA, F. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. **Carbon**, v. 43, p. 2857–2868, 2005.
- PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O.I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; SUAREZ-GARCÍA, F.; TÁSCON, J.M.D. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. **Carbon**, v.45, p. 1941–1950, 2007.
- RADOSEVICH, M. et al. Degradation and mineralization of atrazine by a soil bacterial isolate. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 61, n. 1, p. 297–302, 1995.
- RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70-80, 2010.
- RAJESWARI, R.; KANMANI, S. Comparative study on photocatalytic oxidation and photolytic ozonation for the degradation of pesticide wastewaters. **Desalination and Water Treatment**, v. 19, n. 1–3, p. 301–306, 2010.
- RAJESWARY, S. et al. Protective effect of vitamin E against carbendazim-induced testicular toxicity-histopathological evidences and reduced residue levels in testis and serum. **Archives of Toxicology**, v. 81, n. 11, p. 813–821, 2007.
- RAJESHWARISIVARA. J.; SUBBURAM, V. Activated parthenium carbon as an adsorbent for the removal of dyes and heavy metal ions from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 2, p. 205-206, 2002.
- READMAN, J.W.; ALBANIS, T.A.; BARCELÓ, D.; GALASSE, S.; TRONCZYNSKI, J.; GABRIELIDES, G.P. Fungicide contamination of

- mediterranean estuarine Waters: Results from a MED POL pilot survey. **Marine Pollution Boletim**, v. 34, n.4, p. 259-263, 1997.
- REDLICH, O.; PETERSON, D.L. A useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v.63, p. 1024-1026, 1959.
- REGITANO, J. B.; BONFLEUR, E. J. PESTICIDES RESIDUES IN THE ENVIRONMENT : PROCESSES Propriedade. **II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA**, v. I, p. 77–82, 2011.
- REICHENBERGER, S. et al. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. **Science of the Total Environment**, v. 384, n. 1–3, p. 1–35, 2007.
- REIS, E. M.; REIS, A. C.; FORCELINI, C. A. **Manual de fungicidas: guia para o controle químico de doenças de plantas**. 5. ed. Passo Fundo: Ed. Universidade de Passo Fundo, 2007. 153p.
- RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F.B.; ESPINOZA-QUINONES, F, R.; MÓDENES, A. N.; SILVA, M, G, C.; VIEIRA, M.G.A., BORBA, C.E. Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering aspects**, v.482, p.693-701, 2015.
- RIVAS, F. J.; BELTRÁN, F. J.; GARCIA-ARAYA, J. F.; NAVARRETE, V.; GIMENO, O. Co-oxidation of p-hydroxybenzoic acid and atrazine by the Fenton's like system Fe (III)/H₂O₂. **Journal of Hazardous Materials B**, v.91, p.143-157, 2002.
- RODRIGUES, M. A. T. Avaliação do efeito fisiológico do uso de fungicidas na cultura de soja Piracicaba. São paulo: Escola Superior de Agricultura “ Luiz de Queiroz ”- Universidade de São Paulo, 2009. (Tese, doutorado em ciências).
- RUTHIRAN, M., MUBARAK, N.M., THINES, R.K., ABDULLAH, E.C., SAHU, J.N., JAYAKUMAR, N.S., GANESAN, P. Comparative kinetic study of functionalized carbon nanotubes and magnetic biochar for removal of Cd²⁺ ions from wastewater. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.32, p.446-457, 2015.
- RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, J. Wiley & Sons, New York, 1984.
- RUTHIRAN, M. et al. Comparative kinetic study of functionalized carbon

- nanotubes and magnetic biochar for removal of Cd²⁺ ions from wastewater. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 3, p. 446–457, 2015.
- SALLEH, M.A.M.; MAHMOUD, D.K.; KARIM, W.A.W.A.; IDRIS A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v.280, p.1–13, 2011.
- SARWAR, M. The Dangers of Pesticides Associated with Public Health and Preventing of the Risks. **International journal of Bioinformatics and Biomedical Engineering**, v. 1, n. 2, p. 130–136, 2015.
- SAUSEN, M, G. **Remoção de Ciprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada com resina de troca iônica**. Toledo: Departamento de engenharia química, Universidade estadual do Oeste do Paraná, PR, 2017. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).
- SAVOVA, D. et al. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, n. 2, p. 133–142, 2001.
- SCHEUFELE, F.B.; MÓDENES, A.N.; BORBA, C.E.; RIBEIRO, C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N.C. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p.1328–1341, 2016.
- SCHETTINO JUNIOR, M. Â. Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH Miguel Angelo Schettino Junior Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz. p. 79, 2004.
- SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química. Engenho de dentro: Synergia**. 572 p, 2010.
- SCHNEIDER, R. M.; SUSZEK, M.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Removal of Cr (III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. **Chemical Engineering Science**, v.59, p. 5959-5966, 2004.
- SENE, L. et al. New aspects on atrazine biodegradation. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, n. 2, p. 487–496, 2010.
- SILVA, E. F. DA; RAMOS, Y. S. Processo de trabalho na produção de verduras no Alvinho , em Lagoa Seca / PB : a atividade dos trabalhadores e sua relação com o processo saúde – doença. p. 159–173, 2008.
- SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**, v. 21, n. 1, p. 105–110, 2001.

- SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **Journal of Chemical Physics**, v.16, p. 490, 1948.
- SIPS, R. On the structure of a catalyst surface, II. **Journal of Chemical Physics**, v. 18, p. 1024–1026, 1950.
- SKOPP, J. Derivation of the Freundlich Adsorption Isotherm from Kinetics. **Journal of Chemical Education**, v. 86, p. 1341-1343, 2009.
- SHAMSEDDINI, N. et al. Photocatalytic degradation of atrazine herbicide with Illuminated Fe³⁺-TiO₂Nanoparticles. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 15, n. 1, p. 1–10, 2017.
- SMETHAN, N.; IRWIN, R.; BLACK, K.; ALAN, S. Drinking safety. In: **Chemical Processing Technology International**. London, England, pp. 208-219, 1994.
- SOLOMON, K.R., et al. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, n.1, p. 31–76, 1996.
- SOLUM, M.S.; PUGMIRE, R.J.; JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. **Carbon**, v. 33, p.1247–1254, 1995.
- SPADOTTO, C. A. Avaliação de riscos ambientais de agrotóxicos em condições brasileiras. **Documentos - Embrapa Meio Ambiente**, v. 58, n. Dezembro, p. 1–22, 2006.
- STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1–2, p. 79–85, 2005.
- STEVENS, J. T. a Risk Characterization for Atrazine: Oncogenicity Profile. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 56, n. 2, p. 69–109, 1999.
- STRUJAK, D.; VIDAL, C. M. do S. Poluição das águas – revisão de literatura. *Revista eletrônica Lato Sensu, Manaus*, v. 2, n. 1, p. 11-26, 2007.
- SUN, G.; XINGJING, X. Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal Textile Wastewater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 3, p.808-812, 1997.
- SUN, Y.; WEBLEY, P.A. Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 883-892, 2010.

- SUN, Y.; ZHANG, J.P.; YANG, G.; LI, Z.H. An improved process for preparing activated carbon with large specific area from corncob. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 21, p. 169-174, 2007.
- SUN, K.; KEILUWEIT, M.; KLEBER, M.; PAN, Z.; XING, B. Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure. **Bioresource. Technology**, v. 102, p. 9897-9903, 2011.
- SUN, K.; GAO, B.; ZHANG, Z.Y.; ZHANG, G.X.; ZHAO, Y.; XING, B.S. Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fractions in soil and sediment. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 3520-3526, 2010b.
- SYCH, N. V.; TROFYMENKO, S.I.; PODDUBNAYA, O.I.; TSYBA, M.M.; SAPSAY, V.I.; KLYMCHUK, D.O.; PUZIY, A.M. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. **Applied Surface Science**, v.261, p. 75–82, 2012.
- TAXVIG, C. et al. Endocrine-disrupting activities In Vivo of the fungicides tebuconazole and epoxiconazole. **Toxicological Sciences**, v. 100, n. 2, p. 464–473, 2007.
- TEIXEIRA, E. M.; CÔRREA, A.C.; MANZOLI, A.; LEITE, F.L.; OLIVEIRA, C.R.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, p. 595-606, 2010.
- THOMAS, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of American Chemical Society**, v. 66, p. 1664-1666, 1944.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.O.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. (IUPAC Technical Report). **Pure applied chemical**, 2015.
- TOMLIN, C. The Pesticide Manual. Surrey. British Crop Protection Council. 1994.
- TOTH, J. Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 163, p. 299–302, 1995.
- TRAEGLER, U.K.; SUIDAN, M.T. Parameter Evaluation for Carbon Adsorption. **Journal of Environmental Engineering Division**, v. 15, p. 109-128, 1989.
- TRUGILHO, P.F.; SILVA, D. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de Jatobá (*Himenea courbaril L.*). **Scientia Agraria**, v. 2, n. 27, 2004.

- TSAI, W.T.; LEE, M.K.; CHANG, Y.M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of analytical and Applied Pyrolysis**, n. 76, p. 230-237, 2006.
- VAN MAELE-FABRY, G. et al. Childhood leukaemia and parental occupational exposure to pesticides: a systematic review and meta-analysis. **Cancer causes & control : CCC**, v. 21, n. 6, p. 787–809, 2010.
- VAZZOLER, H. **Estudo da adsorção do pesticida atrazina de diferentes qualidades de águas utilizando como adsorvente o carvão ativado**. 2005. 205 f. Dissertação (Mestrado) - Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 2005.
- VEIGA, M. M. et al. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 22, n. 11, p. 2391–2399, 2006.
- VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; COLEN, A. G. N.; Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, n. 24, p. 105-212, 2014.
- VIEIRA, E. M. et al. Estudo da Adsorção/Dessorção do Ácido 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4-D) em Solo na ausência e presença de matéria orgânica. v. 22, n. 3, p. 305–308, 1999.
- VINGGAARD, A. M. et al. Antiandrogenic effects in short-term in vivo studies of the fungicide fenarimol. **Toxicology**, v. 207, n. 1, p. 21–34, 2005.
- WARING, C. P.; MOORE, A. The effect of atrazine on Atlantic salmon (*Salmo salar*) smolts in fresh water and after sea water transfer. **Aquatic Toxicology**, v. 66, n. 1, p. 93–104, 2004.
- WANG, F. et al. Sorption of polychlorinated biphenyls onto biochars derived from corn straw and the effect of propranolol. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 458–465, 2016.
- WANG, X.L.; SATO, T.; XING, B.S. Competitive sorption of pyrene on wood chars. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 3267-3272, 2006.
- WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated carbon adsorption: The state of the art. **Studies in Environmental Science**, v. 29, p. 455-492, 1986.
- WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E.; RORRER, G. L. Fundamentals of momentum, heat and mass transfer. 5 Ed., New York. John Wiley & Sons, 1984. 711 p.

- WETZEL, L. T. et al. Chronic effects of atrazine on estrus and mammary tumor formation in female Sprague-Dawley and Fischer 344 rats. **Journal of Toxicology and Environmental Health**, v. 43, n. 2, p. 169–182, 1994.
- WICKERHAM, E. L. et al. Reduced birth weight in relation to pesticide mixtures detected in cord blood of full-term infants. **Environment International**, v. 47, p. 80–85, 2012.
- WORTHING, C.R.; HANCE, R.J. The pesticide manual. Surrey, Br. Crop Protection Council, UK. 350p, 1991.
- XIA, D.; TAN, F.; ZHANG, C.; JIANG, X.; CHEN, Z.; LI, H.; ZHENG, Y.; LI, Q.; WANG, Y. ZnCl₂-activated biochar from biogas residue facilitates aqueous as (III) removal. **Applied Surface Science**, v. 377, p. 361-369, 2016.
- XING, B.S.; PIGNATELLO, J.J.; GIGLIOTTI, B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 2432-2440, 1996.
- XIAO, Z.; WANG, M.; LU, J. R. Degradation of fungicide carbendazim in aqueous solution by sonolytic ozonation. **International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering**, RSETE 2011 - Proceedings, 2011.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN. H.; LEE, D.H.; ZHENG, C.G. Characteristics of hemicellulose, cellulose, and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.
- YANG, QI.; WANG, X.; LUO, W.; SUN, J.; XU, Q.; CHEN, F.; ZHAO, J.; WANG, S.; YAO, F.; WANG, D.; LI, X.; ZENG, G. Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 537-544, 2018
- YAHIAOUI, O. et al. Evaluating removal of metribuzin pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation. **Desalination**, v. 270, n. 1–3, p. 84–89, 2011.
- YOUNES, M.; GALAL-GORCHEV, H. Pesticides in drinking water—A case study. **Food and Chemical Toxicology**, v. 38, p. S87–S90, 2000.
- ZAGANAS, I. et al. Linking pesticide exposure and dementia: What is the evidence? **Toxicology**, v. 307, p. 3–11, 2013.
- ZHAO, X.; OUYANG, W.; HAO, F.; LIN, C.; WANG, F.; HAN, S.; GENG, X. Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment

and sorption behaviour of atrazine. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 338-344, 2013.

ZHU, L.; LEI, H.; WANG, L.; YADAVALLI, G.; ZHANG, X.; WEI, Y.; LIU, Y.; YAN, D.; CHEN, S.; AHRING, B. Biochar of corn stover: Microwave-assisted pyrolysis condition induced changes in surface functional groups and characteristics. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 115, p. 149-156, 2015.