

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

VANESSA GONÇALVES MACIEL

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE BIOCARVÃO E DE REJEITO DE CARVÃO
MINERAL NA REMOÇÃO DE ATRAZINA EM ÁGUAS

Porto Alegre, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

VANESSA GONÇALVES MACIEL

Trabalho de conclusão apresentado junto
à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do
Curso de Química Industrial, como requisito
parcial para a obtenção do grau de Químico
Industrial.

Profa. Dra. Deborah Pinheiro Dick
Orientadora

Porto Alegre, 2014

AGRADECIMENTOS

À Deus pelos inúmeros milagres realizados na minha vida;

Às minhas amadas mãe e irmãs pelo amor, paciência e apoio incondicional durante toda essa trajetória;

Ao meu amado noivo Nílton pelo amor, compreensão e por ter estado ao meu lado desde o início desta caminhada;

À minha querida Profa. Dra. Deborah Pinheiro Dick pela orientação, confiança, disponibilidade e por não medir esforços para concretização deste trabalho;

À Dra. Janaina Berne da Costa pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura e pelos auxílios nos trabalhos em laboratório;

Ao Prof. Paulo Brenner pela realização das análises de C, H, N;

À técnica Fabiana Grosser pela realização das análises FTIR;

À equipe LAMAT pela realização das análises de TGA;

Aos alunos Vanessa Silva e Vicente Kraemer pela ajuda prestada;

Aos colegas do laboratório K104-B Ana Cristina, Anderson, Cecília, Dani, Graci, Otávio pelo auxílio desde a época da Iniciação Científica, ao Rafael e Renata pela ajuda prestada;

Às amigas Daiane Leão, Tainá Barros e Talita Portes pelos momentos de alegria e descontração;

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo ensino de qualidade.

“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”.

Fernando Pessoa

RESUMO

Um dos adsorventes mais usados no tratamento de efluentes é o carvão ativado devido a sua elevada capacidade adsortiva, porém a sua recuperação ainda é considerada onerosa. Diante desse fato a investigação de adsorventes de baixo custo e com capacidade de remover contaminantes tem motivado pesquisas. No presente trabalho foram empregadas amostras carbonosas de biocarvão e de rejeitos de carvão mineral, originais e tratadas com HNO_3 25%, com o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção dessas amostras na remoção do herbicida atrazina em meio aquoso. A utilização do carvão ativado comercial serviu de parâmetro comparativo para os ensaios de adsorção. Os adsorventes foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios de adsorção foram realizados empregando-se soluções de atrazina em meio CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ nas concentrações 0; 1; 2; 4; 5 e 10 mg L^{-1} , obtidas a partir de uma solução estoque de atrazina (100 mg L^{-1}) e a quantificação da adsorção e dessorção foi realizada por espectroscopia UV-Vis. Aos dados experimentais foram aplicados modelos matemáticos e modelos de Langmuir e Freundlich. De acordo com os resultados obtidos verificou-se que, entre os adsorventes alternativos propostos no projeto, o rejeito mineral RBC após nitratação apresentou a maior capacidade adsortiva, porém ainda inferior à do carvão ativado. Estimando seu preço de produção industrial a partir do custo da reação de nitratação em escala laboratorial constata-se que apesar do rejeito de carvão mineral nitrado ser eficiente para remover a atrazina, seu custo de produção é, todavia, mais elevado que a aquisição do produto comercial.

Palavras-chave: adsorção, atrazina, espectroscopia UV-Vis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Movimento dos agrotóxicos em ecossistemas aquáticos

FIGURA 2. Fórmula estrutural da atrazina

FIGURA 3. Ilustração dos processos de adsorção, absorção, sorvente, sorvato e soluto

FIGURA 4. Curva de calibração da ATZ em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

FIGURA 5. Espectros de FTIR dos adsorventes tratados com HF 10%: RBC (a), RBCN (b), FORQ (c), FORQN (d), BIO (e), BION (f) e CATIV (g), não tratado com HF.

FIGURA 6. Termogramas das amostras: RBC (a), RBCN (b), RBCHF (c), FORQ (d), FORQN (e), FORQHF (f), BIO (g), BION (h) e BIOHF (i).

FIGURA 7. Isotermas de adsorção do herbicida atrazina sobre os adsorventes: RBC (a), RBCN (b), FORQ (c), FORQN (d), BIO (e) e CATIV (f).

FIGURA 8. Relação entre razão C/N e $Q_{\text{ads máximo}}$ do herbicida atrazina.

FIGURA 9. Isotermas de Langmuir referente à adsorção da atrazina sobre os adsorventes: RBC (a), RBCN (b), FORQ (c), FORQN (d), BIO (e), e CATIV (f).

FIGURA 10. Isotermas de Freundlich referente à adsorção da atrazina sobre os adsorventes: RBC (a), RBCN (b), FORQ (c), FORQN (d), BIO (e), e CATIV (f).

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina

TABELA 2. Identificação dos rejeitos de carvão.

TABELA 3. Composição elementar dos adsorventes RBC, FORQ, BIO e CATIV.

TABELA 4. Composição elementar, razão C/N e razão atômica H/C dos adsorventes RBC, FORQ, BIO após tratamento com HF 10%.

TABELA 5. Rendimento do tratamento com solução de HNO₃ 25%, composição elementar, razão C/N e razão atômica H/C das amostras RBC, FORQ e BIO tratadas.

TABELA 6. Rendimento, composição elementar, razão C/N e razão atômica H/C após tratamento com HF 10% dos adsorventes RBC, FORQ e BIO tratados com solução de HNO₃ 25%.

TABELA 7. Perda de massa (%) na análise termogravimétrica em três intervalos de temperatura (ΔT), massa do resíduo para $T \geq 1000^\circ\text{C}$ e índice termogravimétricos ITG para as amostras RBC, RBCN, RBCHF, FORQ, FORQN, FORQHF, BIO, BION e BIOHF.

TABELA 8. Parâmetros de adsorção obtidos das curvas da Figura 7, para as respectivas matrizes carbonosas.

TABELA 9. Parâmetros experimentais da isoterma de Langmuir

TABELA 10. Parâmetros experimentais da isoterma de Freundlich.

TABELA 11. Microscopia eletrônica de varredura dos adsorventes RBC (a), RBCN (b), FORQ (c), FORQN (d), BIO (e) e BION (f).

LISTA DE SIGLAS

ATZ - atrazina

BIO – biocarvão

BIOHF – biocarvão tratado com HF 10%

BION – biocarvão tratado nitrado

RBC – rejeito de beneficiamento de carvão da mina Cruz de Malta

RBCHF - rejeito de beneficiamento de carvão da mina Cruz de Malta tratado com HF 10%

RBCN – rejeito de beneficiamento de carvão da mina Cruz de Malta/SC nitrado

FORQ – rejeito de beneficiamento de carvão Forquilha

FORQHF – rejeito de beneficiamento de carvão Forquilha tratado com HF 10%

FORQN – rejeito de beneficiamento de carvão Forquilha nitrado

CATIV – carvão ativado comercial

ITG – índice termogravimétrico

FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

K_{ow} – coeficiente de partição octanol:água

K_d – coeficiente de distribuição

n.d – não detectado

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO	10
2. ESTADO DA ARTE	11
2.1 Carvão Mineral e rejeitos.....	11
2.2 Carvão Vegetal - Biochar	13
2.3 Carvão Ativado	14
2.4 Agroquímicos	15
2.5 Atrazina.....	16
2.6 Sorção e dessorção de herbicidas	18
2.6.1 Isotermas de adsorção	19
2.6.1.1 Isoterma de Freundlich.....	19
2.6.1.2 Isoterma de Langmuir.....	20
3. SITUAÇÃO ATUAL	21
4. OBJETIVOS	22
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA	23
6. MATERIAIS E MÉTODOS	24
6.1 Adsorventes	24
6.2 Caracterização dos materiais.....	25
6.2.1 Análise Elementar de Carbono e Nitrogênio.....	25
6.2.2 Análise Espectroscópica no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	28
6.2.3 Análise Termogravimétrica – TGA.....	25
6.2.4 Microscopia eletrônica de varredura e análise Quantitativa por Espectrometria energia dispersiva de Raios X.....	26
6.3 Oxidação das amostras carbonosas.....	26
6.4 Desmineralização das amostras com solução de HF 10 %	27
6.5 Determinação de isotermas de sorção e dessorção de atrazina nas matrizes carbonosas.....	27
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29

7.1 Composição elementar dos adsorventes	29
7.2 Efeito do tratamento de desmineralização na composição elementar das amostras.....	30
7.3 Efeito do tratamento com solução de HNO ₃ na composição das amostras.	31
7.4 Composição química das matrizes avaliada por FTIR	33
7.5 Comportamento térmico dos adsorventes.....	35
7.6 Isotermas de adsorção de atrazina em matrizes carbonosas	40
7.7 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	47
8. ANÁLISE DE CUSTOS	50
9. CONCLUSÃO.....	51
10. PERSPECTIVAS	51
11. REFERÊNCIAS	52

1. APRESENTAÇÃO

A contaminação de águas superficiais e subterrâneas é um dos principais problemas enfrentados pela sociedade. Essa poluição é proveniente tanto dos rejeitos tóxicos derivados da indústria em geral, bem como de resíduos agroquímicos utilizados na agricultura. O crescimento demográfico contribui para o aumento desse problema, pois a demanda pela produção de alimentos resulta em uma elevação no uso de defensivos agrícolas e conseqüentemente na contaminação dos recursos hídricos destinados ao abastecimento humano. Nesse contexto, a realização de estudos que viabilizem uma tecnologia com capacidade de remover pesticidas de águas contaminadas é de extrema importância.

A utilização do herbicida atrazina [2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina], foi proibida em alguns países. No entanto, continua sendo um dos agroquímicos mais empregados em diversas culturas. A elevada aplicação dessa substância organoclorada gera impacto ao meio ambiente, destacando-se a contaminação de águas subterrâneas e superficiais¹. Dessa forma, a presença de agroquímicos e seus metabólitos no solo e em ambientes aquáticos tornaram-se um dos maiores problemas enfrentados pelo agronegócio.

Em 1773 Carl Wilhelm Scheele realizou as primeiras observações quantitativas a respeito do fenômeno de adsorção ao observar que substâncias porosas possuíam a propriedade de adsorver vapores^{2,3}. Em 1788, Lowitz conseguiu descolorir uma solução de ácido tartárico ao empregar carvão vegetal⁴.

A adsorção é uma tecnologia muito empregada para remoção de impurezas de águas, sendo um fenômeno físico-químico de superfície, no qual ocorre a concentração excedente de uma substância na superfície de uma fase sólida⁵.

O fenômeno de adsorção é aplicado em processos industriais. Para isso empregam-se adsorventes constituídos por fragmentos de sólidos empacotados em um leito fixo. O adsorvato em solução ao passar pelo leito adsorve-se na superfície do referido sólido. Geralmente os adsorventes utilizados são sólidos porosos, pois estes apresentam maior área superficial e conseqüentemente maior eficiência de adsorção⁶. Contudo, as propriedades dos adsorventes estão diretamente relacionadas com o método de sua preparação.

A biomassa ao sofrer pirólise resulta em um material carbonáceo com propriedades de capacidade de troca catiônica, recalcitrância, elevada porosidade,

superfície específica e pH⁷. Devido a essas características seu emprego como adsorvente e condicionador de solo tem sido investigado. Visando o reaproveitamento de resíduos oriundos de matrizes ambientais, o presente trabalho pretende utilizar biocarvão e rejeitos de carvão mineral como adsorventes para remoção do herbicida atrazina da água. O trabalho busca, ainda, empregar carvão ativado comercial com a mesma finalidade.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 Carvão Mineral e rejeitos

O carvão mineral é constituído pela decomposição da matéria orgânica ocorrida durante milhões de anos, sob altas condições de temperatura e pressão. É composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre, associados a elementos rochosos tais como: arenito, siltito, folhelhos, diamictitos e minerais, como a pirita.⁸ Embora sejam encontradas em sua composição outras substâncias, o carbono é o principal elemento presente no carvão mineral.⁹

Segundo o grau de carbonificação, *rank*, os diferentes tipos de depósitos carbonosos são classificados na seguinte ordem: turfa, linhito, sub-betuminoso, betuminoso e antracito, sendo o antracito o carvão mais rico em teor de carbono.¹⁰

O Brasil consumiu em 2010 cerca de 20 milhões de toneladas de carvão, 22% desse montante foi destinado à geração de energia elétrica e o restante utilizado pela indústria. O carvão nacional é considerado de baixa qualidade, em consequência disso o país importa cerca de 98% do produto para utilizar em termoelétricas, principalmente.¹¹

De acordo com o Balanço Energético Nacional¹², a participação do carvão mineral na oferta interna de energia estabeleceu-se abaixo de 4% na década de 70. Em 1985 elevou-se em 7,7%, devido à política governamental de incentivo ao uso do carvão mineral brasileiro, como parte da estratégia de enfrentamento da crise do petróleo, em 1973 e 1979.¹²

Em 2012 o maior produtor do material fóssil foi Estado do Rio Grande do Sul, com 63,6% da produção total, ficando Santa Catarina com 35,1% e Paraná com 1,3%. O valor total da receita bruta, no mesmo ano, pelas carboníferas foi de R\$ 819,31 milhões, com uma redução de 11,35% em relação a 2010.¹³

Em razão das características do carvão mineral nacional, seu uso tem sido limitado para a geração de energia elétrica. O carvão metalúrgico é importado e se destina a produção do coque para o uso na indústria siderúrgica.¹²

O emprego dos diferentes tipos de carvão é variado. O antracito por apresentar combustão lenta normalmente é destinado ao uso doméstico, já a hulha betuminosa é empregada como combustível para fundir o minério de ferro para produção de aço e ferro metálico. A hulha sub-betuminosa é muito utilizada na geração de calor, produção de cimento e para diversos usos industriais, como na fabricação de vidros e secagem de cerâmicas. Os carvões de baixo rank, como o linhito, são destinados a geração de eletricidade, pois possuem baixo poder calorífico e podem abrasar espontaneamente.⁹

O carvão do Rio Grande do Sul, classificado como betuminoso alto volátil tipo C, é considerado de qualidade inferior ao carvão catarinense, betuminoso alto volátil tipo A, por possuir menor poder calorífico.¹⁴ Os depósitos riograndenses e catarinenses são constituídos por carvões com alto teor de cinzas e baixa carbonificação, sendo em geral classificados como linhitos¹¹.

Os teores de enxofre e matéria inorgânica presente no carvão influenciam na sua qualidade, quantidade de resíduos gerados e no seu poder de queima. Os carvões do Rio Grande do Sul apresentam cerca de 0,5% de enxofre e 52% de matéria inorgânica, os carvões de Santa Catarina em torno de 3% de teor de enxofre e 40% de matéria inorgânica, enquanto que os do Paraná um teor médio de 10% de enxofre e 36% de matéria inorgânica¹⁵.

A exploração de carvão na região sul do Brasil gera uma grande quantidade de rejeito que são depositados em pilhas a céu aberto próximo as minas¹⁶. Esses resíduos contêm pirita e outros minerais sulfetados que sofrem oxidação quando expostos à chuva e ao ar e geram a drenagem ácida de mina (DAM), muito nociva ao meio ambiente. A DAM pode escoar na superfície do terreno e alcançar os cursos d'água.¹⁷ Exemplificando, o carvão catarinense contém em sua composição em média 75% de rejeito piritoso, que corresponde a parte não aproveitável do carvão mineral e somente 25% de carvão aproveitável para geração de energia¹⁷.

Os resíduos gerados na mineração são classificados em rejeitos e estéreis. Os rejeitos são resíduos sólidos resultantes das operações de beneficiamento e metalurgia extrativa, enquanto os estéreis são os materiais de cobertura, as camadas intermediárias ou circundantes do mineral de interesse, extraídos fisicamente através

do uso de explosivos ou escavadeiras. Contudo, ambos se dispostos inadequadamente, tornam-se graves problemas ambientais devido aos danos que podem causar ao solo, ao ar e aos recursos hídricos¹⁸. O reaproveitamento do rejeito, em processos tais como produção de sulfato ferroso¹⁹ ou na remoção de metais pesados de efluentes²⁰ tem sido relatado na literatura.

Em estudo recente realizado por nosso grupo de pesquisa foi avaliado o potencial de matrizes carbonosas de depósitos do sul do Brasil para a produção de substâncias húmicas por meio de tratamento com ácido nítrico sob refluxo²¹. O tratamento ácido promoveu a oxidação da amostra, aumentando o teor de grupos carboxílicos, e a inserção do grupo nitro na estrutura. Como consequência diminuiu o grau de condensação dos grupos aromáticos e aumentou o rendimento de substâncias húmicas. Em outro estudo realizado com as mesmas matrizes carbonosas foi obtido por meio de métodos oxidativos eletroquímicos e sob alta pressão, o aumento da superfície específica e aumento da produção de ácidos húmicos²².

2.2 Carvão Vegetal - Biochar

O biocarvão, também chamado de biochar, é produzido por pirólise, processo no qual a biomassa é aquecida na ausência ou em baixas concentrações de oxigênio. A matéria-prima utilizada para a produção do biochar varia, podendo ser restos de podas de árvores, ossos de animais, bagaço de cana-de-açúcar e resíduos sem destinação. Dependendo do material utilizado o processo de pirólise permite reter nas cinzas 50% do C contido na biomassa inicial, enquanto que na combustão ocorre a retenção de apenas 2 a 3% de C.²³

O papel do biochar nos ciclos biogeoquímicos tem recebido atenção significativa nos últimos anos devido a sua estabilidade a longo prazo no ambiente²⁴.

Para biochars derivados de plantas, a heterogeneidade física está relacionada com o grau de alteração térmica sofrida no processo, bem como com as condições químicas da biomassa utilizada²⁵. Zhou et al.²⁶, constataram em seus estudos que a temperatura de pirólise, desempenha maior importância nas características finais do biochar produzido do que o tempo de pirólise. Enquanto, Zheng et al.²⁷ observaram que quando a temperatura de pirólise ultrapassa os 300°C a biomassa elimina compostos voláteis como gases, óleos e alcatrão presentes na matéria e o resíduo final apresenta-se na forma de biochar.

A constituição química das plantas varia de acordo com as espécies vegetais e características como densidade, porosidade, granulometria do biochar produzido dependem da composição da biomassa, da temperatura e do tempo de pirólise.²⁸ Pesquisas recentes mostram também que biochars derivados de plantas têm a capacidade de adsorver espécies iônicas, tais como metais pesados^{29, 30}.

As propriedades do biochar são diferentes das do carvão ativado, embora ambos sejam materiais ricos em carbono. O biochar é um produto não totalmente carbonizado, porque a sua produção pela pirólise é, frequentemente, realizada a temperaturas mais baixas (< 500°C) se comparadas ao processo de produção do carvão ativado³¹.

A elevada capacidade do biochar em adsorver poluentes foi verificada no estudo de Dechene et al.³² no qual a adição de biochar ao solo aumentou sua capacidade de adsorção de herbicida polar neutro em até 2,5 vezes. Já para compostos carregados negativamente não houve alteração na capacidade de sorção do solo³². Já para atrazina foi verificado uma diminuição da sua eficácia biocida em presença de biochar³³. Esse resultado foi atribuído à forte adsorção do herbicida no biochar, fenômeno que foi observado também por Cheng et al.³⁴.

2.3 Carvão Ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo poroso preparado por carbonização e ativação de substâncias orgânicas, principalmente de origem vegetal.³⁵

A capacidade deste material em remover contaminantes da água e melhorar seu sabor, cor e odor é conhecida há muito tempo, e vem sendo aplicada na remoção de pequenas moléculas orgânicas presentes em baixas concentrações na água³⁶. Além de empregado no tratamento de efluentes, é utilizado na adsorção de poluentes em fases gasosas, como suporte para catalisadores e na purificação de diversos compostos.³⁵

O carvão ativado possui uma área superficial elevada, em torno de 1.400 m²/g, e devido a essa característica torna-se um excelente adsorvente. A estrutura interna do sólido envolve um conjunto de poros de tamanho progressivamente decrescente que são produzidos pelos processos de queima e oxidação parcial. Os sítios internos onde ocorre a oxidação são suficientemente grandes apenas para moléculas

pequenas, incluindo os solventes clorados. A remoção de contaminantes pelo carvão ativado é um processo de adsorção física, sendo por essa razão reversível.³⁶

A capacidade de adsorção desse material depende do processo de produção, da matéria-prima empregada e do tamanho das partículas. A qualidade é avaliada em termos de suas propriedades físicas de adsorção e da área superficial.^{35,37}

As propriedades do carvão ativado relacionam-se com os grupos químicos presentes em sua superfície, bem como com as estruturas porosas. As propriedades físicas da superfície são frequentemente descritas pelo tamanho dos poros e pela área superficial específica, enquanto as propriedades químicas dependem da ausência ou presença de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície. Entre as características do adsorvato que podem influenciar o processo de adsorção estão: pKa, solubilidade, tamanho molecular e a natureza dos compostos substituintes dos anéis aromáticos.³⁸

Di Bernado³⁹ em seus estudos constatou que somente utilizar filtro lento com camada única de areia não foi eficiente para remoção de atrazina e outros pesticidas, porém a associação de carvão ativado ao filtro resultou em um efluente com valores do herbicida inferiores a $2 \mu\text{g.L}^{-1}$.

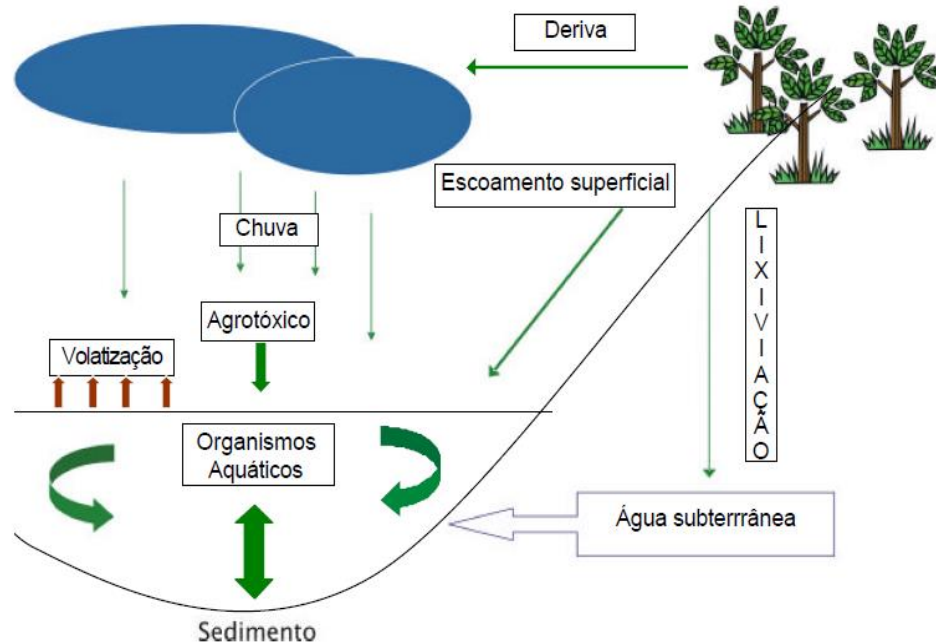
2.4 Agroquímicos

A produção agrícola em escala comercial está associada ao uso de agroquímicos, já que estes compostos impedem e combatem pragas e doenças que geram perdas quantitativas das culturas. O maior prejuízo causado pelas plantas daninhas está relacionado à redução no rendimento das culturas devido à competição por água, luz e nutrientes, além do favorecimento da propagação de pragas e doenças que dificultam a colheita e a secagem de grãos⁴⁰.

O comportamento dos defensivos agrícolas no solo e na água é regulado pelas suas propriedades, condições climáticas, bem como o meio no qual se encontram. As propriedades mais importantes incluem: solubilidade em água, ionizabilidade, pressão de vapor, retenção pelo solo e tempo de meia-vida⁴¹.

A Figura 1 ilustra o movimento das moléculas de um agrotóxico após sua entrada e atuação no ambiente, incluindo os processos de retenção, transformação e transporte desse composto.⁴²

Figura 1. Movimento dos agrotóxicos em ecossistemas aquáticos⁴³



Estima-se que o processo de lixiviação seja o principal caminho para contaminação de mananciais aquáticos por agroquímicos. Esse processo ocorre quando o contaminante migra através das camadas superficiais do solo até as mais profundas, em movimento descendente. Essa migração não depende apenas do fluxo do fluido no qual estão dissolvidos os poluentes, mas também de suas características físico-químicas, das propriedades e características do solo, bem como das condições climáticas.⁴⁴

Quando o pesticida encontra-se em meio aquoso, pode se depositar no sedimento, se ligar ao material particulado em suspensão ou ser absorvido pelos organismos aquáticos, onde poderá ser transportado no corpo desses seres ou pelas correntes de água por difusão. Alguns pesticidas e seus produtos de degradação podem ainda retornar à atmosfera por volatilização. Desta forma, entende-se que existe uma interação contínua entre pesticidas, sedimento e água, e que esta interação é influenciada pelo movimento da água, turbulência e temperatura.⁴⁵

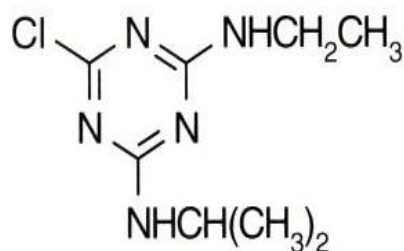
2.5 Atrazina

A atrazina (ATZ) de fórmula molecular ($C_8H_{14}ClN_5$) foi registrada em 1958 e destaca-se como um herbicida seletivo com aplicação recomendada em pré ou pós-

emergência para controle de plantas infestantes principalmente nas culturas de cana-de-açúcar, milho e soja.⁴⁶

A atrazina (Figura 2) é um herbicida pertencente à classe das s-triazinas. Possui estrutura heterocíclica no qual apresenta um anel composto por átomos de nitrogênio e carbono.

Figura 2. Fórmula estrutural da atrazina



A atrazina é um herbicida que se diferencia por sua abrangente aplicação. Possui elevada persistência em diferentes ambientes aquáticos, sendo capaz de afetar o sistema endócrino e reprodutivo dos seres vivos e, além disso, é classificado como de potencial carcinogênico^{47,48}. Por ser considerado um dos herbicidas de maior potencial para a contaminação do lençol freático e de águas superficiais, teve seu uso proibido em vários países.¹

O tempo de meia-vida desse agroquímico pode variar de 2 meses a 6 anos, dependendo das condições do meio e apresenta vários metabólitos, que possuem diferentes graus de toxidez e tempo de meia-vida, sendo os mais comuns a hidroxiatrazina e a dietilatrazina⁴⁹.

A atrazina está disponível comercialmente na forma de suspensão concentrada de 500 g L⁻¹ (50% m/v atrazina + 50% m/v de ingredientes inertes) ou na forma de grânulos dispersáveis em água com 880 g ATZ kg⁻¹ (88% m/m de atrazina + 12% m/m de inertes)⁵⁰. A Tabela 1 mostra as propriedades físico-químicas da atrazina.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina⁴⁰

Nome Comum	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Solubilidade em água a 20-25°C (mg L ⁻¹)	Pressão de vapor a 20°C (mmHg)	pK _a ⁽¹⁾ a 21°C	K _{ow} ⁽²⁾
Atrazina	215,69	33	2,9 x 10 ⁻⁷	1,7	481

(1) Constante de dissociação; (2) coeficiente de partição octanol:água.

O coeficiente de partição octanol:água (K_{ow}) quantifica a capacidade de uma substância se dissolver preferencialmente na água ou no solvente orgânico octanol, ou seja, mede sua hidrofobicidade. O coeficiente K_{ow} (equação 1) é a razão entre as concentrações no octanol e na água, depois de atingido o equilíbrio.⁵¹

$$K_{ow} = \frac{C_{octanol}}{C_{água}} \quad (1)$$

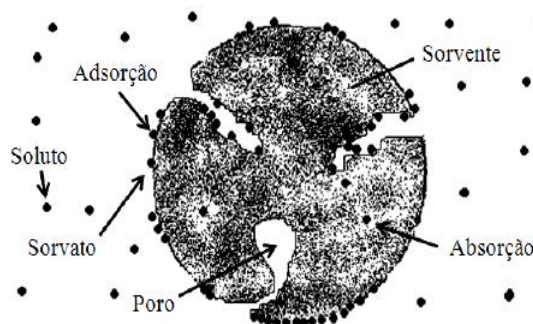
Neste contexto, a matéria orgânica do solo é análoga a um solvente orgânico, pois atua como um meio que solubiliza os compostos dissolvidos em água. Assim, um valor de K_{ow} elevado indica que a substância possui tendência em se dissolver na matéria orgânica do solo. Hidrocarbonetos, por exemplo, apresentam geralmente altos valores de K_{ow} , pois são pouco solúveis em água.⁵¹

Os resultados encontrados na literatura são de $\log K_{ow}$ e variam entre -3 a 7. Compostos com alto grau de solubilidade em água possuem valores de $\log K_{ow}$ inferiores a 1. A baixa solubilidade da atrazina é evidenciada pelo seu elevado valor de $\log K_{ow}$.

2.6 Sorção e dessorção de herbicidas

O conceito de sorção compreende os processos de adsorção e absorção. O processo de adsorção ocorre quando o sorvato adere-se à superfície do adsorvente, enquanto que na absorção o sorvato penetra em outra fase (Figura 3).⁴⁹

Figura 3. Ilustração dos processos de adsorção, absorção, sorvente, sorvato e soluto⁴⁹



O sorvente é o material sobre o qual o fenômeno sorção ocorre, a espécie a ser sorvida pelo sorvente é chamada de soluto, enquanto que a espécie no estado

sorvido denomina-se sorvato⁵². A dessorção é o processo contrário da sorção, ou seja, o sorvato é liberado da superfície do material sorvente.⁵⁴

Entre os principais mecanismos que podem influenciar na sorção dos herbicidas estão as interações hidrofóbicas, forças de van der Waals, forças eletrostáticas, ligações covalentes e ligações de hidrogênio. Esses mecanismos podem agir simultaneamente na sorção de uma mesma molécula. No caso dos herbicidas pertencentes ao grupo das triazinas destacam-se as ligações eletrostáticas.⁵³

A adsorção de substâncias orgânicas não iônicas e não polares pelas plantas é predominante quando comparado ao processo de absorção⁵⁴ e possivelmente seja a maior fonte de bioacumulação de agroquímicos na cadeia alimentar, sendo dessa forma um importante meio de contaminação do homem e dos animais.⁵⁵

O fenômeno de adsorção pode ser descrito por meio de isotermas, nas quais a quantidade adsorvida é expressa em função da concentração no equilíbrio da espécie adsorvida em solução. De modo geral, os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais freqüentemente empregados para descrever isotermas de adsorção. A isoterma de Freundlich tem sido muito empregada para descrever a adsorção de pesticidas em solos.⁵⁴

2.6.1 Isotermas de adsorção

Dois tipos de forças podem atuar na adsorção: forças de van der Waals e forças de ligação química. A adsorção física ocorre em camadas múltiplas, uma vez que as forças de van der Waals podem atuar à distância. A adsorção química ocorre em monocamada, uma vez que as forças de ligação química correspondem a uma distância de equilíbrio bem definida. Além disso, por envolver forças de natureza química trata-se de uma adsorção irreversível diferentemente da adsorção física.⁵

As etapas que correspondem ao mecanismo de adsorção incluem transferência de massa do soluto em solução para a superfície do adsorvente, difusão do soluto para o interior do adsorvente até seus sítios de adsorção e por fim a adsorção.⁵⁶

2.6.1.1 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich se aplica a sistemas nos quais ocorre adsorção física. Se o sistema obedecer a essa isoterma, os pontos experimentais devem possibilitar o traçado de uma reta.⁵

A equação de Freundlich é empírica e muito utilizada porque descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção, e apresenta a seguinte forma:

$$Q_{ads} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

$$\log Q_{ads} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq}^{ads} \quad (3)$$

Em que:

Q_{ads} : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (mg do adsorvato por g do adsorvente ou moles do adsorvato por g do adsorvente)

C_{eq}^{ads} : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L ou mol/L)

K_F, n : coeficientes a serem determinados empiricamente.

Os parâmetros K_F e n têm sido utilizados para comparar a afinidade e capacidade sorviva dos diferentes sistemas sorvente-sorbato, contudo seu significado em relação a forças e mecanismos de interação ainda é questionável.^{57,58}

2.6.1.2 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir considera uma explicação cinética para o fenômeno da adsorção no qual supõe que a adsorção se dê em uma única camada. Essa isoterma se aplica a sistemas nos quais ocorre adsorção química por ser esta uma adsorção que sempre ocorre em monocamada.⁵

A equação de Langmuir é dada por:

$$\frac{C_{eq}^{ads}}{Q_{eq}^{ads}} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_{eq}^{ads}}{Q_m} \quad (4)$$

Em que:

K_L, Q_m : coeficientes a serem determinados experimentalmente.

O coeficiente Q_m corresponde à concentração superficial máxima de uma monocamada de recobrimento; K_L está relacionado à energia de adsorção e cresce com o aumento das forças das ligações da adsorção; Q_{eq}^{ads} refere-se a quantidade adsorvida e C_{eq}^{ads} a concentração do adsorvato no equilíbrio.

3. SITUAÇÃO ATUAL

A agricultura representa um setor importante para a economia brasileira, porém o intenso uso de agroquímicos nas lavouras gera degradação do solo e contaminação dos recursos hídricos.^{59,60}

A contaminação de solos e corpos d'água por compostos organoclorados foi verificada mundialmente na década de 60. Devido à falta de estabilidade e alta toxicidade desses compostos problemas ambientais surgiram, como a bioacumulação, persistência, entre outros.^{61,62} Em função dos efeitos deletérios causados ao meio ambiente esses agroquímicos foram proibidos a partir da década de 70 em países desenvolvidos. No Brasil, esses defensivos agrícolas são reconhecidos legalmente desde o início de 1980, época em que seu uso passou a ser restringido.⁶³

Devido ao efeito da diluição e por serem pouco solúveis em água os organoclorados são encontrados em baixas concentrações, porém mesmo nestas condições apresentam riscos aos seres humanos e organismos aquáticos.⁶⁴

A atrazina é um exemplo de herbicida organoclorado que já foi proibido em diversos países por ser considerado um dos agroquímicos de maior potencial para a contaminação do lençol freático e de águas superficiais¹, porém sua aplicação no Brasil ainda é frequente, conforme revela dados do IBAMA no qual a atrazina se classificou em terceiro lugar no ranking dos ingredientes ativos mais vendidos em 2013.⁶⁵

Entre as alternativas tecnológicas para remoção da atrazina em sistemas de tratamento de água, a adsorção em carvão ativado tem sido utilizada para o enquadramento das águas de abastecimento público aos padrões de potabilidade.⁶⁶

Os agroquímicos nos cursos de água são considerados tóxicos para os organismos aquáticos. Técnicas para remediar esse problema são investigadas para cumprir as normas de potabilidade. Dessa forma, neste trabalho buscou-se estudar a capacidade de adsorção do biocarvão e de rejeitos de carvão mineral na remoção do herbicida atrazina, a fim de determinar a eficácia desses materiais como adsorventes, como uma alternativa ao carvão ativado.

4. OBJETIVOS

Os objetivos gerais deste trabalho foram investigar o potencial de matrizes carbonosas no tratamento de águas contaminadas pelo herbicida atrazina. No presente trabalho empregou-se água deionizada para os ensaios de adsorção.

Para atingir objetivo três estudos principais foram propostos:

1. Funcionalização de matrizes carbonosas e caracterização dos adsorventes
2. Avaliação da capacidade de sorção e dessorção do herbicida atrazina por amostras carbonosas originais e oxidadas.
3. Comparação do poder de adsorção das matrizes carbonosas com o do carvão ativado comercial.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Processos convencionais, tais como cloração, coagulação, filtração lenta, e aeração são ineficazes para remoção de atrazina^{67,68,69}. Entre as técnicas disponíveis, para remoção desse herbicida de águas residuais e de solo contaminado, estão: tratamento químico, incineração, adsorção, fitorremediação e biodegradação^{70,71,72,73}. No entanto as mais eficazes para remoção de s-triazinas incluem a adsorção em carvão ativado, ozonização e radiação ultravioleta.^{74,75}

O uso de carvão ativado é amplamente reconhecido como a melhor tecnologia disponível para o controle de muitos pesticidas e produtos químicos orgânicos presentes na água.⁷⁶

O uso da tecnologia de adsorção em carvão ativado para tratamento de fontes de água contaminadas apresenta vantagens sobre outras tecnologias, incluindo: a não ocorrência de formação de produtos secundários oriundos da oxidação, como acontece com nos sistemas de oxidação UV ou ozônio; sua aplicação é fácil; a dosagem pode ser controlada; e, além disso, remove gosto e odor.⁷⁷

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície o carvão ativado por apresentar elevada área superficial e porosidade é muito eficiente na remoção de uma gama de pesticidas presente em águas residuais^{77,78,79}. Todavia, o seu preço é elevado, o que leva pesquisadores a procurar adsorventes de baixo custo para fins de remediação.

Assim, o presente Projeto Tecnológico visa avaliar o potencial do biocarvão e de rejeitos de beneficiamento de carvão mineral na adsorção de atrazina, com vistas a sua eventual aplicação em tratamento de efluentes contaminados com o herbicida.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no laboratório de Química do Solo do Departamento de Físico-Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

6.1 Adsorventes e herbicida

Estudou-se duas amostras minerais e duas amostras vegetais, sendo elas: rejeito de beneficiamento de carvão da mina Cruz de Malta (RBC), rejeito de beneficiamento de carvão Forquilha (FORQ), biocarvão (BIO) e carvão ativado comercial (CATIV).

Os rejeitos de carvão estudados são provenientes da região carbonífera de Santa Catarina e são oriundos das jazidas das camadas geológicas Barro Branco e Bonito, que contêm carvão tipo betuminoso alto volátil A, considerado de melhor qualidade que o riograndense (Tabela 2).

Tabela 2. Identificação dos rejeitos de carvão.

Amostra	Identificação	Local de origem	Camada geológica
Rejeito de beneficiamento de carvão Cruz de Malta	RBC	Mina Cruz de Malta (Treviso – SC)	Bonito Inferior
Rejeito de beneficiamento de carvão Forquilha	FORQ	Mina Cooperminas (Forquilha – SC)	Barro Branco

O biocarvão utilizado no experimento consiste em finos de carvão, resíduos do carvão gerado a partir da queima de eucalipto, que foram utilizados na indústria siderúrgica. O tamanho de 45% das partículas do carvão vegetal é menor que 2 mm. O processo de pirólise para sua produção não foi controlado e a temperatura oscilou em torno de 300 e 400°C.

O Carvão Ativado Alpha W 810 Umectado (CATIV) foi cedido pela empresa Alphacarbo e possui a seguinte especificação: carvão ativado de origem vegetal, produzido a partir da reação da madeira carbonizada com vapor de água e oxigênio, em temperaturas superiores a 800 °C. É um produto indicado para tratamento de

águas municipais, águas industriais, purificação de soluções, tratamento de efluentes industriais, entre outras.

Os sólidos adsorventes utilizados neste trabalho foram secos a temperatura ambiente e macerados em gral de ágata e posteriormente secos em estufa à 60°C.

O herbicida atrazina com 98,5% de pureza foi cedido pela Milênia.

6.2 Caracterização dos materiais

6.2.1 Análise Elementar de Carbono e Nitrogênio

A análise elementar (determinação dos teores de C, H, N) foi realizada nas amostras originais (sem nenhum tratamento), nas amostras oxidadas (tratadas com HNO₃ 25%) e nas amostras tratadas com HF 10%, por combustão seca (Perkin Elmer 2400). A razão C/N (m/m) e a razão atômica (H/C) foram calculadas. A razão C/N informa sobre a inserção de N na estrutura da amostra e a razão H/C informa sobre o grau de aromaticidade: quanto menor o índice H/C, mais condensada será a estrutura⁸⁰

6.2.2 Análise Espectroscópica no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

Analisou-se por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) as amostras originais e as amostras submetidas ao tratamento com HNO₃ 25%, sendo que todas foram tratadas com HF 10%. Utilizou-se o equipamento Shimadzu FTIR 8300 com varredura de espectro de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 32 scans, utilizando-se 1 mg de amostra e 100 mg de KBr. A partir da localização das bandas dos espectros, os grupos funcionais das amostras foram identificados. As bandas de absorção dos espectros foram atribuídas segundo Tan⁸¹ e Farmer⁸².

6.2.3 Análise Termogravimétrica – TGA

Amostras originais e amostras oxidadas com HNO₃ 25% e originais após tratadas com HF 10% foram analisadas por termogravimetria. As curvas de termo decomposição foram obtidas em um analisador termogravimétrico TGA Q-50 TA Instruments com 10 mg de amostra sob atmosfera inerte. A massa inicial foi estabilizada a 45°C e a curva de aquecimento foi obtida com uma rampa de aquecimento de 20°C min⁻¹ até atingir a temperatura de 105°C com uma isoterma de

5 minutos, seguindo o aquecimento a uma taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir a temperatura de 1000°C na segunda rampa de aquecimento. O quociente da perda de massa entre a região de 400 a 600°C (Δm_2) somada à da região 600 a 1000°C (Δm_3) pela região de 105 a 400°C ($\Delta m_2 + \Delta m_3 / \Delta m_1$) foi calculado e denominado como o índice termogravimétrico (ITG)⁸³. Quanto maior o valor do índice maior a termoestabilidade da amostra.

6.2.4 Microscopia eletrônica de varredura e análise Quantitativa por Espectrometria energia dispersiva de Raios X

As amostras originais e as tratadas com HNO_3 25% foram submetidas à análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em equipamento Jeol Scanning Microscope (JSM 5800) com detector de energia dispersiva de raios-X (EDS). As amostras foram fixadas em suportes de alumínio, com auxílio de fita dupla face e metalizadas com ouro. As micrografias foram obtidas com voltagem de 10kV e aumento entre 850 e 25000 vezes. Em cada micrografia, foi realizada análise por EDS para determinação dos metais Al, Fe, Si, O, C, N entre outros. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

6.3 Oxidação das amostras carbonosas

O tratamento com solução de HNO_3 25 % foi realizado segundo método adaptado de Trompowsky⁸⁴, descrito por Leite²¹. Foram pesadas $2,0\text{ g}$ da amostra em balão de 250 mL , após foram adicionados 100 mL de solução de HNO_3 25 %. O sistema ficou mantido sob refluxo durante 4 horas. Após o aquecimento, o balão contendo a solução ácida foi deixado em repouso durante a noite para resfriamento e decantação da amostra carbonosa. O sobrenadante foi separado da amostra por centrifugação. A amostra sólida foi lavada com água destilada três vezes e transferida para um copo de vidro pré-pesado e seco em estufa a 60°C . Após secagem, a amostra foi resfriada em dessecador. O rendimento da nitração foi calculado gravimetricamente pela fórmula da equação (5) e a composição elementar foi determinada por combustão seca.

$$\text{Rendimento} = \left(\frac{m_f}{m_i} \times 100\% \right) \quad (5)$$

Na qual, m_i é a massa inicial na nitração e m_f é a massa remanescente da nitração.

6.4 Desmineralização das amostras com solução de HF 10 %

Previamente às análises de FTIR e C,H,N as amostras originais e oxidadas foram desmineralizadas em duplicata com solução de HF 10% (v/v)⁸⁵. Para a análise de TGA, as amostras originais foram submetidas ao mesmo tratamento para a concentração da parte orgânica da amostra e solubilização da matriz inorgânica. Cerca de 10 g de amostras, pesados em tubos de polietileno, foram adicionados 30 mL de solução de HF 10%, e o tubo foi agitado mecanicamente durante 2 horas. A suspensão foi centrifugada (2500 rpm, 10 minutos) e o sobrenadante removido e descartado. Este procedimento foi repetido seis vezes. O resíduo sólido contendo a fração orgânica enriquecida foi lavado três vezes com água destilada para remover o HF residual, e as amostras foram secas em estufa a 60°C.

6.5 Determinação de isotermas de sorção e dessorção de atrazina nas matrizes carbonosas

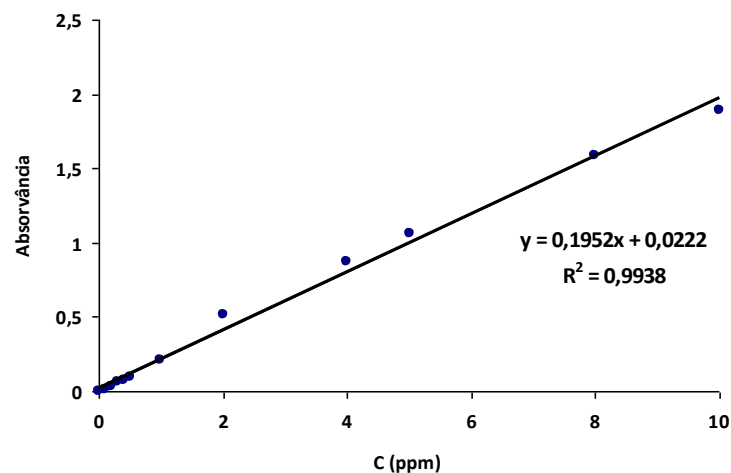
A sorção da atrazina foi realizada em amostras carbonosas originais e nas oxidadas cujas características químicas foram determinadas previamente. Empregando-se tubos de centrífuga de 50 mL adicionou-se a cada um deles 0,3 g de adsorvente e 30 mL de solução de atrazina nas concentrações de 0, 1, 2, 4, 5 e 10 mg ATZ L⁻¹, em meio de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, para simular a força iônica da água. Após 24 horas de agitação no escuro, a suspensão foi centrifugada (2500 rpm durante 15 minutos) e o sobrenadante foi filtrado em filtro de papel qualitativo para eliminar partículas suspensas. Após, foi armazenado em frascos escuros. Alíquotas dos sobrenadante foram retiradas para determinação da concentração da atrazina em equilíbrio na solução do adsorvente (C^{ads}_{eq}), por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) a 222 nm.

Ao resíduo da sorção foi adicionado 30 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e a suspensão foi agitada por 24 horas para promover a dessorção. O sobrenadante foi separado por centrifugação. A concentração de atrazina em solução foi determinada por espectroscopia UV-Vis, conforme procedimento descrito em Ávila, no qual determinou a absorvância máxima da atrazina em 222 nm após traçar o espectro de uma solução de 15 mg L⁻¹ de ATZ em meio de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ na região de 200 a 800 nm.⁸⁶

Para a curva de calibração (Figura 4) foram preparadas soluções aquosas de ATZ em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ nas concentrações 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1; 2; 4; 5; 8 e

10 mg L⁻¹. As soluções padrão foram obtidas por diluição de uma solução de 10 mg L⁻¹ de ATZ em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, preparada a partir de uma solução de 100 mg L⁻¹ de atrazina com 98,5% de pureza. Após, quantificou-se a curva no equipamento UV-160 A Shimadzu.

Figura 4. Curva de calibração da ATZ em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹



A quantidade de atrazina adsorvida (Q_{ads}) às partículas do adsorvente foi calculada pela diferença entre a concentração inicial (C_0) adicionada à matriz carbonosa e a concentração final em equilíbrio, equação 6.

$$Q_{ads} (mg ATZ g^{-1} adsorvente) = \frac{[C_0 - C_{eq}](mg ATZ L^{-1}) \times V(L)}{m_{ads}(g)} \quad (6)$$

Na qual:

Q_{ads} = quantidade do herbicida adsorvido

C_0 = concentração inicial do herbicida na solução

C_{eq} = concentração do pesticida na solução em equilíbrio com o adsorvente

V = volume da solução do herbicida

m_{ads} = massa do adsorvente

A quantidade de atrazina dessorvida (Q_{ds}) foi calculada pela diferença entre C_{eq} e C_{eq}^{ds} (concentração em equilíbrio após dessorção). Foram aplicados os modelos de Freundlich e de Langmuir aos dados de adsorção e os parâmetros K_F e K_L e foram calculados.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Composição elementar dos adsorventes

O teor de C dos adsorventes variou entre 7 e 72% e o de N entre 0,27 e 1,37 % (Tabela 3). O maior valor foi observado para o CATIV o que é devido à concentração de C da biomassa durante a pirólise²³. Durante esse processo ocorre a volatilização das estruturas contendo N levando ao empobrecimento em N, conforme indica a elevada razão C/N dessa amostra. A amostra BIO apresentou teor de C de 52,16 % e o maior teor de N 1,37 % do grupo (Tabela 3). Essa amostra de carvão vegetal foi produzida em carvoarias artesanais⁸⁷ e durante esse processo provavelmente ocorreu perda de compostos de C e de N via oxidação.

As amostras RBC e FORQ apresentaram os menores teores de C e de N (Tabela 3). Esses rejeitos minerais, quando comparados aos adsorventes de origem vegetal, apresentaram uma menor proporção da fração orgânica e esse fato deve-se, à sua composição que contém um elevado teor de cinzas²¹. A razão C/N oscilou em torno de 27, e a baixa concentração de estruturas nitrogenadas é usual para amostras carbonosas minerais⁸⁸.

Tabela 3. Composição elementar dos adsorventes RBC, FORQ, BIO e CATIV.

Matrizes	C	H	N	C/N	H/C
	(%)				
RBC	8,79	1,26	0,33	26,64	1,72
FORQ	7,57	1,32	0,27	28,04	2,09
BIO	52,16	2,67	1,37	38,07	0,61
CATIV	71,11	2,17	0,37	192,20	0,37

A razão H/C foi mais baixa nas duas amostras de origem vegetal e isso indica que houve concentração do C na forma reduzida e formação de estruturas aromáticas

condensadas durante sua manufatura por pirólise. Já para as amostras inorgânicas o valor foi elevado para esse tipo de amostra. Provavelmente parte do H determinado provém de estruturas inorgânicas e, portanto pouco pode ser inferido sobre o grau de condensação das amostras a partir desse índice.

7.2 Efeito do tratamento de desmineralização na composição elementar das amostras

O tratamento com solução de HF 10% é empregado para desmineralização de amostras terrestres com a finalidade de concentrar a fração orgânica da amostra e assim permitir a sua investigação por técnicas espectroscópicas, químicas e termogravimétricas, entre outras^{89,90}.

Após tratamento com solução de HF 10% as amostras RBC, FORQ e BIO, identificadas por RBC HF, FORQ HF e BIO HF, apresentaram aumento dos teores de C, H e de N (Tabela 4). Esse tratamento solubiliza óxidos, silicatos e carbonatos, concentrando a fração orgânica⁹¹. Leite, demonstra em seus estudos a ocorrência de redução no teor de cinzas para os rejeitos de carvão após tratamento com HF 10%, sugerindo uma eficiente solubilização da fração mineral.²¹

Tabela 4. Composição elementar, razão C/N e razão atômica H/C dos adsorventes RBC, FORQ, BIO após tratamento com HF 10%.

Matrizes	C _{HF}	H _{HF}	N _{HF}	C _{HF} /N _{HF}	H _{HF} /C _{HF}
	(%)				
RBC HF	41,08	2,26	0,82	50,10	0,66
FORQ HF	18,53	1,56	0,45	41,18	1,01
BIO HF	58,48	2,99	1,57	37,25	0,61

sub-índice HF: indica os teores obtidos após tratamento com solução de HF 10%

A razão atômica H/C diminuiu nos adsorventes RBC e FORQ após tratamento com HF 10% (Tabela 4). Os valores obtidos para H_{HF}/C_{HF} são coerentes para amostras de carvão mineral, onde o C está em grande parte em estruturas aromáticas.²¹

Para a amostra BIO a razão H/C não se alterou após tratamento com HF 10% bem como a razão C/N. Esse resultado indica que não houve dissolução seletiva de

estruturas contendo C ou N durante o tratamento. Tal comportamento não foi observado para RBC e FORQ. (Tabela 4).

7.3 Efeito do tratamento com solução de HNO₃ na composição das amostras.

Após tratamento com solução de HNO₃ 25% a amostra de rejeito de beneficiamento de carvão Cruz de Malta nitrado (RBCN) apresentou rendimento maior (80,64%) e sugere que não ocorreu perda relevante de massa durante o tratamento.

Para o rejeito de beneficiamento de carvão Forquilha nitrado (FORQN) e para a amostra de biocarvão nitrado (BION) o rendimento foi de 63,80% e 52,40% (Tabela 5). A perda de massa para o adsorvente FORQN pode estar atribuída à dissolução de parte da fração inorgânica, tal como pirita e carbonatos presentes no carvão⁹².

O teor de C de RBC não foi afetado pela nitrção, porém para FORQ e BIO houve uma diminuição de C (Tabela 5). Como era esperado houve aumento no teor de N, indicando a ocorrência de incorporação de N na estrutura das matrizes estudadas e conseqüentemente a diminuição da razão C/N que variou em torno de 9 a 19 para as amostras estudadas (Tabela 5). Nas amostras RBC e FORQ ocorreu diminuição do teor de H após tratamento com HNO₃ 25%, o que levou à diminuição da razão H/C. Já para a amostra BIO não ocorreu alteração relevante de teor de H (Tabelas 3 e 5).

Tabela 5. Rendimento do tratamento com solução de HNO₃ 25%, composição elemental, razão C/N e razão atômica H/C das amostras RBC, FORQ e BIO tratadas.

Matrizes	Rendimento	C	H	N	C/N	H/C
	(%)		(%)			
RBCN	80,64	8,81	1,11	0,80	11,01	1,51
FORQN	63,80	5,94	1,07	0,64	9,28	2,16
BION	52,40	47,11	2,43	2,48	18,99	0,62

O tratamento com solução de HF 10% nas amostras RBC e FORQ tratadas com solução de HNO₃ 25% promoveu aumento nos teores de C, H e N (Tabela 6), como já observado para as amostras não tratadas com ácido nítrico (Tabela 4). A razão C/N aumentou indicando que o tratamento de desmineralização removeu parte do N inserido na estrutura pelo tratamento com HNO₃ 25%. Possivelmente, nesse caso, durante a reação com HNO₃ 25% o N não tenha se ligado quimicamente à estrutura do carvão e tenha sido solubilizado no tratamento com HF 10%. Como observado para as amostras originais, a razão H/C diminuiu após tratamento com HF 10%, comprovando que nas amostras não desmineralizadas o H determinado se origina também da fração inorgânica. Comparando-se os dados das amostras desmineralizadas antes e após a nitração (Tabela 4 e Tabela 6), observa-se que para RBC e FORQ a razão H/C diminuiu após nitração. Esse comportamento foi também observado por Leite²¹ e isso foi atribuído à inserção do grupo nitro em estruturas aromáticas.

Já para a amostra BION, a razão C/N e a razão H/C pouco variaram após tratamento com HF 10% (Tabelas 5 e 6). Esses resultados sugerem que na amostra BION a inserção de grupos nitro ocorreu via ligação química mais forte do que nas outras duas amostras. A amostra RBCN, após tratamento com HF 10%, apresentou o menor rendimento do grupo, e isso se deve provavelmente à solubilização de parte da fração mineral durante o tratamento com HNO₃ 25%, uma vez que houve aumento do teor de C (Tabela 6).

Tabela 6. Rendimento, composição elementar, razão C/N e razão atômica H/C após tratamento com HF 10% dos adsorventes RBC, FORQ e BIO tratados com solução de HNO₃ 25%.

Matrizes	Rendimento	C _{HF}	H _{HF}	N _{HF}	C _{HF} /N _{HF}	H _{HF} /C _{HF}
	(%)		(%)			
RBCN HF	59,42	49,14	2,34	3,61	13,61	0,57
FORQN HF	72,78	46,18	2,48	3,83	12,06	0,64
BION HF	85,47	53,45	2,67	2,91	18,37	0,60

sub-índice HF: indica os teores obtidos após tratamento com solução de HF 10%

7.4 Composição química das matrizes avaliada por FTIR

Os espectros de FTIR das amostras dos adsorventes RBC, FORQ e BIO tratadas com solução de HF 10% apresentaram bandas oriundas principalmente de grupos funcionais da matriz inorgânica (Figura 5a, 5c e 5e): banda na região entre 3429 a 3403 cm^{-1} devido ao estiramento OH em ligação de H; bandas na região de 2470 a 2358 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico do CO_2 ; bandas na região de 1623 a 1619 cm^{-1} atribuída à deformação angular da água de hidratação e bandas na região 1200 a 1065 cm^{-1} devido ao estiramento Si-O. Nesses espectros é possível observar ainda um ombro em 2923 e 2917 cm^{-1} , atribuído ao estiramento C-H de alifáticos. A dominância dos espectros por bandas de grupos inorgânicos indica que o tratamento com solução de HF 10% não foi eficaz em concentrar a fração orgânica como também que possa ter ocorrido neoformação de fases minerais durante o processo⁸⁹.

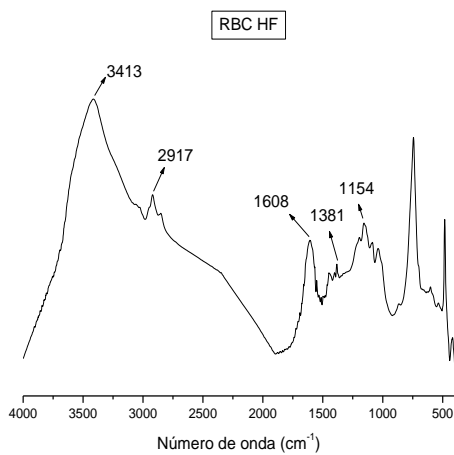
Um elevado teor de cinzas das amostras RBC e FORQ (46 e 49%) após tratamento com HF 10% foi observado também por Leite²¹. A amostra de carvão ativado (Figura 5g) apresentou um espectro com bandas em 3424 cm^{-1} (estiramento OH em ligação de H); banda na região de 2363 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico do CO_2 e banda em torno de 1100 cm^{-1} atribuída aos grupos contendo Si-O. Espectro semelhante de carvão ativado foi obtido por Brum et al., que observaram a supressão das bandas dos grupos alifáticos após pirólise da biomassa.⁹³

Os espectros das amostras que sofreram nitratação e foram posteriormente tratadas com HF 10% apresentaram melhor resolução para as bandas dos grupos funcionais orgânicos, indicando que o tratamento foi mais eficaz em concentrar a fração orgânica comparativamente às amostras não nitradas. Nesses espectros, as principais bandas de absorção (Figura 5b, 5d, 5f) e suas respectivas atribuições foram: banda na região de 3424 a 3403 cm^{-1} devido ao estiramento OH em ligação de H; banda em 2938 a 2902 cm^{-1} correspondente a estiramentos de C-H de alifáticos; banda na região de 2537 cm^{-1} atribuída à deformação axial de O-H em ligação de H⁹⁴; banda em torno de 1714 a 1709 cm^{-1} devido à deformação axial de C=O de grupos carboxílicos; banda em de 1614 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=C de aromáticos; banda em 1529 e 1534 cm^{-1} atribuída à deformação axial de C-N e deformação axial de NO_2 ; banda em 1334 cm^{-1} devido à deformação C-H de alifáticos; banda em torno de 1249 cm^{-1} devido à deformação axial de C-O de grupos carboxílicos; banda em torno de 1028 cm^{-1} atribuído ao estiramento da fração mineral Si-O.

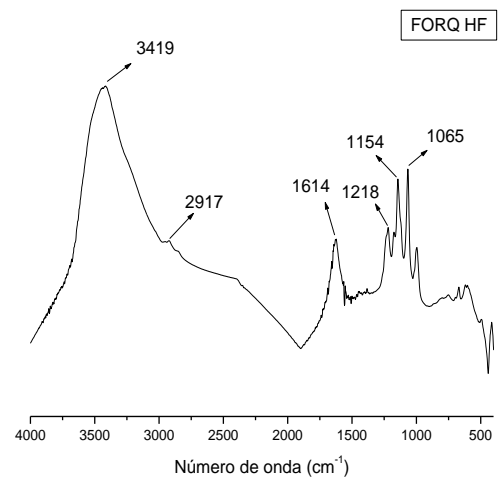
A presença de grupos nitrogenados e a de carboxilas nas amostras nitradas confirma a oxidação e a inserção de nitrogênio nas amostras após tratamento com solução de HNO_3 25%.

Figura 5. Espectros de FTIR dos adsorventes tratados com HF 10%: RBC (a), RBCN (b), FORQ (c), FORQN (d), BIO (e), BION (f) e CATIV (g), não tratado com HF.

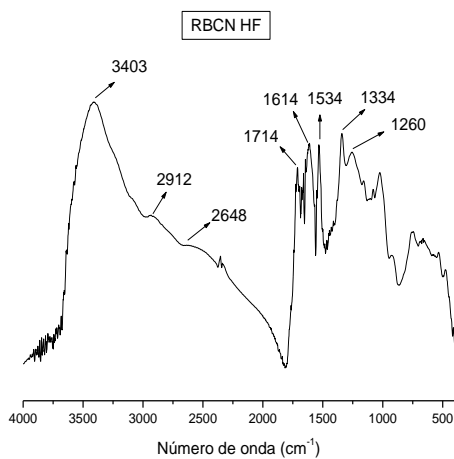
a)



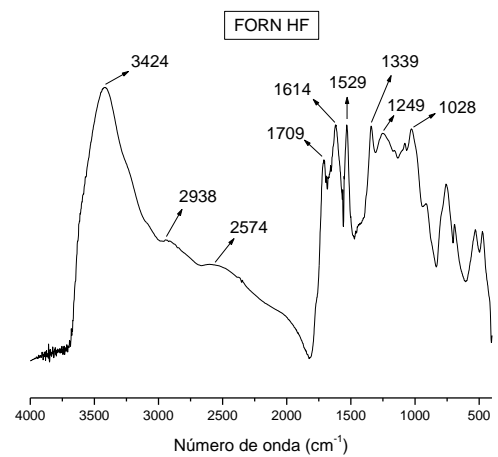
c)



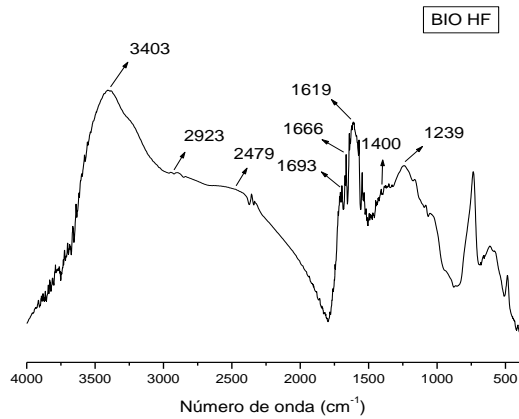
b)



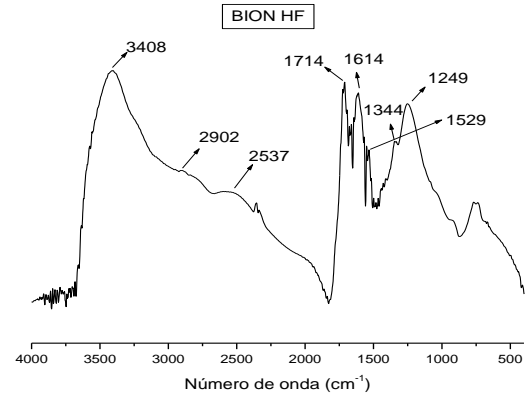
d)



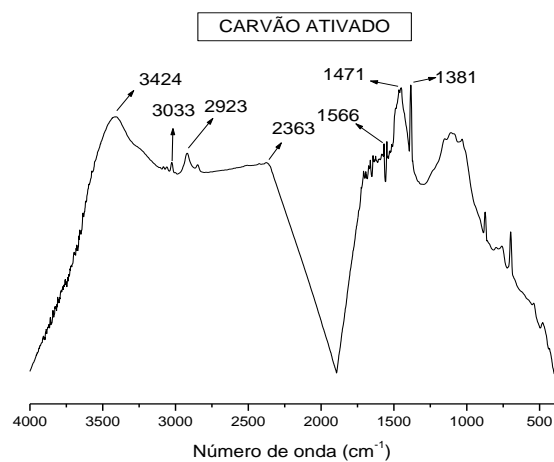
e)



f)



g)



7.5 Comportamento térmico dos adsorventes

Os termogramas das amostras originais, nitradas e tratadas com HF 10% apresentaram uma curva contínua de perda de massa principalmente entre as temperaturas de 300 e 600 °C (Figura 6). Na região de $30 < T < 105^\circ\text{C}$ a perda de massa no aquecimento sob atmosfera inerte variou de 0,52 a 4,95 para as amostras RBC e FORQ (originais, nitradas e tratadas com HF 10%), indicando baixo teor de umidade nas amostras. Para a amostra de BIO (BIO e BION) o teor de umidade foi

maior (de 8 a 10%) e isso pode ser devido a maior superfície específica da amostra vegetal que adsorve mais água comparativamente às amostras minerais.

Para as amostras originais, na região de 105 a 400° C (Δm_1) a perda de massa variou entre 1,27 a 6,62 %, nessa região de temperatura ocorre a decomposição de grupos funcionais mais termolábeis, tais como grupos fenólicos e carboxílicos, estruturas alifáticas tipo alquil e O-alquil^{89,95}. Na região de 400 a 600° C, Δm_2 variou entre 5,25 a 9,97 % e na região entre 600 e 1000°C a perda de massa foi de 3,57 a 10,31% (Tabela 7). Na região de Δm_2 a perda de massa ocorre principalmente devido à decomposição de estruturas aromáticas, enquanto na região Δm_3 ocorre a decomposição de estruturas aromáticas polimerizadas⁹⁶. A massa residual $T \geq 1000^\circ\text{C}$ foi maior para RBC e FORQ em comparação ao BIO. Esse comportamento era esperado uma vez que as duas amostras de rejeito de carvão apresentam um elevado teor de materiais inertes¹⁰, em comparação ao biocarvão que é oriundo da pirólise de biomassa em temperaturas amenas.

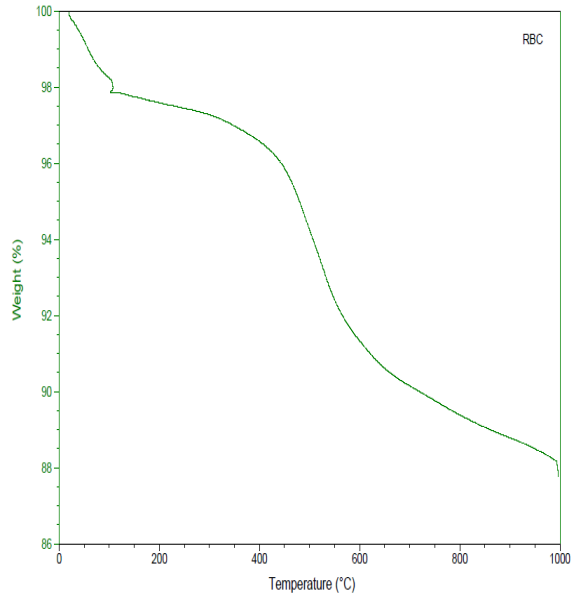
O menor valor de ITG para o biocarvão em relação aos rejeitos FORQ e RBC indica sua menor estabilidade térmica, portanto menor condensação estrutural, em comparação às amostras de carvão mineral.

Para as amostras FORQ e BIO a nitração promoveu diminuição de perda de massa na região entre 30 e 105°C (0,52 e 8,6%) indicando um aumento da termolabilidade nessas duas amostras. Já para o adsorvente RBC ocorreu diminuição do resíduo de 88% para 76% a $T \geq 1000^\circ$ (Tabela 7). Porém, a diminuição do valor de ITG após a nitração nas três amostras confirma o aumento da termolabilidade em todas as matrizes empregadas como adsorvente. Esse resultado está associado à inserção de grupos funcionais e/ou oxidação das estruturas, tornando as amostras mais termolábeis após tratamento com HNO_3 conforme já observado por Leite¹⁰.

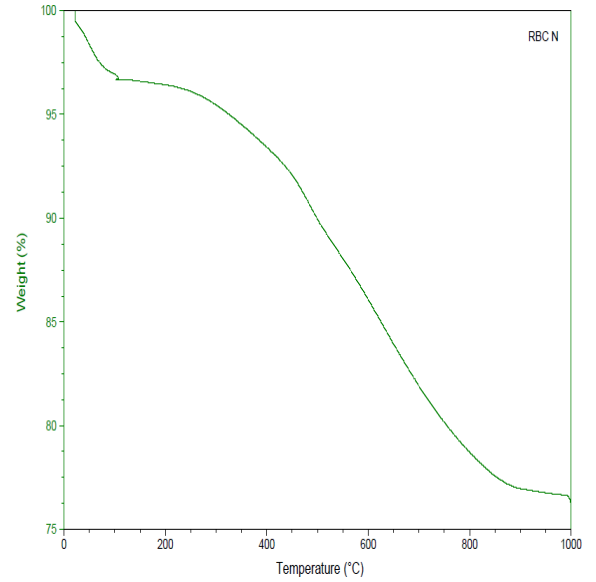
Após tratamento com solução de HF 10% as amostras RBC, FORQ e BIO apresentaram menor valor para massa residual $T \geq 1000^\circ\text{C}$, que sofreu redução de aproximadamente 88-65% para 58-63% (Tabela 7). Esse resultado evidencia que houve remoção parcial da fração inorgânica desses adsorventes após tratamento. O valor de ITG aumentou em RBC e diminuiu em FORQ e BIO, indicando que o tratamento com solução de HF 10% teve efeito diferenciado na termolabilidade das três amostras.

Figura 6. Termogramas das amostras: RBC (a), RBCN (b), RBCHF (c), FORQ (d), FORQN (e), FORQHF (f), BIO (g), BION (h) e BIOHF (i).

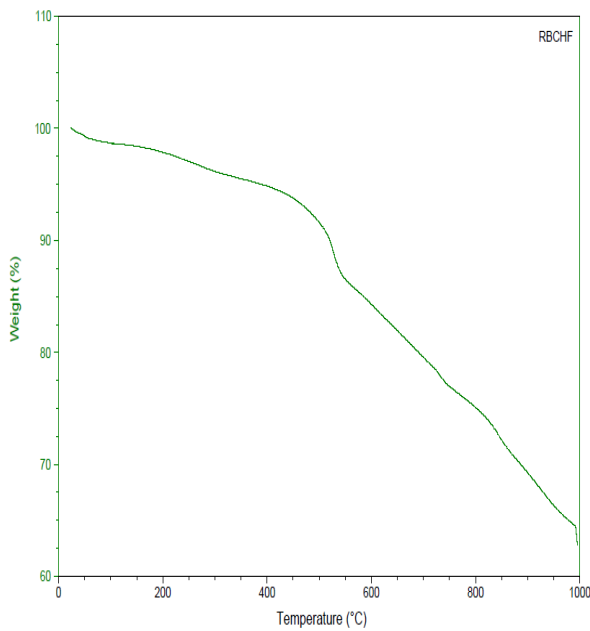
a) RBC



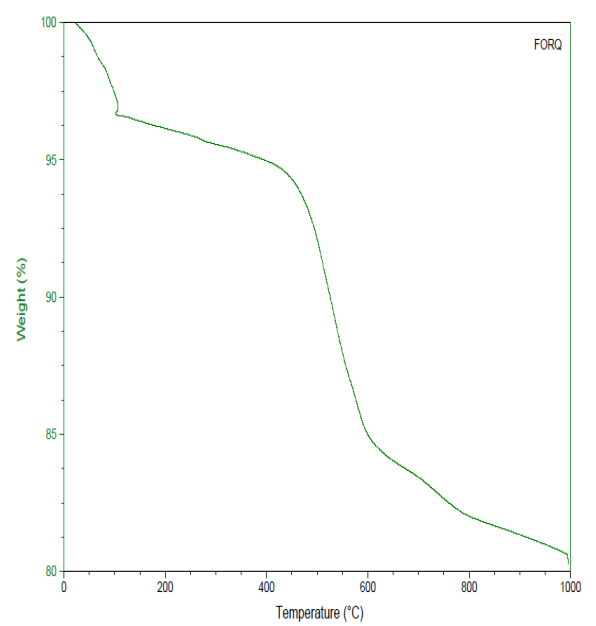
b) RBCN



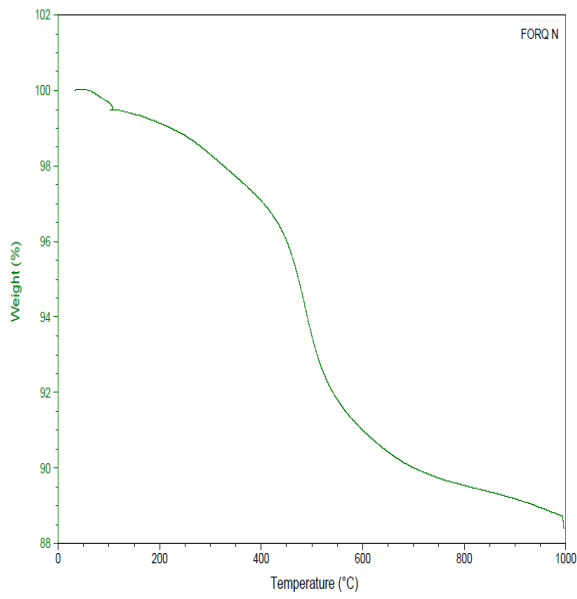
c) RBCHF



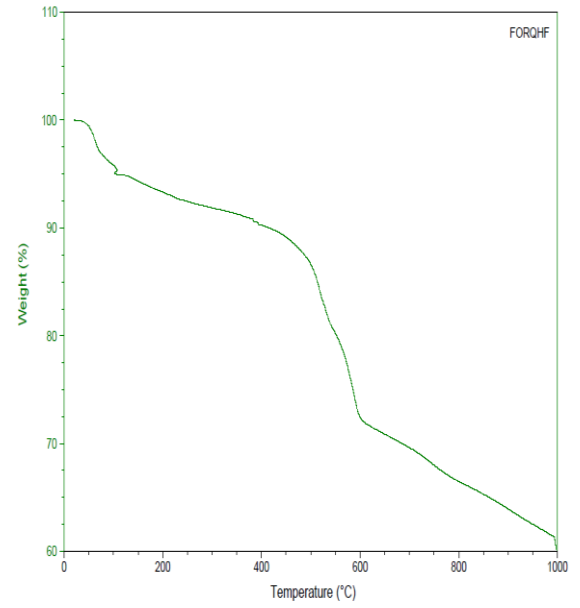
d) FORQ



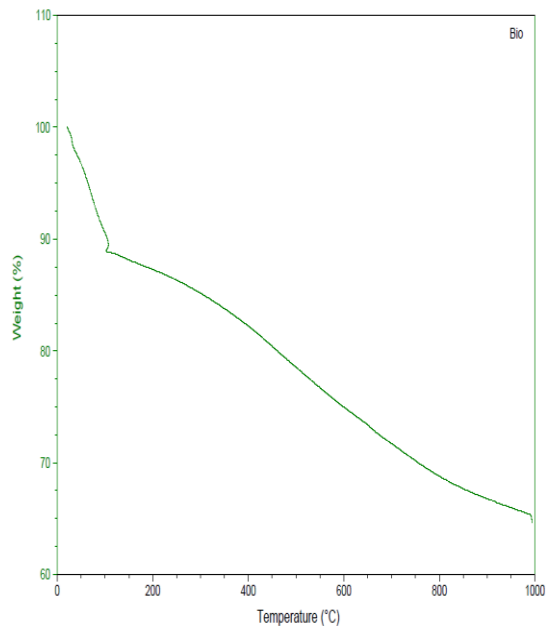
e) FORQN



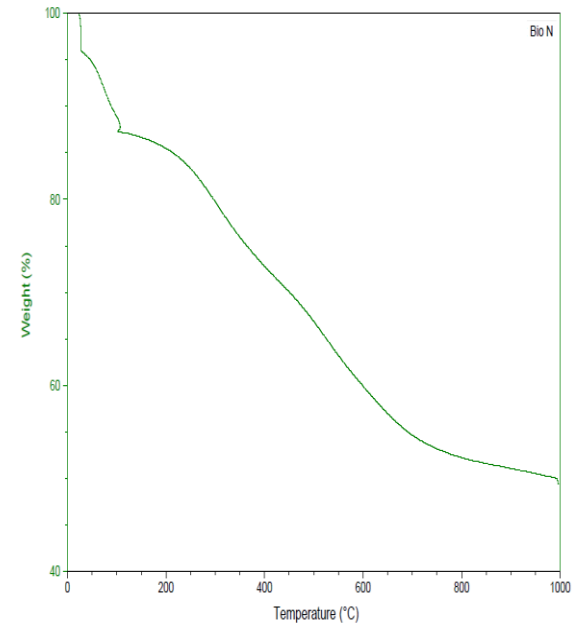
f) FORQHF



g) BIO



h) BION



i) BIOHF

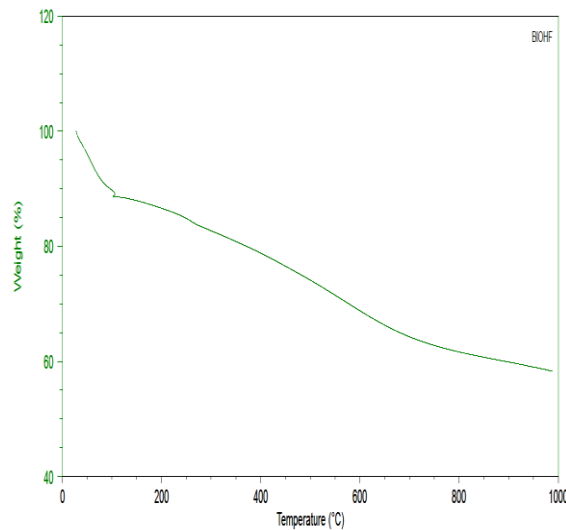


Tabela 7. Perda de massa (%) na análise termogravimétrica em três intervalos de temperatura (ΔT), massa do resíduo para $T \geq 1000^\circ\text{C}$ e índice termogravimétricos ITG para as amostras RBC, RBCN, RBCHF, FORQ, FORQN, FORQHF, BIO, BION e BIOHF.

Matrizes	Δm_0 (%)	Δm_1 (%)	Δm_2 (%)	Δm_3 (%)	Resíduo (%) $T \geq 1000^\circ\text{C}$	ITG
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$		
	(105-30)	(400-105)	(600-400)	(1000-600)		
RBC	1,83	1,27	5,25	3,57	87,76	6,94
RBCN	2,52	3,27	7,33	9,76	76,33	5,23
RBCHF	1,24	3,71	10,53	21,38	62,94	8,60
FORQ	3,21	1,67	9,97	4,63	80,36	8,74
FORQN	0,52	2,40	6,08	2,61	88,39	3,62
FORQHF	4,95	4,74	17,82	12,08	60,36	6,31
BIO	10,01	6,62	7,24	10,31	64,68	2,65
BION	8,61	14,42	12,87	10,57	49,37	1,63
BIOHF	10,64	9,78	10,00	10,51	58,32	2,10

7.6 Isotermas de adsorção de atrazina em matrizes carbonosas

As isotermas de adsorção de atrazina nas matrizes carbonosas encontram-se representadas na Figura 7. Os resultados da adsorção na amostra de biocarvão nitrado não serão apresentados porque ocorreu dispersão da amostra após a adsorção o que impediu a determinação da atrazina por espectroscopia UV/Vis.

Nas amostras RBC, RBCN, FORQN e BIO a curva da isoterma apresentou formato assintótico horizontal, porém a saturação não foi alcançada experimentalmente em nenhum dos sistemas estudados (Figuras 7a, 7b, 7d e 7e). Nas amostras FORQ (Figura 7c) e CATIV (Figura 7f) a isoterma apresenta forma linear. No caso de FORQ esse comportamento é devido a baixa afinidade do adsorvente pela atrazina, enquanto no caso do CATIV esse comportamento é devido à elevada afinidade, o que leva à elevada adsorção por parte desse adsorvente.

Ao determinar-se a primeira derivada das curvas exponenciais é possível definir o valor de C_{eq} para o ponto de saturação. Esses valores foram 15,86 ppm para RBC; 3,94 ppm para RBCN; 8,87 para FORQN e 10,33 ppm para BIO. A partir desses valores calculou-se o valor de $Q_{ads\ máximo}$ para cada adsorvente (Tabela 8).

A partir das curvas calculou-se também o K_d , que relaciona Q_{ads}/C_{eq} . Para tal foi considerado um ponto de C_{eq} na porção linear da curva ($C_{eq,i}$) e calculou-se Q_{ads} correspondente ($Q_{ads,i}$). Os valores de K_d encontram-se na Tabela 8.

Tanto $Q_{ads\ máximo}$ como K_d aumentaram após a nitração em cada adsorvente. Uma vez que a atrazina se adsorve na matéria orgânica principalmente via interações hidrofóbicas⁹⁷, esse aumento da capacidade adsortiva e aumento da afinidade deve-se a um efeito na morfologia da superfície do adsorvente e não está relacionado diretamente à oxidação e inserção do N na amostra (Tabela 8, Figura 8)²². Possivelmente o tratamento com solução de HNO_3 25% ao oxidar a amostra carbonosa aumenta a superfície específica expondo assim mais sítios hidrofóbicos sortivos. A diminuição do valor de ITG após nitração evidencia a diminuição da termoestabilidade da estrutura provavelmente devido à diminuição da condensação aromática. A correlação inversa obtida entre razão C/N e $Q_{ads\ máximo}$ indica o efeito indireto da nitração no aumento de sítios de adsorção (Figura 8).

O carvão ativado apresentou o maior valor para K_d das amostras estudadas e isso provavelmente se deva à sua elevada superfície específica (500 a 1500m²).⁹⁸

Para as amostras RBC, RBCN, FORQ, FORQN e BIO os pontos obtidos na dessorção tendem à origem e portanto indicam que ocorreu a remoção do adsorvato

da superfície do sólido adsorvente, sendo assim um fenômeno reversível, (Figura 7). Os resultados de dessorção para BION e CATIV não são apresentados, pois para o primeiro a sorção foi pouco satisfatória e para o CATIV houve interferência nas leituras no UV-Vis, possivelmente por ser uma amostra heterogênea.

Nas Figuras 9 e 10 estão representadas as curvas da linearização da isoterma de Langmuir e Freundlich, respectivamente, para a adsorção da atrazina nos adsorventes empregados. Nas Tabela 9 e 10 encontram-se os parâmetros de cada modelo determinados para cada adsorvente.

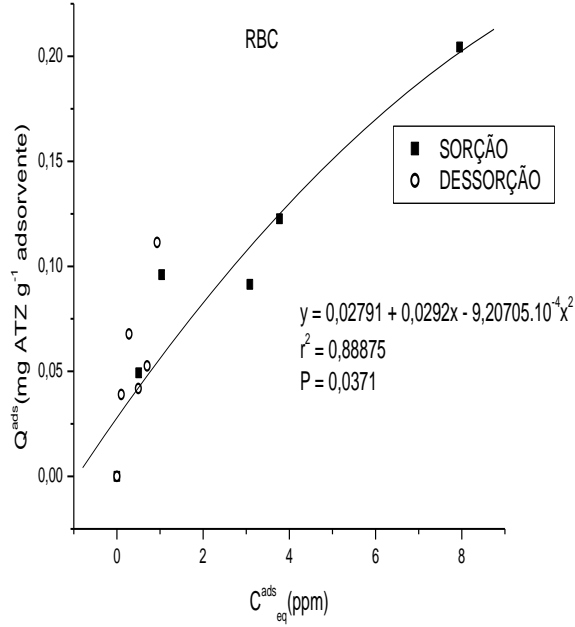
Para as amostras RBCN e FORQN os dois modelos apresentaram bons valores experimentais ($R^2 > 0,91$) enquanto para RBC e BIO o modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich (Tabela 10). Para FORQ a adsorção se verifica principalmente em monocamada, nas amostras RBC e BIO principalmente em camadas múltiplas, enquanto nas amostras RBCN e FORQN os dois tipos de mecanismos poderiam estar ocorrendo. Já para a amostra de CATIV o melhor ajuste foi o de Freundlich, porém o R^2 foi baixo comparativamente às demais amostras (Tabela 10).

Para as amostras RBC, RBCN e FORQN o parâmetro Q_m , se aproximou do valor obtido experimentalmente (Tabela 8 e 9). Para RBC a nitração promoveu um aumento na constante K_L e K_d seguiu a mesma tendência de comportamento (Tabela 8 e 9). Para o adsorvente FORQ observa-se que o parâmetro Q_m aumenta após a nitração, no entanto K_L apresenta uma diminuição, enquanto K_d aumenta. Esses resultados contraditórios para as diferentes amostras sugerem que a adsorção de atrazina nas diferentes matrizes carbonosas não seguem os fundamentos do modelo de Langmuir.

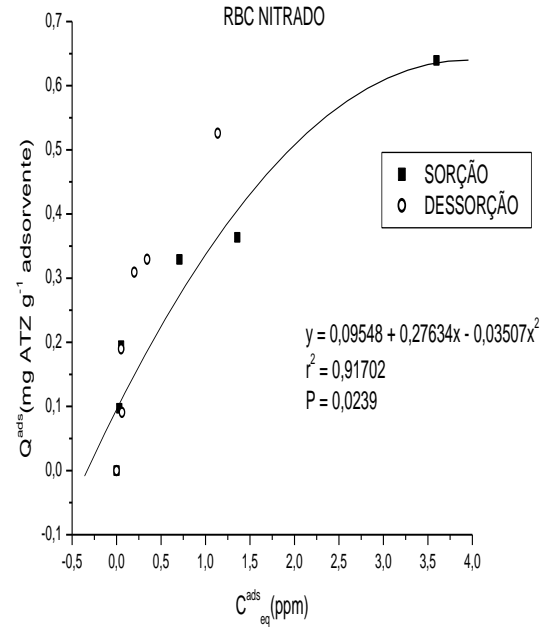
O modelo de Freundlich é função de dois parâmetros, K_F e do expoente $1/n$. A nitração promoveu aumento do valor de K_F dos adsorventes RBC e FORQ, ou seja, a capacidade de adsorção elevou-se após esse tratamento (Tabela 10), conforme observado experimentalmente. O BIO apresentou valor de K_F próximo ao FORQN e o carvão ativado o valor mais elevado. Para as amostras carbonosas estudadas, os valores de n variaram de 1,25 a 4,0. Para a amostra RBC, n aumentou após nitração como era esperado, enquanto para FORQ esse parâmetro diminuiu. Esses resultados discrepantes entre as duas amostras questiona a aplicação desse modelo para o fenômeno estudado.

Figura 7. Isotermas de adsorção do herbicida atrazina sobre os adsorventes: RBC (a), RBCN (b), FORQ (c), FORQN (d), BIO (e) e CATIV (f).

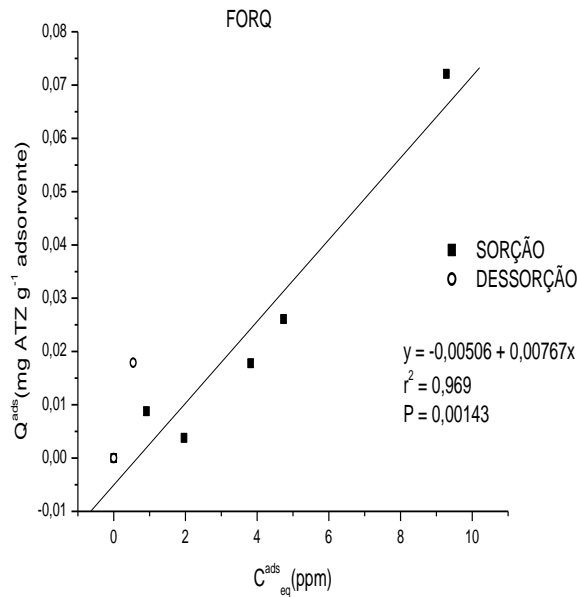
a)



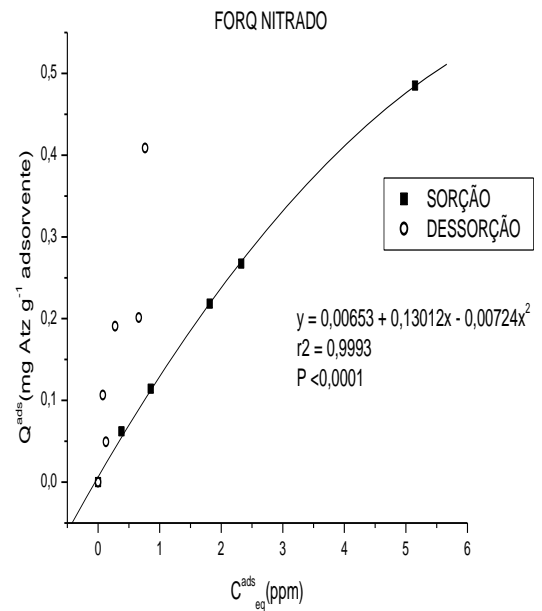
b)



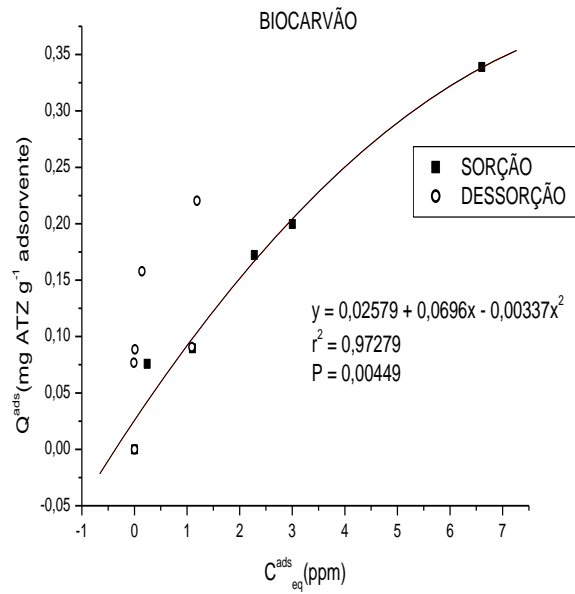
c)



d)



e)



f)

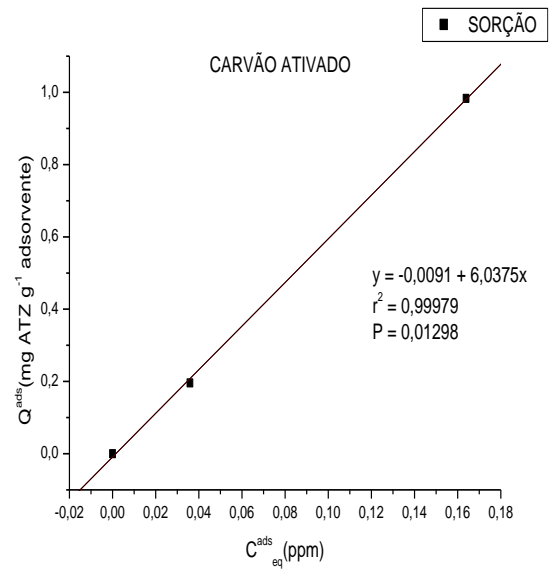


Figura 8. Relação entre razão C/N e $Q_{\text{ads}}^{\text{máximo}}$ do herbicida atrazina.

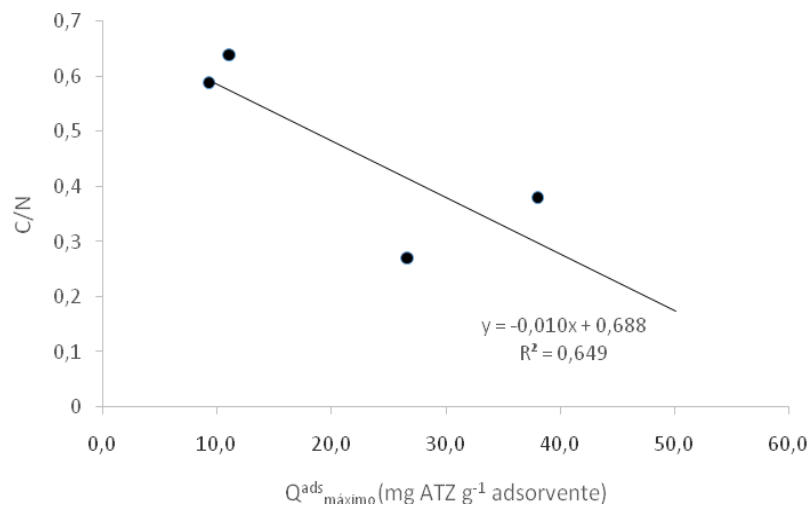
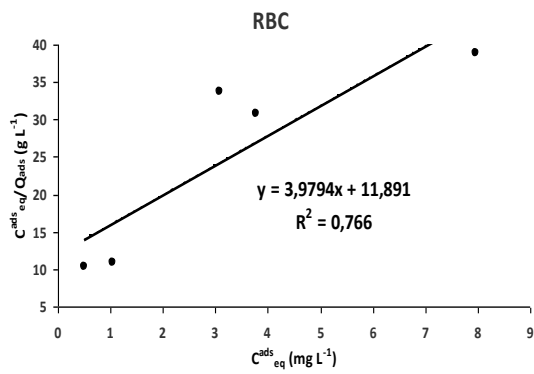
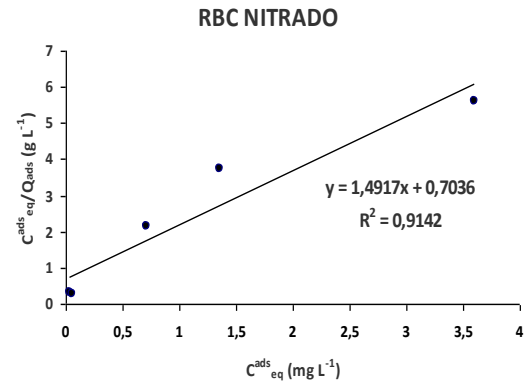


Figura 9. Isotermas de Langmuir referente à adsorção da atrazina sobre os adsorventes: RBC (a), RBCN (b), FORQ (c), FORQN (d), BIO (e), e CATIV (f).

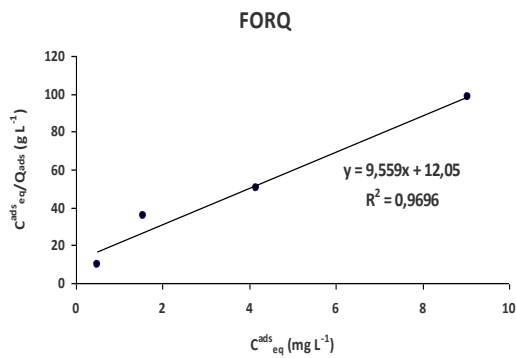
a)



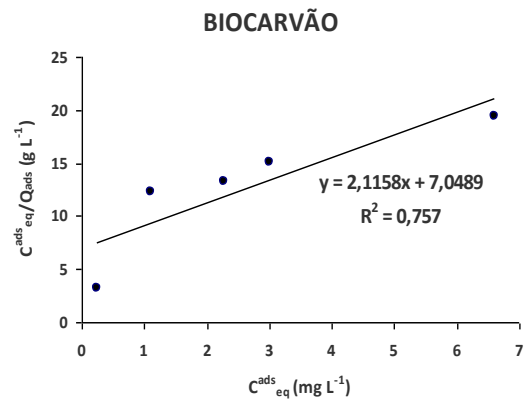
b)



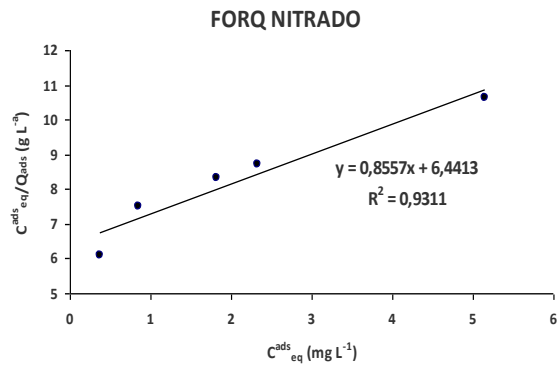
c)



e)



d)



f)

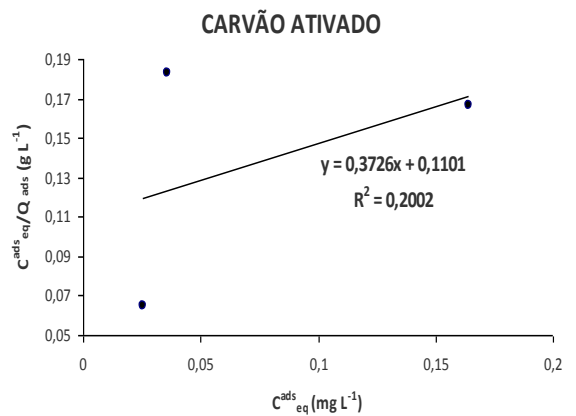
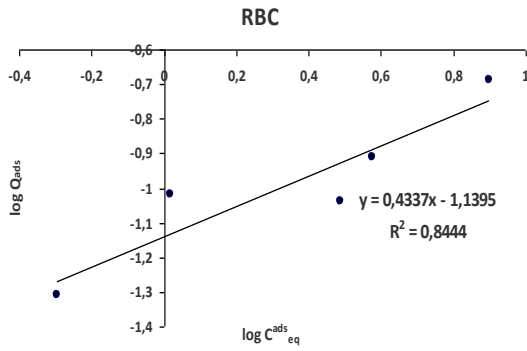
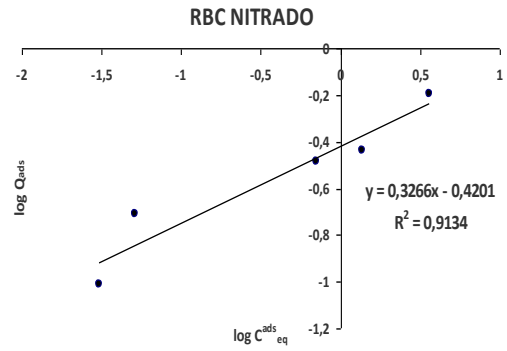


Figura 10. Isotermas de Freundlich referente à adsorção da atrazina sobre os adsorventes: RBC (a), RBCN (b), FORQ (c), FORQN (d), BIO (e), e CATIV (f).

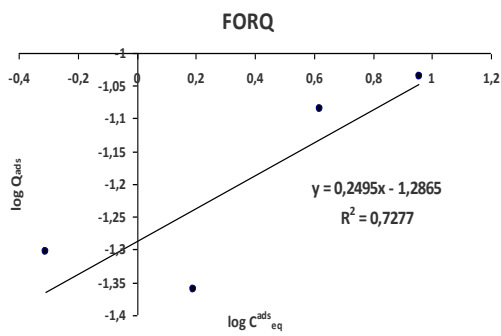
a)



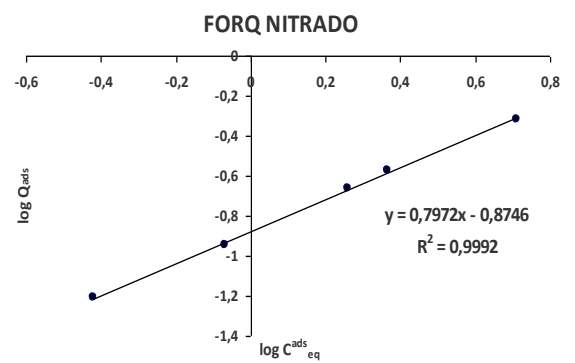
b)



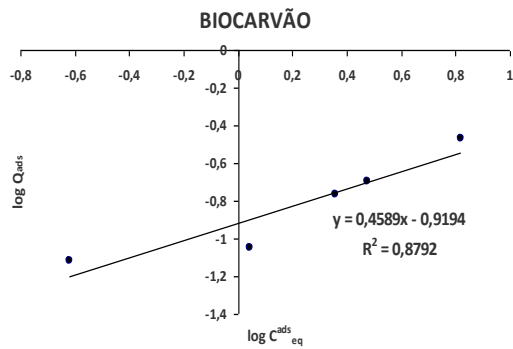
c)



d)



e)



f)

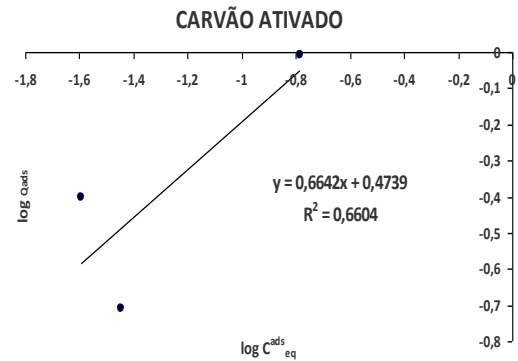


Tabela 8. Parâmetros de adsorção obtidos das curvas da Figura 7, para as respectivas matrizes carbonosas.

Matrizes	Q_{ads} máximo (mg ATZ g ⁻¹)	$C_{eq,i}$ (ppm)	Q_{ads} para $C_{eq,i}$ (mg ATZ g ⁻¹)	K_d (L g ⁻¹)
RBC	0,27	3,0	0,107	0,036
RBCN	0,64	1,0	0,336	0,336
FORQ	n.d	3,0	0,018	0,006
FORQN	0,59	3,0	0,332	0,110
BIO	0,38	3,0	0,204	0,068
CATIV	n.d	0,1	0,595	5,950

Tabela 9. Parâmetros experimentais da isoterma de Langmuir

Matrizes	Q_m	K_L	R^2
RBC	0,2513	0,3347	0,7660
RBCN	0,6704	2,1200	0,9142
FORQ	0,1046	0,7933	0,9696
FORQN	1,1686	0,1328	0,9311
BIO	0,4726	0,3002	0,7570
BION	n.d	n.d	n.d
CATIV	2,6840	3,3842	0,2002

R^2 : coeficiente de determinação; Q_m : capacidade máxima de adsorção de Langmuir (mg.g⁻¹); K_L : constante de Lagmuir relacionada com a energia de ligação do adsorvato ao adsorvente (L mg⁻¹).

Tabela 10. Parâmetros experimentais da isoterma de Freundlich.

Matrizes	K_F	$1/n$	n	R^2
RBC	0,0725	0,4337	2,30	0,8444
RBCN	0,3801	0,3266	3,06	0,9134
FORQ	0,0517	0,2495	4,01	0,7277
FORQN	0,1335	0,7972	1,25	0,9992
BIO	0,1204	0,4589	2,18	0,8792
BION	n.d	n.d	n.d	n.d
CATIV	2,9781	0,6642	1,51	0,6604

R^2 : coeficiente de determinação; K_F : constante de capacidade de adsorção Freundlich em $[(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}]$; $1/n$: constante de heterogeneidade e afinidade de Freundlich.

7.7 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos adsorventes RBC, RBCN, FORQ, FORQN, BIO e BION foi realizada a fim de observar-se a morfologia e estrutura das matrizes carbonosas (Figura 11).

As micrografias permitem observar uma morfologia de estrutura fibrosa e de superfície irregular para todos os adsorventes estudados (Figura 11). Para o BIO a micrografia com melhor imagem foi obtida com menor resolução do que as demais. Talvez por ser de origem vegetal a técnica de metalização empregada não tenha sido tão adequada como para as outras amostras. Para esse adsorvente é observado poros em formato semi-hexagonal que seria devido à preservação da estrutura do resíduo vegetal que o originou (Figuras 11e e 11f). Embora pouco significativa, observa-se que o tratamento com HNO_3 25% promoveu abertura na estrutura dos adsorventes, para as matrizes carbonosas RBCN e FORQN (Figuras 11b e 11d).

De modo geral, a análise pontual obtida por EDS informa a ocorrência no aumento dos teores de C e um enriquecimento de N para as amostras carbonosas, após tratamento com solução de HNO_3 25%. Os elevados teores de Al e Si nas amostras de RBC e FORQ comprovam a ocorrência de minerais no carvão (Tabela 11). O elevado teor de Si no BIO é devido ao Si estrutural da biomassa queimada. Para o RBC foi observado aumento dos teores de C pela análise de MEV e se confirmou pela análise elementar, porém para FORQ e BIO após nitratação a análise elementar mostrou uma pequena redução no teor de C para esses adsorventes. Essa

diferença provavelmente seja porque no ponto analisado pela análise de MEV esteja concorrendo uma estrutura mais rica em C. A presença de Si nos adsorventes observados por MEV se confirmou por FTIR na região de 1200 a 1065 cm^{-1} devido ao estiramento Si-O.

Tabela 11. Microscopia eletrônica de varredura dos adsorventes RBC (a), RBCN (b), FORQ (c), FORQN (d), BIO (e) e BION (f).

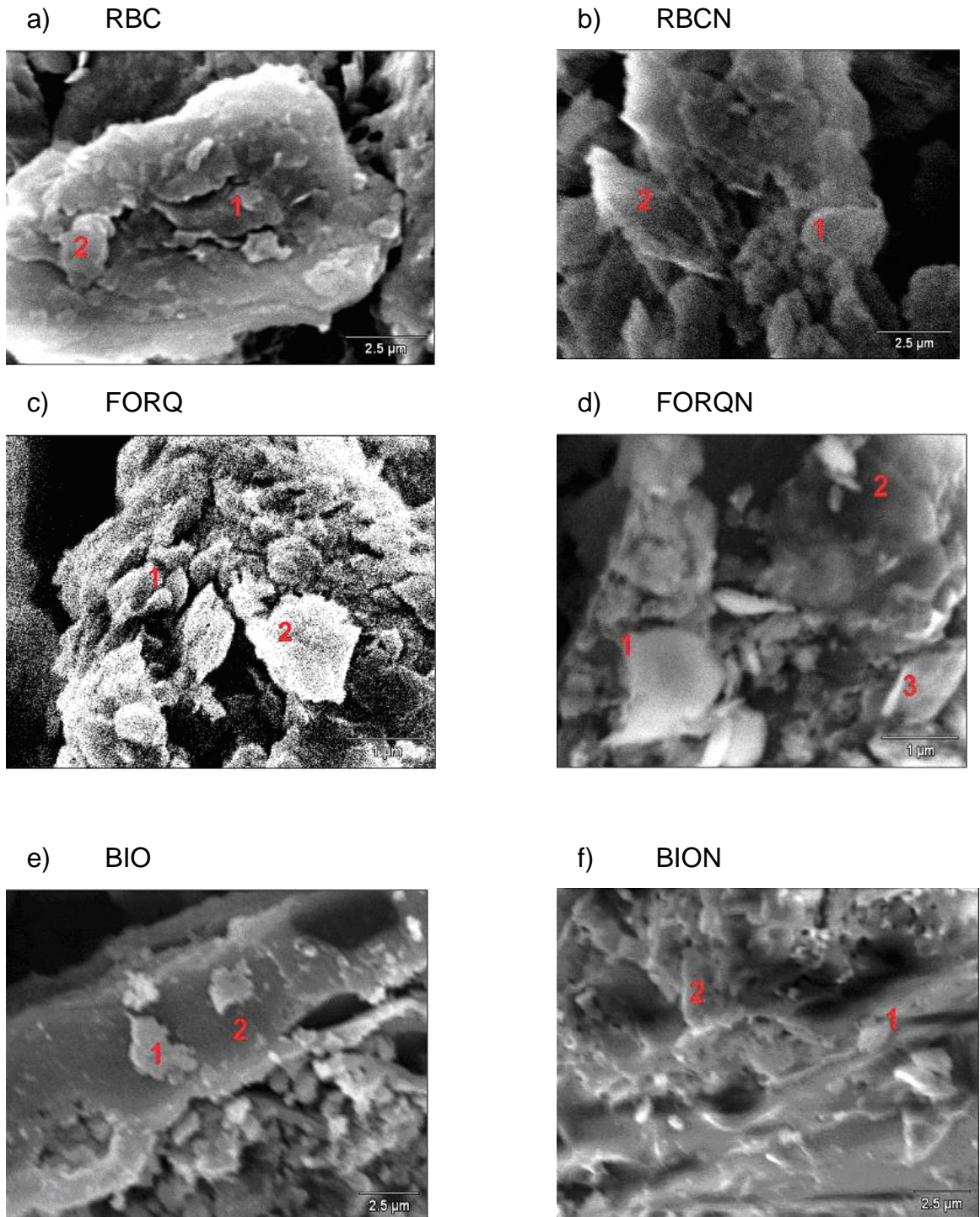


Tabela 11: Teores elementares obtidos por análise de microscopia eletrônica de varredura (EDS) para os adsorventes RBC, RBCN, FORQ, FORQN BIO e BION.

Ponto	C	Al	Si	N
	m/m(%)			
1 (RBC)	2.88	17.64	46.35	1.51
2 (RBC)	5.19	15.86	44.42	2.60
1 (RBC N)	34.04	5.56	44.10	2.64
2 (RBC N)	13.13	13.92	53.67	4.28
1 (FORQ)	0.00	23.63	23.63	n.d
2 (FORQ)	17.48	19.77	19.77	n.d
1 (FORQ N)	42.29	14.39	32.48	0.00
2 (FORQ N)	43.90	13.37	28.08	4.73
3 (FORQ N)	62.85	7.89	15.37	9.06
1 (BIO)	79.92	0.25	1.48	13.99
2 (BIO)	82.93	0.00	0.89	12.73
1 (BION)	82.10	1.67	13.58	0.00
2 (BION)	37.13	0.00	61.14	0.00

Avaliando os resultados constata-se, pela análise elementar, que a desmineralização das amostras carbonosas promoveu a concentração da fração orgânica, fato também evidenciado pela análise termogravimétrica, com a ocorrência da diminuição de massa residual à $T \geq 1000^\circ\text{C}$. No entanto, a identificação de picos dos grupos orgânicos pela análise espectroscópica no infravermelho foi dificultada, revelando que a desmineralização com HF 10% foi pouco eficiente para remover a matriz inorgânica das amostras testadas. A presença de grupos carboxilas e nitrogenados nos espectros de infravermelho, após o tratamento com HNO_3 25%, evidencia a ocorrência de funcionalização das amostras, bem como o aumento da termolabilidade na análise termogravimétrica, indicando que a diminuição da condensação aromática é devida à inserção de grupos funcionais e/ou oxidação das estruturas. As micrografias de RBCN e FORQN ilustram a ocorrência de abertura das estruturas após a nitração. A análise das isotermas indica que devido aos sítios adsortivos ficarem mais expostos após a nitração a capacidade adsortiva dos adsorventes pelo herbicida atrazina é aumentado. A ocorrência da remoção do

adsorvato da superfície dos adsorventes RBC, RBCN, FORQ, FORQN e BIO após a dessorção evidencia um fenômeno reversível. A linearização das isotermas de Freundlich e de Langmuir mostraram que para RBC e RBCN os dois modelos foram adequados para explicar a adsorção, pois os parâmetros obtidos são coerentes com os dados das isotermas experimentais. No entanto, para FORQ e FORQN apesar do elevado ajuste (R^2) os parâmetros obtidos com os modelos contradizem os dados obtidos pelas curvas experimentais e nesse caso os modelos não são adequados para explicar a adsorção de atrazina.

8. ANÁLISE DE CUSTOS

O custo do tratamento de nitração com HNO_3 25% das amostras carbonosas empregadas no presente projeto foi avaliado. A partir dos parâmetros em escala laboratorial foi possível prever o custo desse tratamento em escala industrial.

A nitração das amostras em escala laboratorial foi realizada em soxhlet empregando balões de 250 mL, contudo em escala industrial empregam-se nitradores. Desta forma, foi avaliado o custo da nitração para um reator com capacidade de 500 L.

Por meio de pesquisa de mercado constatou-se que o litro do ácido nítrico empregado no presente estudo custa R\$ 34,00⁹⁹. Um reator de 500 L consumiria em torno de 77 L de ácido para tratar 4 kg de rejeito de carvão mineral, por exemplo. Essa quantidade equivale a um investimento de R\$ 654,00 para obter 1 kg de rejeito tratado, além dos custos com mão-de-obra, perdas durante o processo e energia elétrica para manter o sistema sob aquecimento durante 4h.

O carvão ativado comercializado atualmente para tratamento de água custa R\$ 6.000 a tonelada (R\$ 6,00/kg)^{100,101}. Portanto, os adsorventes nitrados empregados no presente estudo para remoção de atrazina se mostram, todavia mais onerosos do que a aquisição do carvão ativado.

9. CONCLUSÃO

Por meio desse estudo foi constatado que a atrazina se adsorveu reversivelmente em todos os adsorventes empregados, indicando que podem ser reutilizados. As amostras originais BIO e RBC apresentaram adsorvidade mais satisfatória que FORQ para remoção do herbicida.

O tratamento químico com ácido nítrico promoveu o aumento da capacidade de adsorção dos rejeitos RBC e FORQ. Esse resultado está relacionado ao aumento da funcionalização e à inserção de nitrogênio na estrutura das matrizes durante a nitração. No entanto, a eficiência de adsorção desses sólidos após a nitração ainda é menor que a do adsorvente comercial e além disso o custo do tratamento com ácido nítrico é mais elevado que a aquisição do carvão ativado.

10. PERSPECTIVAS

Como etapas futuras desse projeto citam-se:

- Desenvolver métodos oxidativos menos onerosos para otimizar a capacidade de sorção das amostras empregadas;
- Investigar mecanismos de adsorção por meio de técnicas espectroscópicas, tal como FTIR para identificação de sítios de maior afinidade a fim de incrementar esses sítios;
- Determinação da superfície específica em função dos métodos oxidativos para avaliar-se a disponibilização de sítios sortivos.

11. REFERÊNCIAS

- 1) ARIAS, M. E. et al. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 123, n. 4, p. 247 -260, 2008.
- 2) MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from watewaters. **Florida: CRC Press**, p. 186, 1996.
- 3) WEBER, W. J. Physicochemical processes for water quality control. **New York: John Wiley & Sons**, 1972.
- 4) DABROWSKI A. **Studies in Surface Science and Catalysis**. Advisory Editors: B. Delmond and J.T. Yates, Vol 120A. Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection. Vol I: Applications in Industry. Ed. Elsevier Science, p. 9-10,1999.
- 5) SCHIFINO, J. **Tópicos de físico-química**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 341 p. 2013.
- 6) BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. 171 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- 7) MAIA, C. M. B. F. **Produção de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa**. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS. 2011. Aracaju. Matéria orgânica natural e substâncias húmicas: dos avanços das técnicas de caracterização ao seqüestro de C. Anais Aracaju: UFS: IHSS, 2011.
- 8) ANEEL – **Agência Nacional de Energia Elétrica**. Disponível em <http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap9.pdf>. Acesso em: 17 out. 2014.
- 9). CANO, M. T. **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Carvão Mineral Distrito Federal. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3970> Acesso em: 18 set. 2014.
- 10) DNPM. **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br>> Acesso em 26 de out. 2014.
- 11) PORTAL BRASIL. Disponível em <<http://www.brasil.gov.br>> Acesso em 12 dez. 2014.
- 12) BRASIL. **Ministério de Minas e Energia**. Plano Nacional de Energia 2030/Ministério de Minas e Energia; colaboração Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME: EPE, 2007.p. 324: il.
- 13) SUMÁRIO MINERAL 2013 – vol. 33. **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>> Acesso em 07 nov. 2014.
- 14) KALKREUTH, W., et al. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. **International Journal of Coal Geology**. v.68, p. 79-116. 2006.

- 15) RUBIO J. **Anais do I Encontro de Pesquisadores em Carvão no Rio Grande do Sul**. UFRGS. Livro de Resumos, 1985.
- 16) CAMPOS, M. L., et al. Impactos no solo provocados pela mineração e depósito de rejeito de carvão mineral. **Rev. Ci. Agrovet**, v.9, n.2, p.198-205, 2010.
- 17) MACHADO, L. A.; SCHNEIDER, I. A. H. Ensaio estatísticos e cinéticos para a prevenção da geração de drenagem ácida de minas de mineração de carvão com escória de aciaria. **R. Esc. Minas,Ouro Preto** 61(3): 329 - 335, jul. set. 2008.
- 18) BORMA, L.S.; SOARES, P.S.M. Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração. Em: Extração de Ouro – Princípios, tecnologia e meio ambiente. Trindade, B.E.; Barbosa Filho. O. (Eds), **CETEM**, p.243-266, 2002.
- 19) VIGÂNICO, E. M. **Produção de sulfato ferroso a partir de rejeitos de carvão**. 2009. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- 20) FÉRIS, L. A. **Utilização do subproduto do beneficiamento do carvão na remoção de poluentes em meio aquoso**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- 21) LEITE, A. J. B. **Ácidos húmicos de carvões do Sul do Brasil: obtenção e composição química**. 2013. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- 22) PECHO, R. C. **Obtenção de substâncias húmicas a partir do rejeito de carvão mineral: Métodos alternativos e caracterização voltada para possíveis aplicações**. 2013. 149f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- 23) MANGRICH, A. S.; Maia, C. B. F.; Novotny, E. H. Biocarvão, as terras pretas de índios e o sequestro de carbono. **Ciência Hoje**. Maio, 2011.
- 24) CHEN, B.; ZHOU, D.; ZHU, L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n.14, p. 5137 - 5143, 2008.
- 25) HARVEY O. R. et al. Metal Interactions at the Biochar-Water Interface: Energetics and Structure-Sorption Relationships Elucidated by Flow Adsorption Microcalorimetry. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 13, p. 5550–5556, 2011.
- 26) ZHOU, Z. L. et al. Sorptive domains of pine chars as probed by benzene and nitrobenzene. **Environmental Pollution**, v.158, p.201-206, 2009.
- 27) ZHENG, W. et al. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.181, n.1/3, p.121-126 Sept. 2010.
- 28) MAIA, C. M. B. F.; MADARI, B. E.; NOVOTNY, E. H. Advances in biochar research in Brazil. **Dynamic Soil, Dynamic Plant**, v.1, p. 53-58, 2011.

- 29) CHEN, J.; ZHU, D.; SUN, C. Effect of heavy metals on the sorption of hydrophobic organic compounds to wood charcoal. **Environmental Science & Technology**, v. 41 n.7, p. 2536–2541, 2007.
- 30) LIU, Z. G.; ZHANG, F. S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167 n.1-3, Aug. p. 933–939, 2009.
- 31) OLESZCZUK, P. et al. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. **Bioresource Technology**, Essex, v.111, p.84-91, May 2012.
- 32) DECHENE, A.; et al. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. **Chemosphere**, v. 109, p.180-186 Aug. 2014
- 33) NAG S. K. et al. Poor efficacy of herbicides in biochar-amended soils as affected by their chemistry and mode of action. **Chemosphere**, v. 84, Issue 11, p. 1572-1577 Sep. 2011.
- 34) CHENG, C. H. et al. Sorption properties for black carbon (wood char) after long term exposure in soils. **Organic Geochemistry**, v. 70, p. 53-61 May 2014.
- 35) REINOSO, R. F.; MARSH, H.; **Activated Carbon**, 1st ed., Elsevier: London, 2006.
- 36) BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre, Ed. Bookman 2002. Cap 9, p. 489.
- 37) ALMANSA, C.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; Adsorption of methane into ZnCl₂-activated carbon derived discs. **Microporous Mesoporous Mater.** v. 76, n. 1-3, p. 185-191. Dec. 2004.
- 38) CASTILLA, C.M. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83 - 94, 2004.
- 39) DI BERNARDO, L.; COELHO, E.R.C. Remoção de atrazina e metabólitos pela filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular. **Eng Sanit Ambient**, v.17 n.3, p. 269-276, jul/set 2012.
- 40) VIDAL, R. A.; MEROTTO JR., A. **Herbicidologia**. Porto Alegre: Edição dos Autores, 2001. 152 p.
- 41) WEBER, J. B. In: **Properties and behavior of pesticides in soil**. Ed. Honeycutt, R. C. Schabacker, D. J. Mechanisms of pesticide movement into ground water. Boca Raton: Lewis, 1994. p. 15-41.
- 42) LAVORENTI, A. **Comportamento dos herbicidas no meio ambiente**. In: Workshop sobre biodegradação, 1996, Campinas. Anais Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1996. p. 81-115.
- 43) TOMITA R.Y e BEYRUTH Z. Toxicologia de Agrotóxicos em Ambiente Aquático. Biológico. **O Biológico**, São Paulo, v.64, n.2, p.135-142, jul./dez. 2002.
- 44) INOUE, M.H. et al. Critérios para Avaliação do Potencial de Lixiviação dos Herbicidas Comercializados no Estado do Paraná. **Planta Daninha**, v.21, n.2, p.313-323, 2003.

- 45) NIMMO, D.R. **Pesticides**. In: Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications. Ed. G.M. Rand, and S.R. Petrocelli. New York: Hemisphere Publishing Corp. 1985, p. 335-373.
- 46) AGROFIT – **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://agrofit.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 17 set. 2014.
- 47) FRIEDMANN, A. S. Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripuberal exposure. **Reproductive Toxicology**, v. 16, n. 3 p. 275-279, May-June, 2002.
- 48) GIBSON, G. & KOIFMAN, S. Consumo de agrotóxicos e distribuição temporal da proporção de nascimentos masculinos no Estado do Paraná, Brasil. **Revista Panamericana de Salud Pública**, Washington, v. 24, n. 4, p. 240-247, oct. 2008.
- 49) BROUWER, W.W.M.; BOESTEN, J.J.T.I.; SIEGERS, W.G. Adsorption of transformation products of atrazine by soil. **Weed Research**, Oxford, v.30, p.123-128, 1990.
- 50) ÁVILA, L.G. **Xerogéis de mesotriona: síntese, caracterização e sorção em solo**. 2008. 61 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2008.
- 51) FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology**. Macmillan Publishing Company. p. 458. 1993.
- 52) ZANELLA, O. **Sorção de Nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: Estudos de ciclos de sorção/regeneração**. 2012. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- 53) BHALLA, P.N. et al. Imazaquin herbicide. In: SHANER, D.L.; O'CONNOR, S.L. (Ed.). **The Imidazolinone Herbicides**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991. p.237-245.
- 54) SILVA C. M. M. de S.; FAY, E. F. Agrotóxicos e Ambiente. Brasília, DF: Ed. **Embrapa Informação Tecnológica**, 400 p., Cap 3, p. 111, 2004.
- 55) PATERSON, S.; et al. Uptake of organic chemicals by plants: a review of processes, correlations and model. **Chemosphere**, Oxford, v. 21, n.3, p. 297-331, 1990.
- 56) MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater**. Florida: CRC Press, 1996, 186 p.
- 57) SPOSITO, G. **Chemistry of Soil**. New York: Oxford University Press, 1989. 260p.
- 58) SPARKS, D.L. **Environmental of Soil Chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 336p.
- 59) CARTER, A. How pesticides get into water - and proposed reduction measures. **Pesticide Outlook**, v. 11, p.149–156, 2000.
- 60) PEMPKOWIAK, J., TRONCZYNSKI, J. & PAZDRO, K. Spatial and Temporal Gradients of Triazines in the Baltic Sea off Poland. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 12, p. 1082-1089, 2000.

- 61) ROBERTS, T.; HUTSON, D. Metabolic Pathways of Agrochemicals – Part two – Insecticides and Fungicides. **The Royal Society of Chemistry**, Cambridge, p. 3-14, 1999.
- 62) TANABE, S. et al. Organochlorine Pesticide and Polychlorinated Biphenyl Residues in Foodstuffs from Bangkok, Thailand. **Environmental Pollution**, 72(3), p. 191–203, 1991.
- 63) SILVA, M. R. DA; TONIAL, I. B. Verificação dos Teores Residuais de Agroquímicos Organoclorados em Águas, no Rio Chopim e seus Afluentes; Rio Caldeiras, Rio Bandeira e Rio Lontras no Município de Palmas. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 9 n.4, p. 45-55, out/dez 2004.
- 64) DORES, E.F.G.C. e FREIRE, E.M.D.L. 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, 2000.
- 65) IBAMA. Disponível em: <<https://servicos.ibama.gov.br/index.php/difusao-de-conhecimento/relatorio-de-agrotoxicos>> Acesso em 28 nov. 2014
- 66) JIANG, H. & ADAMS, C. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. **Water Research**, v. 40, p.1657-1667, 2006.
- 67) LYKINS, B. W. JR.; KOFFSKEY, W. E.; MILLER, R. G. Chemical products and toxicological effects of disinfection. **Journal American Water Works Association.**, v. 78, p.66-75, 1986.
- 68) MILTNER, R. J. et al. Treatment of seasonal pesticides in surface waters. **J. Am. Water Works Assoc.**, v.81, p.43-52, 1989.
- 69) U.S. **Environmental Protection Agency**. Risk assessment, management and communication of drinking water contamination. EPN 625/4-89/024, B-IO to B-23, Washington, D.C. 1989.
- 70) GHOSH P.K.; PHILIP L. Environmental significance of atrazine in aqueous systems and its removal by biological processes: an over view. **Global Nest Journal**, v. 8, n.2, p.159–178, 2006.
- 71) CHANG S.; LEE S.; JE C. Phytoremediation of atrazine by popular trees: toxicity, uptake and transformation. **Journal of Environmental Science and Health**, v.40, p.801–811, 2005.
- 72) ZHU D.; KWON S.; PIGNATELLO J. Adsorption of single ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermo chemical conditions. **Environmental Science & Technology** v.39, p.3990–3998, 2005.
- 73) CLAUSEN L.; FARICIUS I. Atrazine, isoproturon, mecaprop, 2,4-D and betazone adsorption onto iron oxides. **Journal of Environmental Quality**, v.30, p.858–869, 2001.

- 74) ADAMS, C. D., AND RANDTKE, S. J. Removal of atrazine from drinking water by ozonation. **Journal American Water Works Association.**, v.84, n. 9, p.91-102, 1992.
- 75) HULSEY, R. A., RANDTKE, S. J., ADAMS, C. D., and Long, B. W. Atrazine removal using ozone and GAC: a pilot plant study. **Ozone: Science & Engineering.**, 15, 227-244. 1993.
- 76) KEARNS, J. P., et al. 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data. **Water Research**, v. 62, p. 20-28, 2014.
- 77) ADAMS, C. D.; WATSON T. L. Treatability of s-triazine herbicide metabolites using powdered activated carbon. **Journal of Environmental Engineering**, v.122, p.327-330, 1996.
- 78) SUDHAKAR, Y. **Abatement of endosulfan from water environment by indigenous wood charcoal**, Ph.D. Thesis, IIT, Kharagpur, India, 1999.
- 79) JIANG H. et al. Occurrence and removal of chloro-s-triazine in water treatment plants. **Environmental Science & Technology**, v.40, p.3609-3616, 2006.
- 80) GONZALEZ-VILA, F. J., et al. Structural characteristics and geochemical significance of humic acids isolated from three Spanish lignite deposits. **Science of the Total Environment**, v. 117/118, p.335-343, 1992.
- 81) TAN, K. H.; **Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies**. Marcel Dekker: New Youk, 2003.
- 82) FARMER, V. V. **The Infrared Spectra of Minerals**. Mineralogical Society: London, 1974.
- 83) BENITES, V. M., et.al. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. **Geoderma**, v. 127, p.104-113, 2005.
- 84) TROMPOWSKY, P. M.; et al. Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. **Organic Geochemistry**, v.36, p.1480-1489, 2005.
- 85) GONÇALVES, C. N.; et al. The effect of 10% HF treatment in the resolution of CPMAS ¹³C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. **Geoderma**, v.116, p.373-392, 2003.
- 86) ÁVILA, L. G.; et al. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n.7, p.1727-1733, 2009.
- 87) LEAL, O.A. comunicação pessoal.
- 88) KALKREUTH, W.; et al. Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v.84, p.213-236, 2010.
- 89) POTES, M. L. Matéria orgânica em neossolo de altitude: Influência do manejo da pastagem na sua composição e teor. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p.23-32, 2010.

- 90) SANTANA, G. S.; et al. Substâncias Húmicas e suas interações com Fe e Al em latossolo subtropical. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, p.461-472, 2011.
- 91) Dick, D. P.; Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**. v.124, p.319-333, 2005.
- 92) WHITE, C. M. **Energy & Fuels**, 2005, 19.
- 93) BRUM 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.
- 94) SILVERSTEIN, R M.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 6. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- 95) CRITTER, S. A. M.; AIROLDI, C. J. Thermal Analysis of Brazilian Tropical Soils Originating from Different Sources. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.17, n.7, p. 1250-1258, 2006.
- 96) SPEIGHT, J. G. In: **Mineral Matter, Handbook of Coal Analysis**. John Wiley & Sons. New Jersey, 2005.
- 97) DICK, D. P. et al. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. **Química Nova**, v.33, n.1, p.14-19, 2010.
- 98) NUNES M. R. et al. Active carbon preparation from treads of tire waste for dye removal in waste water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p.2027-2035, 2011.
- 99) SIGMA ALDRICH – catálogo de produtos – ácido nítrico <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/vetec/v000191?lang=pt®ion=BR>> Acesso em: 19 out. 2014.
- 100) FAZENDA-LICITAÇÕES- registro de preços de materiais - PMPA <http://www2.portoalegre.rs.gov.br/smf/default.php?p_secao=194>. Acesso em: 19 out. 2014.
- 101) LICITAÇÕES – pregão eletrônico – SAAE Porto Feliz <<http://www.saaeportofeliz.sp.gov.br/SAAE/upload/LicitacoesPortal/ATA%20-%20Pregão%20Eletrônico%20022013.pdf>> Acesso em: 19 out. 2014.