

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA RURAL**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental**

**SORÇÃO DO PESTICIDA ATRAZINA EM BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS  
EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE PIRÓLISE**

**BRUNO RICARDO TRINDADE SANTOS**

**Orientador:** Prof. Dr. Silvio Cesar Sampaio

**Coorientador:** Prof. Dr. Marcus Metri Correa

Recife, PE  
Janeiro, 2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**

**DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA RURAL**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental**

**BRUNO RICARDO TRINDADE SANTOS**

**SORÇÃO DO PESTICIDA ATRAZINA EM BIOCARVÕES  
PRODUZIDOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE PIRÓLISE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, Área de Concentração em Tecnologia e Gestão do Meio Ambiente.

**Orientador:** Prof. Dr. Silvio Cesar Sampaio

**Co-orientador:** Prof. Dr. Marcus Metri Correa

Recife, PE

Janeiro, 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE  
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

P475q Santos, Bruno Ricardo Trindade

Sorção do pesticida atrazina em biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise / Bruno Ricardo Trindade Santos. – Recife, 2018.

32 f.: il.

Orientador(a): Silvio Cesar Sampaio.

Coorientador(a): Marcus Metri Corrêa.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Recife, BR-PE, 2018.

Inclui referências.

1. Pesticidas - Aspectos ambientais 2. Biorremediação 3. Carvão vegetal 4. Engenharia térmica I. Sampaio, Silvio Cesar, orient. II. Corrêa, Marcus Metri, coorient. III. Título

CDD 628

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA RURAL**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental**

**SORÇÃO DO PESTICIDA ATRAZINA EM BIOCÁRVÕES  
PRODUZIDOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE PIROLÍSE**

*Bruno Ricardo Trindade Santos*

APROVADO EM: 31 DE JANEIRO DE 2018

---

**Prof. Dr. André Maciel Netto**  
**Examinador Interno**

---

**Prof. Dr. Ralpo Rinaldo dos Reis**  
**Examinador Externo**

---

**Prof. Dr. Silvio Cesar Sampaio**  
**Orientador**

---

**Prof. Dr. Marcus Metri Corrêa**  
**Coorientador**

---

**Prof. Dr. Jose Ramon Barros Cantalice**  
**Coordenador**

*Aos meus pais Paulo Ricardo e Maria Amélia, por todo amor e ensinamentos, e por terem me dado as condições necessárias para alcançar meus objetivos.*

*Dedico*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por sempre interceder em minha vida, por me dar saúde e possibilitar a conclusão dessa etapa.

Agradeço a minha mãe, Maria Amélia Trindade Silva, por nunca ter deixado de investir em minha educação, por sempre ter me apoiado nos momentos difíceis e por suas orações que me fortaleceram.

Ao meu pai, Paulo Ricardo de Lima Santos, pelos conselhos valiosos, orações e suporte sempre que me encontrava em dificuldades.

A minha irmã, Bárbara Regina, por ser uma exemplo para mim como pessoa, como acadêmica. Por ser carinhosa, atenciosa, amorosa e por me mostrar o quanto Jesus Cristo é maravilhoso.

A minha filha, Maria Clara, por ter me mostrado o literal sentido do amor. Por colocar sempre um sorriso no meu rosto até quando eu estava esgotado. Por ser a filha maravilhosa que todo pai gostaria de ter.

A minha namorada, Maryana Trindade, que sempre me apoiou e dedica tanto amor a nossa relação. Por ter suportado junto comigo vários momentos difíceis e me colocado para cima.

Aos meus amigos, Ricardo Vale e Albedson Palácio, por se tornarem irmãos para mim trazendo muito carinho e apoio desde o primeiro dia de mestrado, vivenciando comigo vários momentos importantes e criando laços que ultrapassaram as barreiras acadêmicas. Por tornarem essa jornada mais prazerosa e construtiva.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Silvio Cesar Sampaio, que me oportunizou uma experiência enriquecedora, por ter aberto as portas da Unioeste de forma tão acolhedora e por ter contribuído para meu crescimento acadêmico.

Ao meu co-orientador Prof. Marcus Metri Correa, que sempre me guiou desde a época da graduação quando eu ainda era seu monitor. Por ser meu mestre, amigo e ter um coração imensurável. Por me apoiar, incentivar e tornar possível a realização dessa etapa em minha vida.

A minha colega e mentora, Mariana Sbizzaro, que me conduziu durante toda parte experiencial na qual sem ela nada disso seria possível. Por me inspirar a ser um acadêmico melhor e por sua disposição para ajudar em tempo integral de forma tão gentil.

Aos Prof. Dr. André Maciel Netto e Prof. Dr. Ralpho Rinaldo dos Reis, pelos valiosos conselhos e contribuições acadêmicas que ajudaram a lapidar esse estudo.

Ao Departamento de Tecnologia Rural, por disponibilizar a infra estrutura e e seus colaboradores por tonarem mais o ambiente mais agradável e acolhedor.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e a Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), pela oportunidade de concluir o curso.

Ao grupo de pesquisa de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental e a Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), por me acolherem e disponibilizarem toda infraestrutura para realização da pesquisa.

A FACEPE pela concessão de bolsa de estudo que possibilitou custear os gastos da dissertação.

A todos, muito obrigado!

# SORÇÃO DO PESTICIDA ATRAZINA EM BIOCARVÕES PRODUZIDOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE PIRÓLISE

## RESUMO

Na agricultura a produtividade está relacionada diretamente ao uso de pesticidas e o setor agrícola é o principal responsável pelo crescimento do PIB brasileiro atualmente. A atrazina é o segundo pesticida mais utilizado no país e pode causar impactos na saúde humana, na flora e na fauna dos ecossistemas afetados. O presente estudo avaliou a capacidade de biocarvões produzidos em diferentes temperaturas de pirólise, em adsorver o herbicida atrazina. Para isso, biocarvões provenientes de casca de arroz foram produzidos em duas temperaturas de pirólise (400°C e 700°C), foram nomeados de BC400 e BC700, caracterizados por suas propriedades físico-químicas e o comportamento de sorção da atrazina foi investigado. O estudo cinético sugeriu que a sorção pode ser bem descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e o tempo de equilíbrio encontrado foi de 10 dias. Foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (VEM) que caracterizou morfologicamente a superfície dos biocarvões, assim como a área superficial específica ( $ASE_{BET}$ ). Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich foram utilizados para descrever o processo de adsorção da atrazina. O presente estudo apontou que a capacidade de adsorção no BC700 foi maior que o BC400, esse resultado está relacionado às características físicas e químicas dos biocarvões. Sendo assim, os biocarvões de casca de arroz possuem um grande potencial para implicações ambientais e podem ser utilizados como mitigador dos danos causados pela atrazina na agricultura.

**Palavras-chave:** isoterma de Langmuir, isoterma de Freundlich, modelo cinético, microscopia eletrônica de varredura.

## **SORTION OF ATRAZINE PESTICIDE IN BIOCHARS PRODUCED AT DIFFERENT PYROLYSIS TEMPERATURES**

### **ABSTRACT**

In agriculture, productivity is related to the use of pesticides and in the agricultural sector, is the main responsible for the growth of the current Brazilian PIB. Atrazine is the second most commonly used pesticide in the country and can have an impact on human health, flora and fauna of affected ecosystems. The present study evaluated the ability of biofuels produced at different pyrolysis temperatures to adsorb the herbicide atrazine. For this, the biocarbons come from rice hulls produced at two pyrolysis temperatures (400°C and 700°C), were named BC400 and BC700, characterized by their physicochemical goodness and atrazine sorption behavior to be investigated. The kinetic study suggested that the sorption can be well described by the kinetic model of pseudo-second order, and the equilibrium time found was 10 days. A Scanning Electron Microscopy (SEM) was performed that morphologically characterized the surface of the biochars as a specific surface area ( $ASE_{BET}$ ). The Langmuir and Freundlich isotherm models are used to describe the atrazine adsorption process. The present study pointed out that the non BC700 adsorption capacity was higher than the BC400, this result is related to the physical and chemical characteristics of the biochars. Thus, rice bark biochars have great potential for environmental implications and can be used to alleviate the damage caused by atrazine in agriculture.

**Keywords:** Freundlich isotherm, kinetic model, Langmuir isotherm, scanning electron microscopy.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
2 MATERIAL E MÉTODOS .....	3
2.1 Materiais .....	3
2.1.1 Produção e caracterização do biocarvão .....	3
2.2 Ensaio de adsorção.....	4
2.2.1 Estudo cinético .....	4
2.2.2 Isotermas de adsorção .....	5
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	7
3.1 Caracterização dos biocarvões .....	7
3.1.1 Propriedades físico-químicas .....	7
3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	8
3.2 Testes preliminares .....	9
3.3 Estudo de equilíbrio cinético .....	10
3.3.1 Efeito da concentração inicial de atrazina e tempo de equilíbrio cinético .....	10
3.3.2 Modelos cinéticos .....	11
3.3.3 Isotermas de adsorção .....	12
4 CONCLUSÃO .....	16
REFERÊNCIAS .....	16

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Imagens de microscopia eletrônica de varredura A) BC400, B) BC700, C) imagem ampliada BC400 e D) imagem ampliada BC700.....	9
Figura 2 Tempo de equilíbrio para adsorção de atrazina nos dois biocarvões, nas concentrações iniciais de 2 mg L <sup>-1</sup> , de atrazina.....	11
Figura 3 Representação da não-linearização vs a linearização dos modelos de Freundlich e Langmuir.....	13
Figura 4 Isotermas de adsorção da atrazina para os dois biocarvões (BC400 e BC700), com concentrações iniciais de atrazina de 2 mg L <sup>-1</sup> , 4 mg L <sup>-1</sup> , 6 mg L <sup>-1</sup> , 8 mg L <sup>-1</sup> e 10 mg L <sup>-1</sup> .....	14

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades físico-químicas dos biocarvões .....	8
Tabela 2 Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem .....	12
Tabela 3 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção da atrazina nos biocarvões BC400 e BC700.....	15

## 1 INTRODUÇÃO

O arroz é um dos cereais que possui grande relevância na comunidade alimentícia que movimenta a economia agrícola e possui grande contribuição para a segurança alimentar (LOBELL, SCHLENKER e COSTA-ROBERTS, 2011) Ele é responsável por cerca de 33% da produção mundial de cereais e alimenta aproximadamente 3,5 bilhões de pessoas, tornando-se uma dos principais alimentos básicos do mundo (NADALETI, 2019). É cultivado em todos os continentes do planeta, com destaque para Ásia onde a produção mundial chega a ordem de 90% (DARMAWAN *et al.*, 2018). A China contribui com 36,9% da produção mundial de arroz que corresponde a uma safra anual de 193 milhões de toneladas (LIU *et al.*, 2019).

O Brasil se destaca por ser o maior produtor de arroz fora da Ásia, contribuindo com 1,6% da produção mundial. Segundo dados do CONAB (2018) na safra de 2017/18 foram produzidos 11,76 milhões de toneladas de arroz, sendo 1,2 milhões provenientes do cultivo de sequeiro e 10,5 oriundas de áreas de plantio irrigado.

As etapas de beneficiamento do arroz podem variar de acordo com o tipo de produto obtido ao final do processamento (arroz branco ou polido, parboilizado e integral). De modo geral, o beneficiamento segue as seguintes etapas: recebimento, secagem, descascamento, brunição, separação e armazenamento. No processamento do arroz integral o brunimento é feito de forma amenizada, sendo assim o arroz continua com um valor nutritivo agregado, uma vez que esse processo realizará apenas a retirada das camadas mais externas. Já o beneficiamento do arroz parboilizado possui adição de algumas etapas, são elas: encharcamento, gelatinização e secagem secundária. No descascamento e brunição ocorre a produção dos resíduos, casca de arroz e farelo, respectivamente. Esses resíduos tem grande aproveitamento energético, porém produzem impactos ambientais significativos (VIEIRA, 2018).

A casca de arroz corresponde de 20 a 22% da massa do arroz (EMBRAPA, 2010; WALTER e ROSSATO, 2010; RIGON, 2015; NADALETI, 2019; RICE KNOWLEDGE BANK, 2019), sendo considerado o maior subproduto gerado no beneficiamento do grão (FERNANDES *et al.*, 2015). Como alternativa ambiental a casca de arroz gerada no beneficiamento requer uma destinação, podendo ser empregada de diversas formas. Estudos demonstram que ela pode ser utilizada como biomassa para produção de energia térmica e elétrica (RIGON, 2015; DARMAWAN *et al.*, 2018; NADALETI, 2019), como substituta parcial do cimento no processo de produção do concreto (LUDWIG, 2014; RIGON, 2015), na

produção de briquetes in natura e torreficados (EMBRAPA, 2010), como biofertilizante (CHEN, 2019) e como adsorvente de herbicida na forma de biocarvão (SBIZZARO, 2016).

O biocarvão é um material rico em carbono produzido de forma sustentável através da pirólise em temperaturas baixas (GUO *et al.*, 2014) de matéria orgânica, geralmente resíduos. Os resíduos agrícolas são bastante utilizados para a produção de biocarvão, inclusive a casca de arroz. O biocarvão é uma das alternativas mais favoráveis ao meio ambiente devido a sua grande diversidade de matéria prima (LIU *et al.*, 2018) sendo utilizado para remoção de contaminantes orgânicos, e inclusive, é um dos mecanismos mais significativos para sequestrar a atrazina do solo (LI *et al.*, 2018). Ele possui propriedades que o tornam uma alternativa promissora no auxílio a amenizar passivos ambientais. Quando aplicado ao solo serve como sequestrador de carbono e melhora as propriedades microbiológicas, físicas e químicas do mesmo. Quando usado na adsorção de contaminantes os biocarvões provenientes de resíduos agrícolas possuem um grande potencial (LIU *et al.*, 2018; SANGON *et al.*, 2018) devido a diversidade de grupos funcionais, significativa área superficial específica, grande quantidade de carbono, estrutura aromática porosa, capacidade de retenção de água e boa estabilidade química (GUO *et al.*, 2014; YUAN *et al.*, 2015).

Os pesticidas têm grande importância em seu uso devido ao combate as pragas agrícolas que inviabilizam o desenvolvimento e a colheita de inúmeras culturas. Desde o final do século passado o consumo mundial de pesticidas aumentou exorbitantemente (BOCCOLINI *et al.*, 2013), e no Brasil, em 2016, o faturamento dos defensivos agrícolas foi de 32,3 bilhões de reais (ABIQUIM, 2017). Junto com a necessidade do uso dos pesticidas vêm os impactos que causam sérios riscos a saúde do ser humano e ao meio ambiente. Dentre os pesticidas utilizados, destacam-se os herbicidas, que são utilizados no controle de ervas daninhas (WANG *et al.*, 2016) e possuem notoriedade por ser mundialmente o tipo de pesticida mais comercializado.

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um herbicida do tipo triazina de pré e pós-emergência utilizado no combate a ervas daninhas nas plantações de cana-de-açúcar, sorgo e milho (YUE *et al.*, 2016, TONELLI FERNANDES *et al.*, 2018). A atrazina possui mobilidade moderada, degradação lenta e persistência elevada. Dessa forma, para fins de controle ambiental, ela é considerada bioassistente. Esses fatores favorecem o acúmulo em concentrações nocivas no solo com potencial para atingir as águas superficiais e subterrâneas (PROSEN, 2012). Mesmo tendo seu uso proibido em diversos países, a atrazina é muito aplicada no Brasil (TONELLI FERNANDES *et al.*, 2018), sendo o segundo herbicida mais utilizado no país devido a sua eficiência.

Estudos vêm sendo conduzidos na busca de alternativas para minimizar e mitigar os impactos ambientais causados pelo uso da atrazina. Ali *et al.* (2018) avaliaram os efeitos do biocarvão na comunidade microbiana e na redução de pesticidas no solo utilizando lodo de esgoto, casca de amendoim, palha de arroz e palha de soja como matéria prima para produção dos biocarvões. Em outro estudo foram comparados biocarvões provenientes de seis resíduos agrícolas para remoção de atrazina da água (LIU *et al.*, 2015). Sbizzaro (2016) avaliou a capacidade do biocarvão de colmo de bambu em três temperaturas de pirólise para remoção da atrazina do meio ambiente e concluiu que a temperatura de pirólise influencia a capacidade de adsorção. Yue *et al.* (2016) pesquisaram as características de sorção da atrazina em três solos agrícolas para avaliar o risco ambiental e a resiliência dos solos contaminados. Já Ren *et al.* (2018) investigaram os efeitos da dessorção da atrazina em biocarvões produzidos a partir da raiz de trigo.

Diante do exposto, o presente estudo tem como objetivo avaliar a capacidade de adsorção do herbicida atrazina entre dois biocarvões com diferentes temperaturas de pirólise, sendo os mesmos provenientes da casca de arroz.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais**

A atrazina (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub>), com pureza 99%, foi adquirida junto à Sigma-Aldrich Corporation e a solução estoque preparada em metanol na concentração de 500 mg L<sup>-1</sup>.

A Embrapa Floresta localizada no município de Colombo-PR concedeu os biocarvões provenientes de casca de arroz utilizados neste estudo.

#### **2.1.1 Produção e caracterização do biocarvão**

De acordo com protocolo proposto por Maia *et al.* (2013), para a produção do biocarvão, as cascas de arroz foram secas em estufa a 110 °C pelo período de 24 horas. A pirólise foi realizada em forno mulfa, sob baixa concentração de oxigênio, à temperaturas de 400 °C e 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, durante o período de 1 h.

Foram produzidas duas amostras a partir da casca de arroz, nomeadas de BC400 e BC700. Em seguida foi realizada análise elementar (C%, O% e O/C).

As amostras foram moídas e peneiradas à 0,075 mm para realização dos ensaios de adsorção e demais caracterizações.

Foi feita a caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura nos dois biocarvões, e eles foram avaliados de acordo com sua área superficial, diâmetro de poro, volume total de poro e volume de microporos pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Para aplicação do método Brunauer-Emmett-Teller (BET), as amostras foram submetidas à um pré tratamento em temperatura de 150°C por 3 h sob vácuo, sendo a medição efetuada por sorção de gás nitrogênio.

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

## **2.2 Ensaios de adsorção**

### **2.2.1 Estudo cinético**

Para realização do teste cinético definiu-se a melhor relação entre a massa dos biocarvões e a solução da atrazina. Para isso foi necessária a realização previamente de testes preliminares com o propósito de determinar as condições favoráveis para ocorrência da adsorção.

Fazendo uso de três repetições, realizou-se os ensaios cinéticos de adsorção em batelada. Preliminarmente preparou-se uma solução estoque (500 mg L<sup>-1</sup>) de atrazina em metanol. Em cada ensaio, 10 mg de biocarvão foram colocados em tubos de ensaio de vidro com tampa de rosca de 50 ml, e adicionados uma alíquota de 10 mL da solução de atrazina. A mistura foi agitada à 180 rpm, com temperatura controlada de 22 ± 0,5 °C. Os frascos de amostra foram retirados do agitador em horas predefinidas (2, 4, 6, 8, 12, 24, 48, 96, 144, 192, 240, 288, 336, 384h) centrifugados à 3500 rpm, durante 1 h, e a mistura de cada frasco, foi imediatamente filtrada por filtro de membrana de 0,45 µm, ligado a uma seringa.

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

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

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

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

A cinética de sorção foi representada matematicamente usando o modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 2) e pseudo-segunda ordem (Equação 3) (YANEVA e KOUMANOVA, 2006):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

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

Após integração e aplicando-se os limites  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , as formas integradas para o modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 4) e pseudo-segunda ordem (Equação 5) tornam-se:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

A validade dos modelos foi interpretada pela linearidade dos gráficos  $\log(q_e - q_t)$  vs  $t$  e  $\frac{t}{q_t}$  vs  $t$  respectivamente ao modelo de pseudo-primeira ordem e ao de pseudo-segunda ordem.

### 2.2.2 Isotermas de adsorção

Os dois adsorventes, BC400 e BC700, foram estudados no ensaios de adsorção realizados em batelada. As isotermas de adsorção para cada adsorvente foram determinadas em cinco concentrações diferentes ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $4 \text{ mg L}^{-1}$  e  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ), com três repetições em cada ponto de concentração.

Uma alíquota de 10 mg de cada adsorvente foi pesada em tubo de ensaio de vidro com tampa de rosca de 50 mL, seguido por 10 mL da solução de atrazina. Como determinado no equilíbrio cinético, a mistura foi agitada durante 10 dias, à 180 rpm, em temperatura controlada de  $22 \pm 0,5$  °C, posteriormente centrifugadas à 3500 rpm, durante 1h. O sobrenadante foi filtrado em filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , ligado à uma seringa e em seguida levado a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para análise.

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

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

Para avaliar o modelo de isoterma de Langmuir, utilizou-se a Equação 6.

$$Q_{ad} = \frac{K_L \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (6)$$

A linearização da Equação 4 pode ser descrita como Equação 7.

$$\frac{C_{eq}}{Q_{ad}} = \frac{1}{K_L \cdot q_{m\acute{a}x}} + \frac{C_{eq}}{q_{m\acute{a}x}} \quad (7)$$

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

Para o modelo de isoterma de Langmuir calculou-se a constante adimensional parâmetro de equilíbrio, definida pela Equação 8.

$$r = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (8)$$

Em que,  $K_L$ : representa a constante de adsorção de Langmuir;  $C_0$ : é a maior concentração inicial do adsorvato (mg L<sup>-1</sup>).

Para avaliar o modelo de isoterma de Freundlich, utilizou-se a Equação 9.

$$Q_{ad} = K_f \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

A linearização da Equação 7 pode ser descrita como Equação 10.

$$\ln Q_{ad} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (10)$$

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

A validade dos modelos foi interpretada pela linearidade dos gráficos  $\frac{C_{eq}}{Q_{ad}}$  vs  $C_{eq}$  (Langmuir) e  $\ln Q_{ad}$  vs  $\ln C_{eq}$  (Freundlich) e pela não-linearidade do gráfico  $Q_{ad}$  vs  $C_{eq}$ .

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização dos biocarvões

##### 3.1.1 Propriedades físico-químicas

Observando os parâmetros físicos dos biocarvões (Tab.1) percebe-se que o BC700 apresenta uma área superficial específica 23 vezes maior do que a do BC400, mostrando uma diferença significativa nas áreas disponíveis para adsorção dos dois biocarvões. O aumento observado na área da superfície provavelmente está relacionado a decomposição do teor orgânico dentro da estrutura de carbono ocasionada pelo aumento da temperatura de pirólise (MENDONÇA *et al.*, 2017) sendo corroborado com a diminuição da taxa de carbono, mesmo assim as duas amostras de biocarvão eram ricas em carbono (66,53 e 53,17%). Gaskin *et al.* (2008) observaram que a elevada temperatura de pirólise reduzia a concentração de C orgânico.

Tab. 1. Propriedades físico-químicas dos biocarvões

	Biocarvões	
	BC400	BC700
$ASE_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	4,167	98,43
$D_P$ (Å)	50,42	26,36
$V_P$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	0,005	0,06
$V_M$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	0,002	0,06
C (%)	66,53	53,17
O (%)	25,98	28,66
O/C	0,39	0,54

$ASE_{BET}$ : representa área superficial específica, determinada por  $N_2$ , sorção usando método BET.

$D_P$ : representa diâmetro médio dos poros.

$V_P$ : representa volume total de poros determinado em  $P/P_0$  0,99.

$V_M$ : representa volume dos microporos.

Os poros de um adsorvente podem ser divididos em três classes de tamanho, baseado no diâmetro, as classes são: macroporos ( $> 500$  Å), mesoporos ( $20$  Å  $<$  diâmetro  $< 500$  Å, e microporos ( $< 20$  Å) (IUPAC, 1985). De acordo com esta classificação, a maioria dos poros dos biocarvões analisados encontravam-se na classe dos mesoporos. Para o BC400 o volume total de poros e o de microporos foram, respectivamente,  $0,005$  e  $0,002$   $cm^3 g^{-1}$ . No BC700 os volume total de poros e de microporos foi de  $0,06$   $cm^3 g^{-1}$ . Pesquisas recentes indicam que a utilização do método de adsorção por  $N_2$ , o modelo BET e o método Barrett-Joyner-Halenda podem ser imprecisos ao determinar a área de superfície e a largura de um adsorvente (VILLARROEL-ROCHA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014). Segundo Liu *et al.*, 2015, Esses modelos podem subestimar o volume do poro, principalmente o volume do microporo.

### 3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No conjunto de micrografias (Fig. 1), é possível verificar as características morfológicas do biocarvão produzidos em duas temperaturas de pirólise. Foi possível verificar que o biocarvão apresentou alta heterogeneidade em sua morfologia, com partículas de tamanhos e formatos irregulares, com maior incidência de mesoporos (Tab. 1).

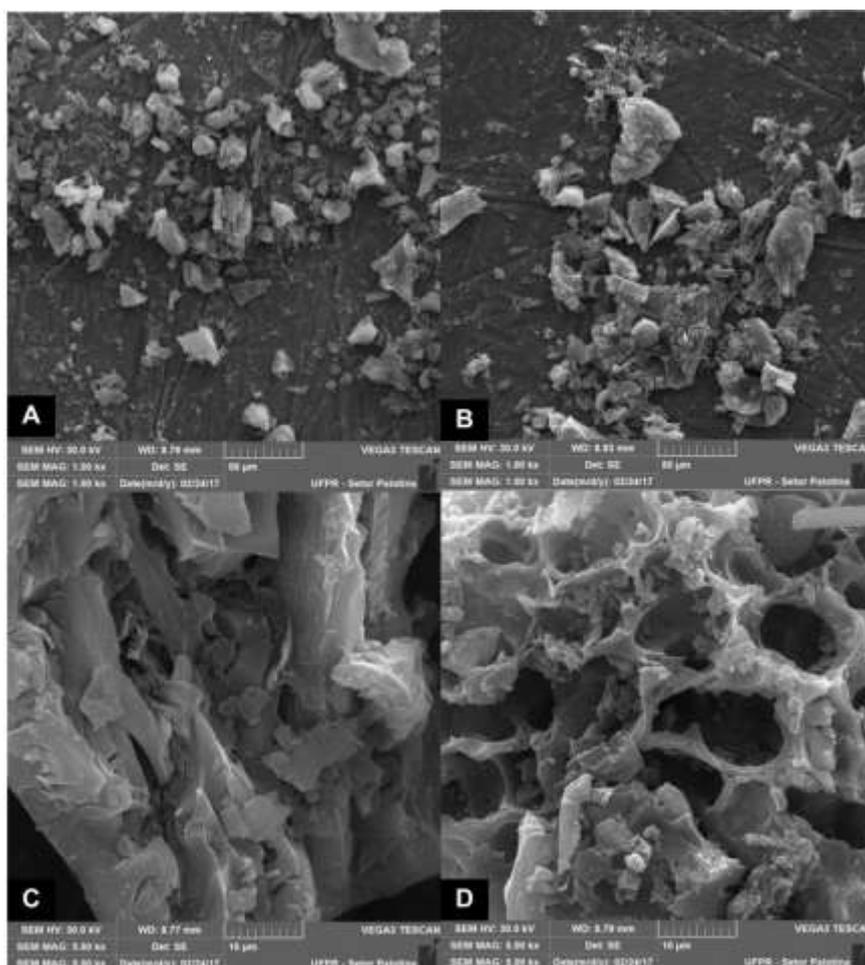


Fig. 1. Imagens de microscopia eletrônica de varredura A) BC400, B) BC700, C) imagem ampliada BC400 e D) imagem ampliada BC700.

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura percebe-se que os biocarvões apresentam superfícies irregulares e possuem estruturas divergentes. No biocarvão BC400 sua estrutura não é bem definida e os poros são desigualmente distribuídos. O BC700 apresenta uma formação geométrica do tipo colmeia remetendo a uma melhor definição estrutural quando comparada com o BC400. Tal fato se deve a permanência de matéria orgânica em biocarvões quando no processo de produção são submetidas a baixas temperaturas de pirólise (REHRAHA *et al.*, 2016). As micrografias foram aproximadas à 1 Kx, e suas ampliações à 5 Kx.

### 3.2. Testes Preliminares

Os testes preliminares avaliaram a melhor relação entre as massas (10 e 20 mg) dos biocarvões e as soluções do herbicida atrazina, definindo as condições favoráveis para ocorrência da adsorção, para tanto, verificou-se concentrações de 1,0 mg L<sup>-1</sup> e 2,0 mg L<sup>-1</sup>. Estudos anteriores mostraram que não houve detecção da atrazina pelo Cromatógrafo

Shimadzu® Prominence, nas concentrações  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja, as moléculas de atrazina foram adsorvidas quase que totalmente nos biocarvões, ficando abaixo do limite detectável, para tais concentrações (SBIZZARO, 2016). Logo, optou-se pela utilização de concentrações  $\geq 1 \text{ mg L}^{-1}$ , tanto para o estudo cinético, quanto para avaliação das isotermas.

### **3.3. Estudos cinéticos**

#### **3.3.1. Efeito da concentração inicial de atrazina**

Durante o teste cinético, a atrazina foi adsorvida rapidamente após passar 24h e esse fator pode estar relacionado à adsorção superficial externa que ocorre e às propriedades da superfície do biocarvão (LIU *et al.*, 2015). No processo de adsorção o tempo de contato entre o adsorvato (atrazina) e os adsorventes (biocarvões) tem grande significância (SBIZZARO, 2016). Um estudo de cinética de adsorção realizado recentemente (MANDAL, SINGH e PURAKAYASTHA, 2017) indicou que a sorção de atrazina aumentou com o passar do tempo de contato, porém a taxa de adsorção variou. Passadas 24h, os biocarvões BC400 e BC700 haviam removido 43,78% e 48,52% de atrazina adsorvida, respectivamente. Esses percentuais representam 11,05% e 36,07% de atrazina adsorvida do total do herbicida disponível nas amostras com os biocarvões pirolisados nas respectivas temperaturas de  $400^{\circ}\text{C}$  e  $700^{\circ}\text{C}$ . Em geral, existem três fases em um processo de sorção, sendo a primeira etapa de adsorção instantânea, na etapa seguinte um processo de adsorção lenta, e por fim o estágio de equilíbrio (LIU *et al.*, 2015). Com o passar do tempo houve uma diminuição na capacidade de adsorção que pode ser indicada pela saturação dos sítios de adsorção além do que estavam disponíveis nos biocarvões (BORDOLOI *et al.*, 2017), ocorrendo a saturação gradativa principalmente nos microporos e mesoporos pelas moléculas de atrazina (PATEL *et al.*, 2015).

Zheng *et al.* (2010) observaram que houve uma rápida adsorção da atrazina no início do experimento e então a concentração do adsorvato foi diminuindo gradativamente com o aumento do tempo de contato até chegar a adsorção máxima.

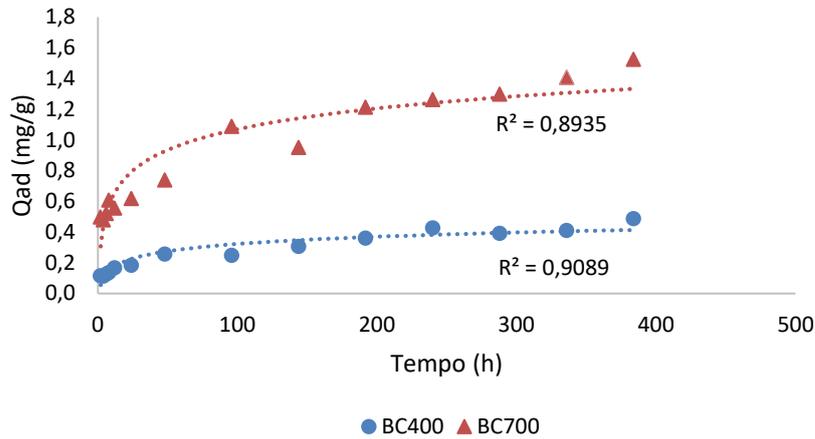


Fig. 2. Tempo de equilíbrio para adsorção de atrazina nos dois biocarvões, com concentrações iniciais de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ .

O equilíbrio foi alcançado após 240h de adsorção, mesmo tempo encontrado por Sbizzaro (2016), que avaliou a adsorção entre atrazina e o biocarvão proveniente do colmo de bambu em três temperaturas de pirólise ( $350^{\circ}\text{C}$ ,  $450^{\circ}\text{C}$  e  $550^{\circ}\text{C}$ ). Já Liu *et al.* (2015) fez uso do mesmo herbicida e avaliou a cinco biocarvões distintos provenientes de resíduos agrícolas e encontrou o equilíbrio ao passar 196h. Tempo próximo da investigação em questão, corroborando os resultados obtidos.

Ao atingir o tempo de equilíbrio os biocarvões BC400 e BC700 haviam removidos 25,24% e 74,32% de atrazina. A capacidade de adsorção aumentou diretamente com o aumento da temperatura de produção dos biocarvões.

### 3.3.2. Modelos cinéticos

A cinética de adsorção revela a influência do tempo de contato entre adsorvato e adsorvente sobre a quantidade adsorvida. Para descrever a dependência do tempo de adsorção de atrazina nos biocarvões foram utilizados dois modelos cinéticos: o pseudo-primeira ordem e o pseudo-segunda ordem. Os coeficientes de determinação foram altos para os dois modelos testados na cinética de adsorção da atrazina (Fig. 3). Isso mostra uma boa aplicabilidade dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em prever o comportamento cinético da adsorção do herbicida em biocarvão proveniente da casca de arroz. Porém quando comparados entre si o modelo de pseudo-segunda ordem teve um maior índice de correlação (Tab.1.) tanto para o BC400 ( $R^2 = 0,9598$ ) quanto para o BC700 ( $R^2 = 0,9703$ ).

Agrafioti *et al.* (2014) realizaram um estudo com alguns biocarvões, dentre eles derivados de casca de arroz, que foram utilizados como adsorventes, onde o estudo cinético mostrou que a sorção pode ser bem descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

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

biocarvão	pseudo-primeira ordem			pseudo-segunda ordem		
	$q_e$ (mg/g)	$K_1$	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$K_2$	$R^2$
BC400	0,3545	0,0051	0,9109	0,4624	0,0673	0,9581
BC700	1,0264	0,0058	0,9598	1,4743	0,0255	0,9703

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

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

$q_e$ : representa quantidade calculada adsorvida no equilíbrio.

As constantes de velocidade ( $K_1$  e  $K_2$ ) foram maiores para o modelo pseudo-segunda ordem, junto com os valores de correlação, indicando esse modelo como o que melhor descreve o processo de adsorção. O BC400 obteve uma maior taxa de adsorção ( $K_2 = 0,0673$ ) e o BC700 apresentou a maior quantidade de atrazina adsorvida ( $q_e = 1,4743 \text{ mg g}^{-1}$ ). Pesquisas comprovam que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve a adsorção de contaminantes orgânicos em biocarvões (MOHAN *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2013).

### 3.3.3. Isotermas de adsorção

Foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich para descrever o processo de adsorção da atrazina nos dois biocarvões na fase de equilíbrio. Para validar os modelos foram analisados previamente nas formas não-linearizada (equações 6 e 9) e linearizada (equações 7 e 10).

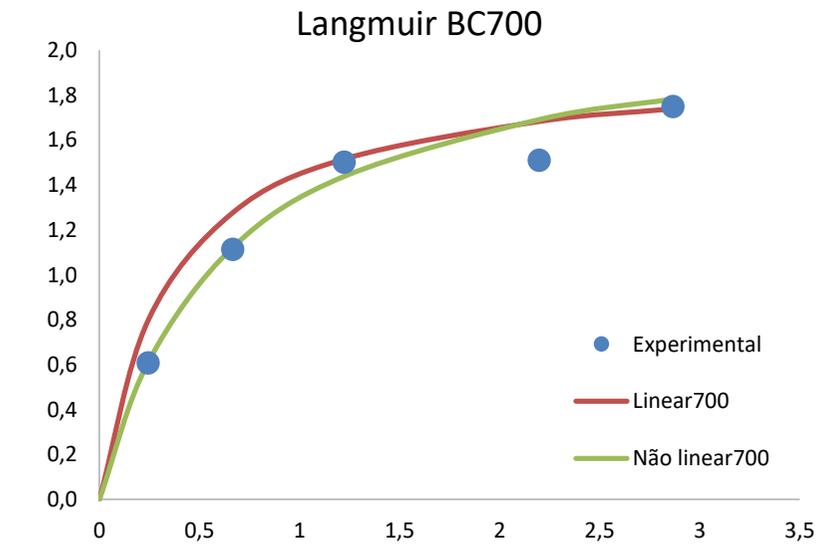
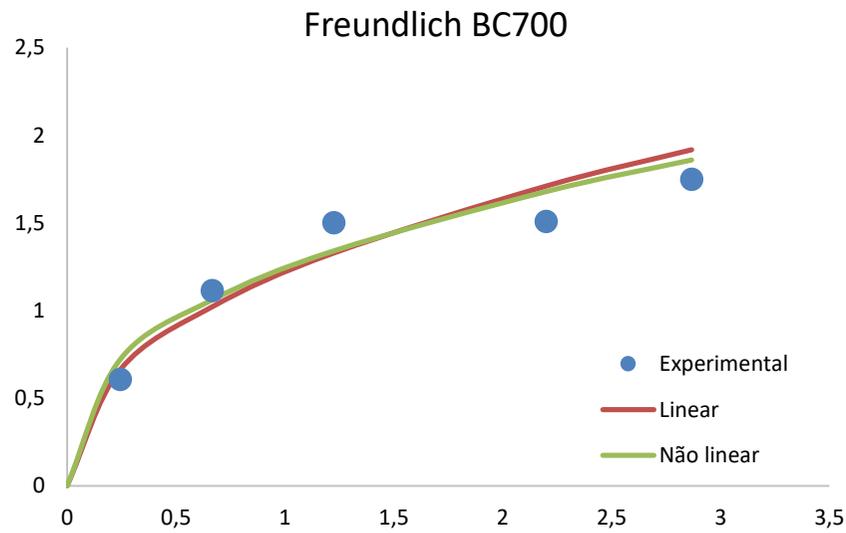
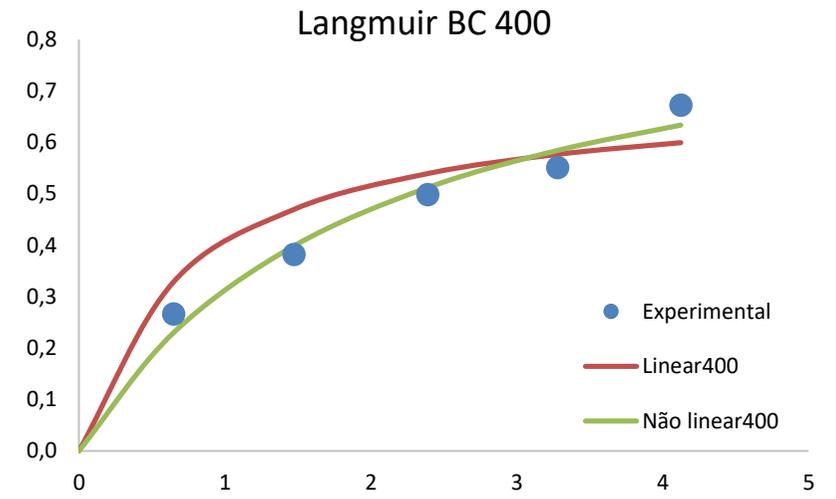
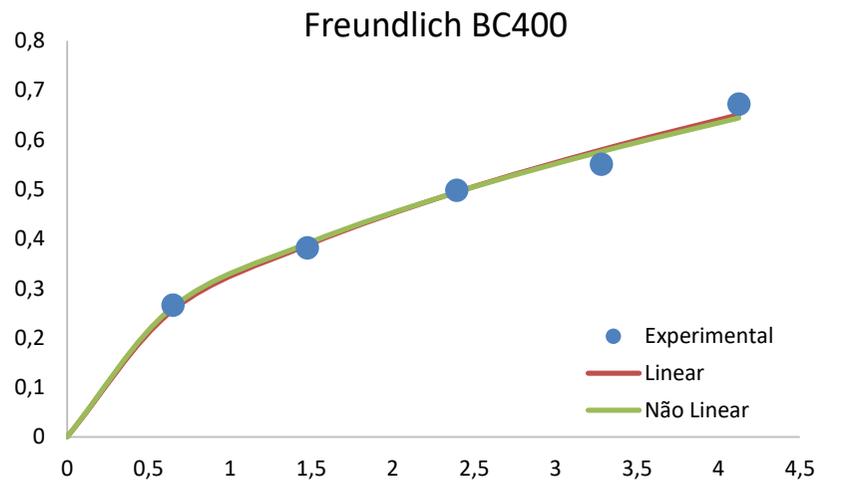


Fig. 3. Representação da não-linearização vs a linearização dos modelos de Freundlich e Langmuir.

O modelo de Freundlich não sofreu diferenças significativas quando confrontados os ajustes linear e não-linear. As curvas traçadas se assemelham e representam bem a curva experimental, principalmente no BC400. Para tal modelo o uso das duas formas de validar o processo de adsorção é aplicável. O modelo de Langmuir na forma linearizada apresenta um ajuste menos preciso e com menor acurácia dos parâmetros obtidos na forma não-linear, dependendo da forma linearizada essa imprecisão pode atingir 60% (GONÇALVES *et al.*, 2011).

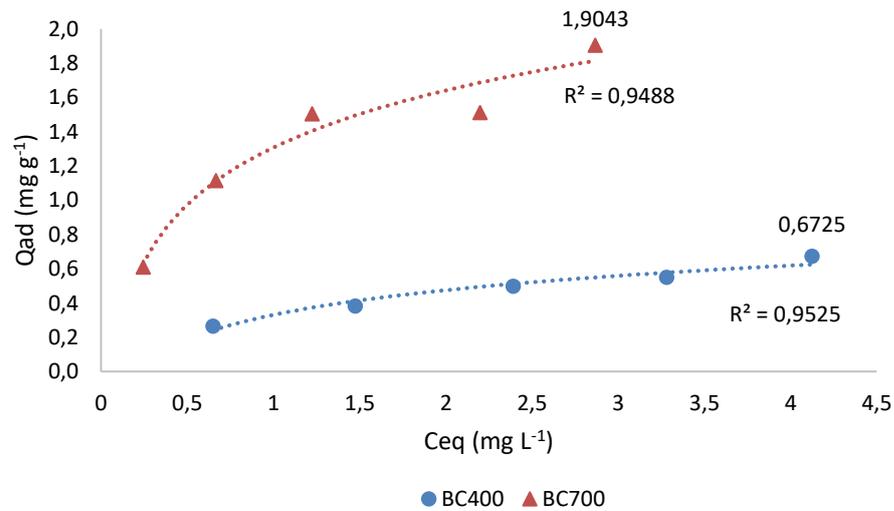


Fig. 4. Isotermas de adsorção da atrazina para os dois biocarvões (BC400 e BC700), com concentrações iniciais de 1 mg L<sup>-1</sup>, 2 mg L<sup>-1</sup>, 3 mg L<sup>-1</sup>, 4 mg L<sup>-1</sup> e 5 mg L<sup>-1</sup>.

A figura 4 mostra o equilíbrio das isotermas para adsorção de atrazina nos diferentes biocarvões. Na fase de equilíbrio o BC700 ( $Q_{ad} = 1,9043 \text{ mg g}^{-1}$ ) removeu mais atrazina do que o BC400 ( $Q_{ad} = 0,6725 \text{ mg g}^{-1}$ ). Com um aumento na concentração de atrazina houve um aumento na adsorção, e os coeficientes de correlação foram de 0,9488 e 0,9525 respectivamente. Liu *et al.* (2015) conseguiu adsorver uma faixa que variou de 1,5 mg g<sup>-1</sup> à 3,7 mg g<sup>-1</sup> de atrazina com diferentes biocarvões produzidos a partir de resíduos agrícolas. Em outro estudo envolvendo adsorção através de biocarvão proveniente de resíduos verdes, Zheng *et al.* (2010) conseguiram remover 1,2 mg g<sup>-1</sup> de atrazina.

Enquanto a porcentagem máxima de remoção da atrazina no BC700 foi de 74,32 %, para o BC400 foi de 25,24 %, indicando a maior afinidade do biocarvão pirolisado a 700°C pela atrazina, o que é desejável do ponto de vista da separação. Esses resultados corroboram com a eficácia de adsorção encontradas na pesquisas publicadas na literatura científica. Mandal, Singh

e Purakayastha (2017) estudando a adsorção de atrazina em biocarvão proveniente de casca de arroz e de palha de arroz, obtiveram uma adsorção máxima de 42,6% e 70,7%, respectivamente. Mandal e Singh (2017) conseguiram obter uma remoção de 95% da atrazina na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> utilizando biocarvão produzido de palha de arroz.

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão não-linear (Tab. 2).

Tab. 3. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção da atrazina nos biocarvões BC400 e BC700.

Biocarvões	Langmuir				Freundlich		
	Q <sub>máx</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub>	r	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub>	n	R <sup>2</sup>
BC400	0,9419	0,4978	0,2866	0,9807	0,3184	1,9826	0,9936
BC700	2,1695	1,6069	0,1106	0,9735	1,2401	2,6015	0,9629

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

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

A adsorção indicou uma maior eficiência para o BC700 quando observado a constante de Freundlich referente a capacidade de adsorção. Biocarvões com valores de K<sub>f</sub> mais elevados tem maiores capacidades de adsorção (LIU *et al.*, 2015). O coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) apresenta um número que fornece confiança para aplicação do modelo de Freundlich para os dois biocarvões, BC400 = 0,99 e BC700 = 0,96. Altos valores de R<sup>2</sup> sugerem que o modelo aplicado pode simular a sorção de pesticidas no biocarvão (ZHENG *et al.*, 2010). O parâmetro “n” indica a eficiência do processo de adsorção, e os valores que variam na faixa de 1 < n < 10, indica que a adsorção é favorável (SBIZZARO, 2016). O processo de adsorção da atrazina no BC400 e BC700 apresentaram uma eficiência, respectivamente, de 1,9826 e 2,6012.

Conforme apresentado na Tabela 2 o BC700 foi melhor ajustado utilizando Langmuir comparado a Freundlich de acordo com o parâmetro R<sup>2</sup>. O valor mais elevado de Q<sub>máx</sub> foi obtido para o BC700 (2,1695 mg g<sup>-1</sup>), enquanto o do BC400 foi de 0,9419. O valor de Q<sub>máx</sub> no modelo de Langmuir representa a quantidade máxima de atrazina que poderia ser adsorvida (YUE *et al.*, 2016). Para os dois biocarvões o parâmetro “r” teve valores que ficou na faixa (0 < n < 1) indicando que o processo de adsorção da atrazina é favorável (SBIZZARO, 2016). Para o BC400 e BC700 os valores de “r”, respectivamente, foram 0,2866 e 0,1106.

## 4 CONCLUSÃO

A presente investigação mostrou que o biocarvão proveniente de casca de arroz foi um adsorvente eficaz para a remoção da atrazina. O coeficiente de correlação mais elevado ( $R^2$ ) para a adsorção de atrazina no BC400 foi obtido pelo modelo de Freundlich com o valor de 0,9936 enquanto o BC700 apresentou o valor mais alto para Isoterma Langmuir (0,9735). A cinética de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Sendo assim, o biocarvão derivado da casca de arroz pode ser usado como um adsorvente eficiente e econômico para a remoção de atrazina.

## REFERÊNCIAS

- AGRAFIOTI, E.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, v. 133, 2014, p. 309-314.
- ALI, N.; KHAN, S.; LI, Y.; ZHENG, N.; YAO, H. Influence of biochars on the accessibility of organochlorine pesticides and microbial community in contaminated soils. *Science of The Total Environment*, v. 647, 2019, p. 551-560.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABIQUIM), 2017. O desempenho da indústria química em 2017. Disponível em: [https://abiquim.org.br/uploads/guias\\_estudos/desempenho\\_industria\\_quimica\\_2017.pdf](https://abiquim.org.br/uploads/guias_estudos/desempenho_industria_quimica_2017.pdf). Acessado em 05/02/2019.
- BOCCOLINI, P. DE M. M.; BOCCOLINI, C. S.; MEYER, A.; CHRISMAN, J. DE R.; GUIMARÃES, R. M.; VERÍSSIMO, G. Pesticide exposure and low birth weight prevalence in Brazil. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 216, 2013, p. 290-294.
- BORDOLOI, N.; GOSWAMI, R.; KUMAR, M.; KATAKI, R. Biosorption of Co (II) from aqueous solution using algal biochar: Kinetics and isotherm studies. *Bioresource Technology*, v. 244, 2017, p. 1465-1469.

- CHEN, W.; OLDFIELD, T. L.; KATSANTONIS, D.; KADOGLIDOU, K.; WOOD, R.; HOLDEN, N. M. The socio-economic impacts of introducing circular economy into Mediterranean rice production. *Journal of Cleaner Production*, v. 218, 2019, p. 273-283.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Acompanhamento da safra brasileira, v. 5, 2018, n. 10, p. 1-178.
- DARMAWAN, A.; FITRIANTO, A. C.; AZIZ, M.; TOKIMATSU, K. Integrated system of rice production and electricity generation. *Applied Energy*, v. 220, 2018, p. 672-680.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA), 2010. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/18135991/seminario-sobre-briquetes-de-casca-de-arroz-apresentou-alternativa-energetica-sustentavel>. Acessado em 03/02/2019.
- FERNANDES, I. J., SANTOS, E. C. A., OLIVEIRA, R., REIS, J. M., CALHEIRO, D., MORAIS, C. A. M., MODOLO, R. C. E. Caracterização do resíduo industrial casca de arroz com vistas a sua utilização como biomassa. In: *6º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos*, 2015.
- GASKIN, J. W.; STEINER, C.; HARRIS, K.; DAS, K. C.; BIBENS, B. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE*, v. 51, 2008, p. 2061-2069.
- GONÇALVES, B. O.; FREIRE, F. R.; BEIJO, L.A. Influência da linearização na estimação dos parâmetros de Langmuir e Freundlich. In: *X Encontro Mineiro de Estatística*, 2011.
- GUO, Y.; TANG, W.; WU, J.; HUANG, Z.; DAI, J. Mechanism of Cu(II) adsorption inhibition on biochar by its aging process. *Journal of Environmental Sciences*, v. 26, 2014, p. 2123-2130.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, 1985, p. 603-619.
- LI, X.; LUO, J.; DENG, H.; HUANG, P.; GE, C.; YU, H.; XU, W. Effect of cassava waste biochar on sorption and release behavior of atrazine in soil. *Science of The Total Environment*, v. 644, 2018, p. 1617-1624.
- LIU, N.; CHARRUA, B. A.; WENG, C. H.; YUAN, X.; DING, F. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study. *Bioresource Technology*, v. 198, 2015, p. 55-62.

- LIU, Y.; LONAPPAN, L.; BRAR, S. K.; YANG, S. Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: A review. *Science of The Total Environment*, v. 645, 2018, p. 60-70.
- LIU, Z.; ZHANG, W.; ZHANG, Y.; CHEN, T.; SHAO, S.; ZHOU, L.; YUANA, Y.; XIE, T.; ROGERS, K. M. Assuring food safety and traceability of polished rice from different production regions in China and Southeast Asia using chemometric models. *Food Control*, v. 99, 2019, p. 1-10.
- LOBELL, D.B.; SCHLENKER, W.; COSTA-ROBERTS, J. Climate trends and global crop production since 1980. *Science*, v. 333, 2011, p. 616-620.
- LUDWIG, D. G. Concreto com adição de cinza de casca de arroz. Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas do Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, 2014.
- MAIA, C. M. B.; BARATTO, R. L.; GUIOTOKU, M.; SIQUEIRA, F. C.J.; MADARI, B. E.; LEAL, W. G. O. L. Efeito da temperatura de carbonização sobre características físico-químicas dos carvões de duas espécies de bambu. In: *X Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas*, 2013.
- MANDAL, A.; SINGH, N. Optimization of atrazine and imidacloprid removal from water using biochars: Designing single or multi-staged batch adsorption systems. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 220, 2017, p. 637-645.
- MANDAL, A.; SINGH, N.; PURAKAYASTHA, T. J. Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal. *Science of the Total Environment*, v. 577, 2017, p. 376-385.
- MENDONÇA, F. G. DE; CUNHA, I. T. DA; SOARES, R. R.; TRISTÃO, J. C.; LAGOA, R. M. Tuning the surface properties of biochar by thermal treatment. *Bioresource Technology*, v. 246, 2017, p. 28-33.
- MOHAN, D.; SARSWAT, A.; OK, S.Y.; PITTMAN JR, U.C. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology*, v. 160, 2014, p. 191-202.
- NADALETI, W. C. Utilization of residues from rice parboiling industries in southern Brazil for biogas and hydrogen-syngas generation: Heat, electricity and energy planning. *Renewable Energy*, v. 131, 2019, p. 55-72.

- PATEL, S.; HAN, J.; GAO, W. Sorption of 17 $\beta$ -estradiol from aqueous solutions on to bone char derived from waste cattle bones: Kinetics and isotherms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, 2015, p. 1562-1569.
- PROSEN, H. Fate and determination of triazine herbicides in soil (Cap. 3). In: HASANEEN, M. N. A. E. (Ed.). *Herbicides – Properties, Synthesis and Control of Weeds*. Rijeka: Intech, 2012. p. 43-58.
- REHRAHA, D.; BANSODE, R.R.; HASSANB, O.; AHMEDNA, M. Physico-chemical characterization of biochars from solid municipal waste for use in soil amendment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 118, 2016, p. 42-53.
- REN, X.; WANG, F.; CAO, F.; GUO, J.; SUN, H. Desorption of atrazine in biochar-amended soils: Effects of root exudates and the aging interactions between biochar and soil. *Chemosphere*, v. 212, 2018, p. 687-693.
- RICE KNOWLEDGE BANK, 2019. Disponível em: <http://www.knowledgebank.irri.org/step-by-step-production/postharvest/milling>. Acessado em 10/02/2019.
- RIGON, M. R. Avaliação ambiental do uso da casca de arroz como biomassa para fins energéticos e do coproduto cinza aplicado ao concreto. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2015.
- SANGON, S.; HUNT, A.J.; ATTARD, T.M.; MENGCHANG, P.; NGERNYEN, Y.; SUPANCHAIYAMAT, N. Valorisation of waste rice straw for the production of highly effective carbon based adsorbents for dyes removal. *Journal of Cleaner Production*, v. 172, 2018, p. 1128-1139.
- SBIZZARO, M. Adsorção de atrazina em biocarvões obtidos a partir do colmo de bambu. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2016.
- SUN, L.; WAN, S.; LUO, W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource Technology*, v. 140, 2013, p. 406-413.
- TONELLI FERNANDES, A. F.; BRAZ, V. S.; BAUERMEISTER, A.; RIZZATO PASCHOAL, J. A.; LOPES, N. P.; STEHLING, E. G. Degradation of atrazine by *Pseudomonas* sp. and *Achromobacter* sp. isolated from Brazilian agricultural soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 130, 2018, p. 17-22.

- VIEIRA, F. R. Estudo experimental da pirólise lenta da casca de arroz em reator de leito fixo. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2018.
- VILLARROEL-ROCHA, J.; BARRERA, D.; SAPAG, K. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination. *Microporous Mesoporous Mater*, v. 200, 2014, p. 68-78.
- WALTER, J. P., ROSSATO, M. V. Destino do resíduo casca de arroz na microrregião de restinga seca – RS: Um enfoque a responsabilidade sócio ambiental. In: *VI Congresso Nacional de Excelência em Gestão*, 2010.
- WANG, G.; WANG, K.; REN, T. Improved analytic methods for coal surface area and pore size distribution determination using 77 K nitrogen adsorption experiment. *International Journal of Mining Science and Technology*, v. 24, 2014, p. 329-334.
- WANG, Y.; AN, X.; SHEN, W.; CHEN, L.; JIANG, J.; WANG, Q.; CAI, L. Individual and combined toxic effects of herbicide atrazine and three insecticides on the earthworm, *Eisenia fetida*. *Ecotoxicology*, v. 25, 2016, p. 991-999.
- YANEVA, Z.; KOUMANOVA, B. Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 293, 2006, p. 303-311.
- YUAN, H.; LU, T.; HUANG, H.; ZHAO, D.; KOBAYASHI, N.; CHEN, Y. Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 112, 2015, p. 284-289.
- YUE, L.; GE, C.; FENG, D.; YU, H.; DENG, H.; FU, B. Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. *Journal of Environmental Sciences*, v. 57, 2016, p. 180-189.
- ZHENG, W.; GUO, M.; CHOW, T.; BENNETT, D. N.; RAJAGOPALAN, N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *Journal Hazard Mater*, v. 181, 2010, p. 121-126.