

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

NATÁLIA GABRIELA PINHEIRO

**REMOÇÃO DE UREIA EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR
ADSORÇÃO E DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA NA PRESENÇA
DE CARVÕES**

Belo Horizonte

2018

UFMG/ ICEx/ DQ 1274^a

D. 700^a

Natália Gabriela Pinheiro

**REMOÇÃO DE UREIA EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR
ADSORÇÃO E DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA NA PRESENÇA
DE CARVÕES**

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas
Gerais, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em
Química – Química Inorgânica.

Belo Horizonte

2018

P654r Pinheiro, Natália Gabriela Silva
2018 Remoção de ureia em soluções aquosas por adsorção e
D decomposição catalítica na presença de carvões
[manuscrito] / Natália Gabriela Silva Pinheiro. 2018.
[x], 70 f. : il.

Orientador: Rochel Montero Lago.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Ureia - Teses 3.
Águas residuais - Teses 4. Urina - Teses 5. Água -
Purificação - Adsorção - Teses 6. Catálise - Teses 7.
Hidrólise - Teses 8. Compostos de carvão - Teses I.
Lago, Rochel Montero, Orientador II. Título.

CDU 043

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX



**"Remoção de Ureia em Soluções Aquosas por Adsorção e Decomposição
Catalítica na Presença de Carvões"**

Natália Gabriela Silva Pinheiro

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Rochel Montero Lago - Orientador
UFMG

Prof. Marcelo Gonçalves Rosmaninho
UFOP

Profa. Camila Costa de Amorim
UFMG

Belo Horizonte, 28 de fevereiro de 2018.

Agradecimentos

À família Pinheiro e família Silva por todo apoio, carinho e cuidado durante toda a minha vida. Em especial aos meus padrinhos queridos Tia Meire, Tia Solange, Vantuir (painho) e Tio Du por me acompanharem sempre. Aos primos, tias e “vó” Tina. Priscila e Rodrigo, por terem colocado em minha vida o Enzo e o Thor, pelos churrascos, cervejas, geladão, sítios em casa com boate! Camila e Watila, pela Lulu, que só me enche de orgulho e felicidade. Manu, por ter colocado o Bê em nossas vidas! Ju, obrigada por chorar e rir comigo! Dividir momentos bons e ruins... Sempre nos apoiaremos!

À minha família Silva Pinheiro: Afonso, você é mais que um pai! Obrigada por ser meu melhor amigo sempre, exemplo homem, trabalho, dedicação e força. Sandra, obrigada por tudo! Você é a personificação de bondade, caridade e apoio ao próximo! Você é a melhor mãe do mundo! Poli, obrigada por ser uma irmã-amiga, coruja, carinhosa. É tudo por vocês!

Amigos que saíram da química para a vida, obrigada por terem tornado esse caminho menos árduo!

Laura, obrigada por ser minha irmã gigante e por usar crocs! Neném e Pepê, por me ensinarem que a máxima “Não dá mais (...)” é uma falácia! Brunim, por sempre ser afim de mim e por me convidar para o seu casamento quando ele acontecer! Guma, por ser o amigo de todas as horas.

Gabriel e Vitor, pela amizade, companheirismo e apoio sempre. Muito obrigada por serem meus amigos e por toda ajuda!!!

Aos companheiros do AFRONTE! e Ocupa ICEx: vocês fizeram a universidade não ser só academicismo para mim.

Aos amigos que saíram da luta para a vida: Dessa (“Desacredita não!!!”) e Romin, obrigada pelos roles no mato e cachus, pelas cervejas, bom papo e boa companhia sempre. David, por ser bom (é a única forma que sei te definir!). Cássios, pelo apoio, cuidado e conversas. Gil, por dividir problemas e alegrias.

A eles que são mais que amigas, são minhas friends! Luquinhas e Lorena, vocês me fizeram sobreviver a esse 2017. Não tem palavras ou qualquer gesto que possa dimensionar a minha gratidão e carinho. Vocês entraram no buraco para me tirar de lá!

A todos do GRUTAm pelo companheirismo, instrução, risadas, cafés e carinho. Vivian e Ray, pela ajuda com análises de MEV e Raman.

Ao meu orientador, Rochel, pela oportunidade, paciência, conhecimento e boas ideias.

Ao Departamento de Química e ao PPGQ pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Resumo

A ureia é largamente utilizada na agricultura como fertilizante, devido ao seu teor de nitrogênio, um macronutriente para plantas, que pode causar problemas ambientais por contaminação de corpos hídricos ou pela volatilização.

Carvões são materiais conhecidos pela alta porosidade, elevada área superficial e capacidade de troca iônica. Essas características o tornam um excelente candidato à adsorção de espécies diversas. Além disso, são bons fornecedores de matéria orgânica. Todas essas qualidades justificam a sua utilização na agricultura.

Este trabalho investigou a adsorção e decomposição de ureia de soluções aquosas na presença dos carvões: ativado comercial, antes e após a inserção de grupos oxigenados na sua superfície; biocarvão oriundo do cultivo da cana-de-açúcar tratado termicamente; carvão vegetal produzido a partir do endocarpo da macauba a diferentes temperaturas.

Todos os materiais obtiveram êxito na remoção de ureia em solução aquosa. Os resultados experimentais obtidos comprovam que a adsorção não é a única responsável pela remoção de ureia das soluções. Durante o contato dos carvões com as soluções ocorre também a hidrólise da ureia no meio, sugerindo que mecanismos de catálise, semelhantes ao da urease estão ocorrendo.

O carvão ativado comercial que não passou por tratamento ácido foi mais eficiente, quando comparado aos que foram tratados.

Os biocarvões atingiram remoção de até 57% de ureia, com capacidade de remoção de 863 mg g⁻¹, para solução com 2,3 g L⁻¹.

Os carvões de macaúba removeram ureia em soluções aquosas por adsorção e degradação.

Palavras-chave: ureia, adsorção, catálise, carvão, reaproveitamento de rejeito

Abstract

Urea is widely used in agriculture as a fertilizer because of its high nitrogen content. Nitrogen, macronutrient for plants, is able to cause many environmental problems by contamination of hydric bodies or volatilization.

Charcoals are materials very known by its high porosity, big superficial area, ionic exchange capacity. These characteristics make them excellent candidates to adsorb many species. Besides that, they are good suppliers of organic matter, justifying their usage in agriculture.

In this work, the adsorption and decomposition of urea aqueous solutions were investigated in the presence of: commercial active carbon, before and after the insertion of oxygenated species in its surface; biocharcoal originated from the farming of thermic treated sugar cane; vegetal charcoal produced from the endocarp of “macauba” seeds at different temperatures.

All the materials were successful in the urea removal from aqueous solution. The experimental findings prove that the adsorptions are not the solely responsible for the urea remove from solutions. During the charcoal contact with the solutions there is also the urea hydrolysis from the media, suggesting that catalytic mechanisms close to that of urease are happening.

The commercial activated carbon that did not passed the acid treatment was the most efficient when compared to the treated ones.

The biocharcoals had removals from even 57% of urea, with removal capacities of 863mg g^{-1} , for solutions with $2,3\text{ g L}^{-1}$.

The charcoals from macauba removed urea in aqueous solutions by adsorption and degradations.

keywords: urea, adsorption, catalysis, chacoal, waste reuse

Lista de Abreviações

CA – Carvão Ativado

CAC – Carvão ativado comercial

CA5 – Carvão ativado comercial funcionalizado com HNO₃ a quente por 5 minutos

CA15 – Carvão ativado comercial funcionalizado com HNO₃ a quente por 15 minutos

CA30 – Carvão ativado comercial funcionalizado com HNO₃ a quente por 30 minutos

BC – Biocarvão

BC400 – Biocarvão tratado a 400 °C

BC600 – Biocarvão tratado a 600 °C

BC800 – Biocarvão tratado a 800 °C

BC1000 – Biocarvão tratado a 1000 °C

CM – Carvão de endocarpo de macaúba

CM300 – Carvão de endocarpo de macaúba produzido a 300 °C

CM450 – Carvão de endocarpo de macaúba produzido a 450 °C

CM600 – Carvão de endocarpo de macaúba produzido a 600 °C

CV – Carvão Vegetal

CO – Carvão de Osso

TG – Análise térmica

TG-MS – Análise térmica acoplada à espectroscopia de massas

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

EDS – Microscopia por espectroscopia dispersiva de energia

COT – Carbono orgânico total

CI – Carbono inorgânico

BET – Isoterma de Adsorção Brunett-Emmer-Teller

UV-Vis – Ultravioleta visível

DTA – Análise térmica diferencial

DFT – Teoria funcional da densidade

Lista de Figuras

Figura 1. Ciclo biogeoquímico do nitrogênio na natureza	1
Figura2. Grupos funcionais ácidos e básicos que podem estar presentes na estrutura do biocarvão	6
Figura3. Sítio ativo da urease	8
Figura4. Remoção de ureia em soluções empregando carvões.	9
Figura 5. Esquema de tratamento ácido para funcionalização de CAC	16
Figura 6. Esquema de tratamento térmico do biocarvão.	18
Figura 7. Esquema de produção do carvão de endocarpo macaúba.	18
Figura 8. Esquema para os testes de eficiência.	17
Figura 9. Teste preliminar para remoção de ureia ($16,8 \text{ g L}^{-1}$) utilizando carvões diversos ..	19
Figura 10. Número de sítios oxigenados antes e após o tratamento ácido	21
Figura 11. Curvas TG obtidas para os carvões em atmosfera de argônio a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	22
Figura 12. Razão m/z dos carvões para CO, CO ₂ , e H ₂ O obtidas por TG-MS em atmosfera de argônio a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	23
Figura 13. Espectros Raman para os carvões com as razões I_G/I_D calculadas	24
Figura 14. Isotermas de adsorção de N ₂ para o carvão ativado comercial antes e após o tratamento ácido	25
Figura 15. Distribuição DFT de tamanho dos poros para o carvão antes e após o tratamento ácido.	26
Figura 17. Imagens obtidas por MEV do carvão antes e após o tratamento ácido por 30 minutos..	27
Figura 18. Curva de calibração (corrigida a diluição) obtida por COT (Carbono Orgânico Total) e CI (Carbono Inorgânico) para as análises de ureia	28
Figura 18. Dados obtidos por COT e CHN para remoção de ureia em soluções com	

concentração de 16,8 g L ⁻¹ , utilizando carvão na concentração de 250 g L ⁻¹	29
Figura 19. Dados para remoção de ureia e carbono inorgânico de soluções de ureia após contato com CAC 250 g L ⁻¹	30
Figura 20. Dados para remoção de ureia e carbono inorgânico de soluções de ureia após contato com CA5 250 g L ⁻¹	31
Figura 21. Dados para remoção de ureia e carbono inorgânico de soluções de ureia após contato com CA15 250 g L ⁻¹	31
Figura 22. Dados para remoção de ureia e carbono inorgânico de soluções de ureia após Contato com CA30 250 g L ⁻¹	32
Figura 23. Variação da concentração de ureia e CI em função da concentração de CAC	33
Figura 24. Curva de calibração para ureia soluções de ureia até 4 g L ⁻¹	34
Figura 25. Curva de calibração para ureia soluções de ureia até 50 g L ⁻¹	34
Figura 26. Capacidade de adsorção dos CA's 1,5 g L ⁻¹ , considerando a adsorção como único fenômeno responsável pela remoção de ureia do meio.	35
Figura 27. Capacidade de adsorção dos CA's 20 g L ⁻¹ , considerando a adsorção como único fenômeno responsável pela remoção de ureia do meio.	36
Figura 28. Efeito do pH na remoção de ureia de soluções 2,0 e 16,8 g L ⁻¹	37
Figura 29. Cinética da remoção de ureia (2,3 g L ⁻¹) empregando CAC 1,5 g L ⁻¹	38
Figura 30. Curvas TG para ureia P.A. e CAC (antes e após a adsorção).	39
Figura 31. Espectros de massas para ureia P.A. e CAC (antes e após a adsorção)	41
Figura 32. Variação do pH e condutividade com a concentração de ureia	43
Figura 33. Dados experimentais de remoção de ureia em função do tempo e concentração de CAC para solução de ureia 30 g L ⁻¹	44
Figura 34. Dados de pH obtidos por medidas diretas e calculados através da equação da reta da solução padrão em função do tempo de contato com CAC sua concentração.....	45
Figura 35. Variação da condutividade em função do tempo de contato com a solução de ureia 30 g L ⁻¹ e em água ultrapura para CAC	47
Figura 36. Dados experimentais de remoção de ureia em função do tempo e concentração de CA15 para solução de ureia 30 g L ⁻¹	48

Figura 37. Dados de pH obtidos por medidas diretas e calculados através da equação da reta da solução padrão em função do tempo de contato com CA15 sua concentração.	49
Figura 38. Variação da condutividade em função do tempo de contato com a solução de ureia 30 g L ⁻¹ e em água ultrapura para CA15	50
Figura 39. Concentração de sítios oxigenados obtidos por titulação potenciométrica para os biocarvões antes e após o tratamento térmico	52
Figura 40. Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético para carvão biocarvões antes e após o tratamento.	53
Figura 41. Espectros Raman para os biocarvões	54
Figura 42. Teste de solubilidade de espécies dos biocarvões em água	55
Figura 43. Remoção de ureia em solução aquosas, utilizando BC's	56
Figura 44. Resultados obtidos COT para solução de ureia 16,8 g L ⁻¹ e 250 g L ⁻¹ dos CM's .	58
Figura 45. Remoção de ureia e evolução de carbono inorgânico em soluções aquosas empregando CM300	59
Figura 46. Remoção de ureia e evolução de carbono inorgânico em soluções aquosas empregando CM300	59
Figura 47. Remoção de ureia e evolução de carbono inorgânico em soluções aquosas empregando CM600.	60

Lista de Tabelas

Tabela 1. Análise elementar de CHN dos carvões antes e após tratamento ácido	20
Tabela 2. Área superficial e volume de poros dos carvões por análise BET	26
Tabela 3. Resultados de adsorção de ureia (q) obtidos por análise de CHN após o experimento de adsorção	30
Tabela 4. Análise elementar de CHN para os carvões de macaúba produzidos.....	64
Tabela 5. Ganho percentual de nitrogênio e carbono nos materiais após o contato com solução de ureia $16,8 \text{ g L}^{-1}$	64

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Urina como fonte de ureia	2
1.2. Ureia e a agricultura	3
1.3. Carvão e agricultura	4
1.4. Carvão ativado (CA).....	4
1.5. Biocarvões	5
1.6. Remoção de ureia	6
1.6.1. Adsorção de ureia em soluções aquosas	6
1.6.2. Decomposição da ureia.....	6
1.7. Objetivos	8
2. MÉTODOS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	9
2.1. Obtenção e modificação dos materiais.....	9
2.1.1. Funcionalização do Carvão Ativado Comercial (CAC).....	9
2.1.2. Biocarvão	10
2.1.3. Carvão de endocarpo de macaúba	11
2.2. Caracterização dos materiais produzidos	12
2.2.1. Análise elementar	12
2.2.2. Titulação ácido base e potenciométrica	12
2.2.3. Análise térmica (TG)	13
2.2.4. Análise térmica acoplada à espectrometria de massas (TG-MS).....	13
2.2.5. Espectroscopia Raman	13
2.2.6. Área superficial específica (BET).....	13
2.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	14
2.3. Testes de eficiência dos materiais.....	14
2.3.1. Carbono orgânico total (COT)	14
2.3.2. Espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis)	14
2.4. Testes de eficiência	14
2.4.1. Testes preliminares de eficiência com carvões diversos.....	15
2.4.2. Testes de eficiência dos carvões ativados antes e após a ativação	16
2.4.3. Testes de eficiência dos biocarvões	16
2.4.4. Testes de eficiência para os carvões de endocarpo de macaúba.....	17
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18

3.1.	Funcionalização do Carvão Ativado Comercial (CAC)	19
3.1.1.	Caracterização	19
3.1.2.	Testes de remoção de ureia de meio aquoso.....	26
3.2.	Tratamento térmico do biocarvão	50
3.2.1.	Caracterização	50
3.2.2.	Testes de remoção de ureia de meio aquoso.....	54
3.3.	Carvão de endocarpo de macaúba	55
3.3.1.	Caracterização	55
3.3.2.	Testes de remoção de ureia em meio aquoso.....	56
4.	CONCLUSÕES, PERSPECTIVAS E PUBLICAÇÕES	60
4.1.	Conclusões.....	60
4.2.	Perspectivas	61
4.3.	Publicações.....	61
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O nitrogênio é encontrado na natureza na forma gasosa, como N_2 , e na forma iônica, como amônio, nitritos e nitratos, principalmente. A sua dinâmica pode ser compreendida através do seu ciclo biogeoquímico, simplificado na figura abaixo (Figura 1)¹.

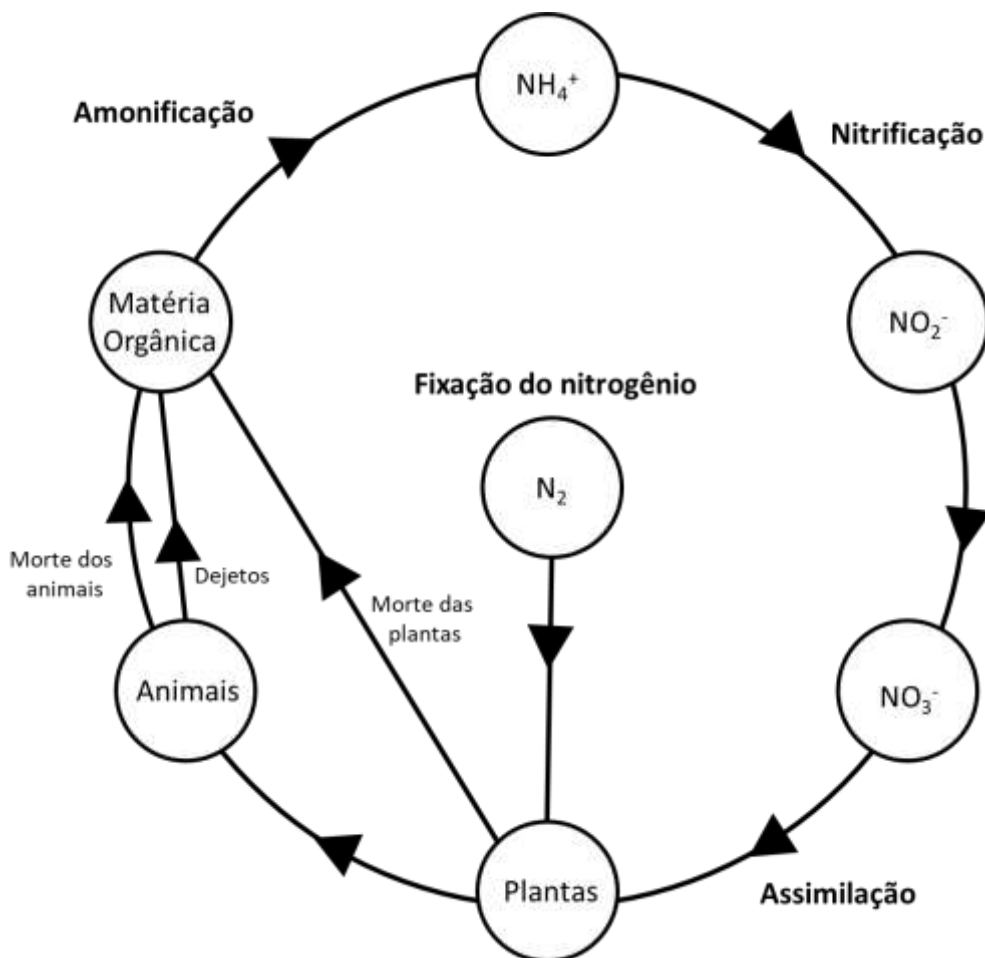


Figura 1. Ciclo biogeoquímico do nitrogênio na natureza

Esse é um processo natural de reciclagem do elemento. O principal repositório de nitrogênio na natureza é a atmosfera. Porém temos outros como a matéria orgânica, solos e oceanos. Apesar de extremamente abundante na atmosfera o nitrogênio é frequentemente o nutriente limitante do crescimento das plantas. Isto acontece porque as plantas apenas conseguem usar o nitrogênio sob as formas de amônio, nitrito e nitrato, cuja existência não é tão abundante. Estes compostos são obtidos através da fixação e nitrificação. A fixação consiste em converter o gás

nitrogênio nas suas formas utilizáveis pelas plantas. Esse processo é feito na atmosfera pelas descargas elétricas e pelas bactérias. A nitrificação é o processo de oxidação do amoníaco, que o transforma em nitratos. Essa etapa é realizada pela ação de bactérias¹.

Para a agricultura, ele é um nutriente essencial, uma vez que é um macronutriente essencial ao crescimento e reprodução das plantas². Por essa importância, faz-se necessário a fertilização dos solos. Assim, esse elemento adquire um valor econômico, se tornando uma mercadoria. Porém, durante o seu uso como fertilizante, ocorre grandes perdas por volatilização na forma de amônia e por lixiviação. Essa perda, além de se configurar como um problema financeiro para o setor, ainda causa a poluição atmosfera, devido a formação de gases NO_x e amônia, contaminação de lençóis freáticos com nitratos e causa a eutrofização de corpos hídricos^{3;4}.

Pensando nessa, dinâmica, do nitrogênio ser um produto de valor agregado, mas que causa problemas ambientais, alternativas para a recuperação desse nutriente devem ser pensadas.

Carvões possuem conhecida capacidade em adsorver espécies de nitrogênio, como a ureia⁵; ^{6; 7} e amônia^{4; 8}. Além disso, esses materiais contam com propriedades importantes para a agricultura⁹.

Assim, a utilização de carvões para adsorção de ureia e seus subprodutos, com posterior aplicação em solos, com a finalidade de aumentar a sua fertilidade e atuar como liberador controlado de nitrogênio é uma área de interesse econômico e ambiental.

1.1. Urina como fonte de ureia

A urina humana é composta majoritariamente por nitrogênio, presente na forma de ureia (cerca de 16 gL⁻¹). Sendo responsável por 80% da carga total de nitrogênio nos efluentes domésticos. O reaproveitamento dos seus nutrientes já é uma prática conhecida da agricultura. Porém, essa prática não é largamente utilizada devido aos problemas de volume, odor, transporte e contaminação¹⁰.

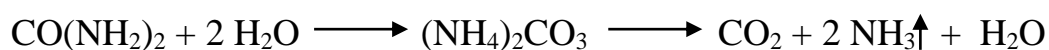
Devido à importância desse elemento para a agricultura e à enorme quantidade desperdiçada diariamente através dos dejetos humanos, vários estudos visando um eficiente reaproveitamento desses nutrientes vem sendo feitos utilizando principalmente processos de precipitação, adsorção, métodos eletroquímicos, aplicação direta in natura após descontaminação, complexação, decapagem e processos combinados. Porém, além de não alcançarem a eficiência

desejada, muitos desses processos são complicados, necessitando de várias etapas ou possuem custo elevado^{6; 7; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19}

1.2. Ureia e a agricultura

Dentre os fertilizantes nitrogenados utilizados no Brasil, mais de 50 % é ureia²⁰. Isso se deve às vantagens, devido ao alto seu teor de nitrogênio e estabilidade durante o armazenamento e transporte. Porém, ao ser utilizada no solo diretamente ocorrem grandes perdas, 20% a 80%, devido à volatilização, na forma de amônia (NH₃)^{21; 22}.

A amônia é formada através da decomposição da ureia, segundo a seguinte equação:



Equação 1. Formação da amônia a partir da decomposição da ureia.

Essa decomposição é catalisada pela ação da enzima urease.

A amônia pode ser convertida a amônio (NH₄⁺) antes que se desprenda do solo, permanecendo no mesmo. Mas essa conversão, provoca aumento do pH do meio, o que pode ser prejudicial²³. O aumento da alcalinidade do solo favorece a atividade da urease, o que por sua vez aumenta a produção de NH₃, além de contribuir para a sua volatilização²⁴.

A perda de nitrogênio para a atmosfera provoca a ineficiência de fertilizantes nitrogenados, causando grandes perdas econômicas para o setor e risco ambiental²¹.

A fim de reduzir essas perdas, busca-se tecnologias para liberação controlada/lenta de nutrientes e/ou que possuam inibidores da urease²¹. Esses materiais devem ser eficientes, possuir baixo custo e não serem tóxicos.

Uma alternativa para contornar esses problemas é investir nas propriedades de materiais já conhecidos na agricultura como insumos, realizando pequenas modificações, para que passem a ter as características desejáveis no controle de nitrogênio^{4; 5; 6; 7; 12; 25}.

Os fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes são insumos básicos que, empregados de forma correta, aumentam a produção agrícola. O Ministério da Agricultura fiscaliza a produção e o comércio de fertilizantes, corretivos e inoculantes, conforme disposto na Lei nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980, regulamentada pelo Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004.

1.3. Carvão e agricultura

Os carvões são muito interessantes tanto pelas suas estruturas porosas e elevada área superficial, quanto pela sua capacidade em aumentar os teores de matéria orgânica e capacidade de troca de cátions do solo, melhorando a eficiência no uso de fertilizantes, promovendo o desenvolvimento de microrganismos benéficos ao crescimento vegetal, entre outras características agronomicamente desejáveis⁹. A possibilidade de se usar o carvão como condicionador de solos surgiu ao se observar certas características químicas das Terras Pretas de Índio amazônicas. Caracterizados pela baixa fertilidade, como os latossolos da Amazônia, que podem ser transformados em solos férteis, não apenas pela adição de fontes minerais de nutrientes, mas pela adição de compostos orgânicos estáveis na forma de carvão)²⁶.

1.4. Carvão ativado (CA)

Carvão ativado (CA) é uma denominação genérica de um grupo de materiais carbonáceos de alta porosidade e área superficial²⁷. Possuem em sua composição principalmente carbono (até 97%), sendo o restante da composição dependente do material de origem do qual é produzido^{28; 29}. Os compostos inorgânicos que possam estar presentes são, normalmente, retirados com a lavagem com ácidos inorgânicos.

O CA possui largo uso industrial e ambiental. Por possui grande capacidade adsorptiva, tem sido empregado como filtro de água e gases, recuperação de químicos, tratamento de efluentes, etc. Essa capacidade adsorptiva está ligada às suas características físico-químicas³⁰.

Para a obtenção de um CA é necessário, primeiramente, um material rico em carbono, que pode ter origem tanto vegetal, quanto animal ou sintética. Esse material para ser utilizado na produção do CA de atender alguns requisitos, como possuir temperatura de fusão acima da de carbonização, ter baixo conteúdo de matéria inorgânica (até 20%), ser facilmente ativado e produzir bons rendimentos. A ativação pode ser realizada por processos químicos ou físicos.

Uma maneira de se melhorar as características dos carvões ativados é através da modificação química. Essas modificações podem ser feitas através da inserção de grupos de interesse na superfície dos materiais. Esses grupos podem influenciar no comportamento ácido-base do material, interagir com as espécies de interesse ou trocados durante a adsorção^{31; 32; 33}.

O ácido nítrico é um agente oxidante potente e bastante utilizado para a oxidação de carvões. O tratamento de CA com HNO₃ cria grupos oxigenados em sua superfície, como

carboxílicos, fenólicos e lactonas^{34; 35} e grupos contendo nitrogênio³⁶, além de tornar o material mais hidrofílico³⁷.

1.5. Biocarvões

Os biocarvões são obtidos a partir da pirólise *flash* de biomassas em temperaturas inferiores a 700 °C. Em geral, esses carvões possuem altos teores de carbono, oxigênio e hidrogênio. Suas propriedades e composição são definidas pela matéria prima utilizada e forma de realização da pirólise^{38; 39; 40}.

Uma importante característica dos biocarvões, em geral, é a presença de grupos funcionais em sua superfície. A presença de grupos oxigenados é bastante investigada, uma vez que esse elemento é o mais abundante, depois do carbono, na superfície de materiais carbonáceos. Esses dois elementos se combinam para formar diversos grupos de extrema importância na aplicação dos biocarvões (Figura 2)⁴¹.

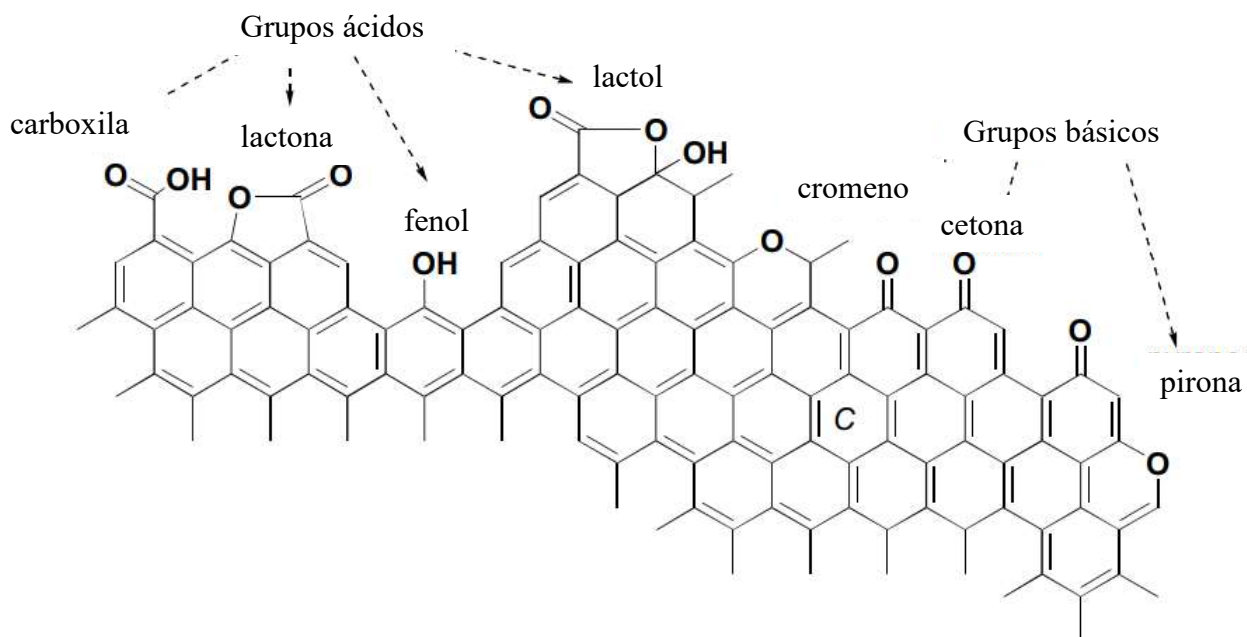


Figura 2. Grupos funcionais ácidos e básicos que podem estar presentes na estrutura do biocarvão (ADAPTADO: MONTES-MORÁN (2004))⁴¹.

O interesse na pesquisa e produção de biocarvões é devido ao seu grande poder de sequestro de carbono e outras propriedades desejáveis para a agricultura no para uso no solo, como

aumento da fertilidade, redução na emissão de NO_x e NH_3 , retenção/liberação lenta de nutrientes, redução da lixiviação de nitrogênio, etc.^{38; 39; 42; 43}.

Ainda, existem estudos para aplicações ambientais, como adsorvente de fosfato, ureia, amônio, metais pesados e fármacos^{7; 38}.

1.6. Remoção de ureia

1.6.1. Adsorção de ureia em soluções aquosas

A adsorção de ureia é relatada na literatura utilizando diversos materiais, modificados ou não, como zeólitas, resinas de troca iônica, sílicas, carvões, argilas, etc.^{44; 45}.

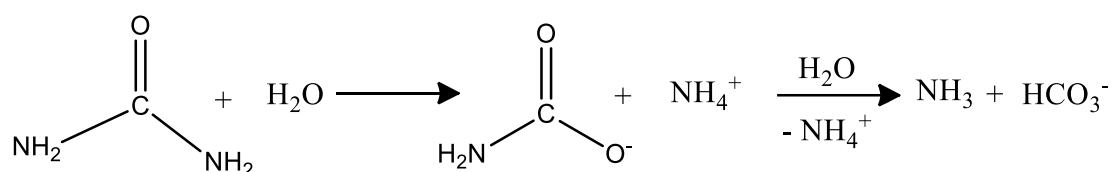
Carvões de diversas origens e tipos são estudados para a remoção de ureia através da adsorção. Sendo empregados, principalmente na recuperação de nutrientes da urina e tratamento por hemodiálise^{5; 6; 22; 23; 24}. Como por exemplo, a fibra de carvão ativado por H_2SO_4 . Esses materiais obtiveram capacidades adsorptivas para a ureia de até 877 mg g^{-1} . Sendo os melhores resultados para os tratamentos realizados com a menor concentração de ácido^{5; 6; 7; 13; 14; 46}.

Estudos tem aplicado quitosana e seus derivados para a remoção de ureia. Materiais como complexos de quitosana e Cu (II) , retículos de glutaraldeído e microesferas imobilizadas com Zn (II) tem sido empregados na adsorção de ureia^{47; 48; 49; 50}.

1.6.2. Decomposição da ureia

A decomposição da ureia ocorre principalmente pela ação das ureases, enzimas que possuem como única função catalisar a hidrólise da ureia. Essas enzimas estão distribuídas por toda a cadeia trófica²⁴. Assim, elas estão presentes nos solos, permitindo que N seja assimilado pelas plantas, mas também provocando grandes perdas desse nutriente pela volatilização na forma de amônia. Embora tenham natureza proteica distintas, as ureases possuem em comum um centro bimetálico de níquel (II) em seus sítios ativos com a função de ativar o substrato e a água⁵¹.

Durante a hidrólise, catalisada pela urease, da ureia são formadas as espécies iônicas carbamato e amônio. O carbamato é pouco estável e hidrolisa facilmente para bicarbonato e amônia (Equação 2)⁵²:



Equação 2. Reação de hidrólise da ureia catalisada pela urease.

As duas moléculas de amônia formadas ao final do processo causam aumento da alcalinidade do meio, o que é prejudicial ao nosso organismo e à agricultura.

A ureia é estável em soluções aquosas. A reação de hidrólise não catalisada é uma eliminação, extremamente lenta, que gera como produtos o isocianato e a amônia²⁴.

Dois mecanismos foram propostos para a ação da urease como catalisador. No primeiro, baseado na estrutura cristalina da enzima *Klebsiella aerogenes*, o sítio ativo da enzima (Figura 1), se liga a ureia, através do átomo de oxigênio, pelo níquel mais eletrofílico (Ni1), retendo uma molécula de água no outro sítio de níquel (Ni2). O sítio catalítico, que estava aberto, se fecha e o hidróxido ligado ao Ni2 realiza um ataque nucleofílico à carbonila da ureia. Forma-se um intermediário tetraédrico e uma amônia é liberada, juntamente com uma histidina. No segundo mecanismo, baseado na estrutura da enzima *Bacillus pasteurii*, a ureia se liga de maneira bidentada aos sítios de níquel. Através do oxigênio da carbonila, ela se liga ao Ni1 e, através de um dos grupos amino, se liga ao Ni2. Dessa maneira, as águas são substituídas, restando apenas o hidróxido em ponte. Esse, realiza um ataque à carbonila, formando o estado intermediário tetraédrico e, finalmente, produzindo o carbamato e amônia^{24; 52}.

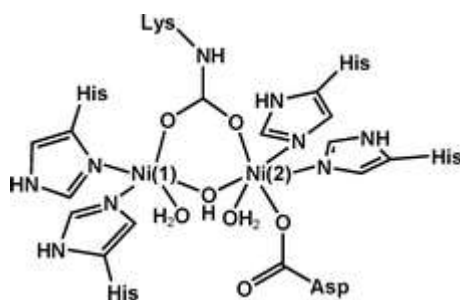


Figura 2. Sítio ativo da urease ⁵².

1.7. Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é o estudo da adsorção/decomposição de ureia de soluções aquosas na presença de diferentes tipos de carvões.

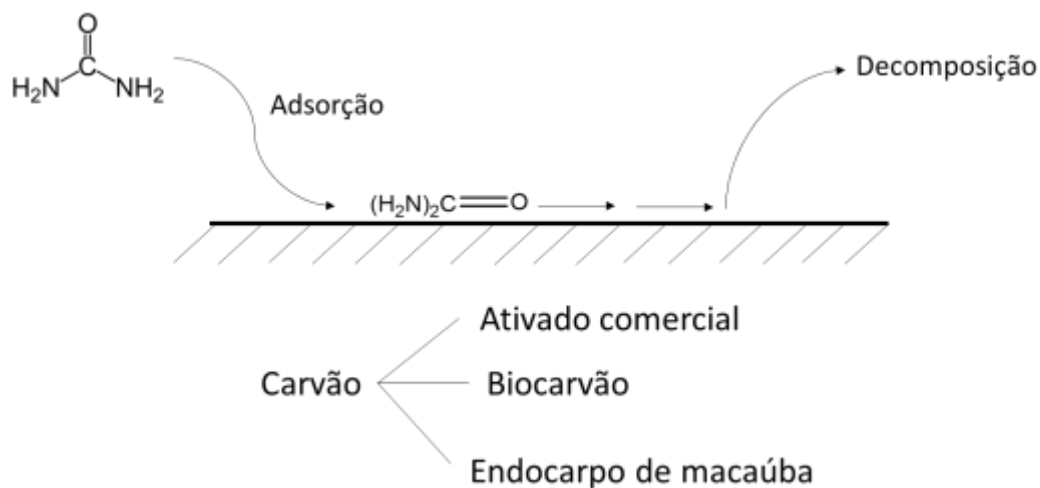


Figura 3. Remoção de ureia em soluções empregando carvões.

Os objetivos específicos são:

- Estudar a adsorção/decomposição da ureia em carvão ativado comercial;
- Realizar a modificação superficial desses carvões através da oxidação com HNO_3 e estudar o efeito na adsorção/decomposição da ureia;
- Estudar a adsorção/decomposição da ureia na presença de biocarvões tratados em diferentes temperaturas e carvões preparados a partir do endocarpo da macaúba.

Capítulo 2

Métodos e técnicas de caracterização

2. MÉTODOS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1. Obtenção e modificação dos materiais

Neste trabalho foram utilizados carvões oriundos de 3 (três) fontes distintas: carvão ativado comercial granulado, biocarvão produzido a partir de dejetos do cultivo de cana de açúcar e carvão produzido a partir do endocarpo da macaúba. Esses materiais foram ou produzidos sob condições distintas ou foram modificados a fim de se funcionalizar a superfície desses materiais.

Após a produção / funcionalização dos materiais, esses foram caracterizados e submetidos a testes de eficiência de remoção de ureia em solução aquosa.

2.1.1. Funcionalização do Carvão Ativado Comercial (CAC)

O carvão ativado comercial, do tipo granulado, utilizado durante essa etapa do trabalho foi produzido pela empresa brasileira Sulfal Química Ltda.

Para a funcionalização desse material, através da inserção de grupos ácidos em sua superfície, foi utilizado carvão ativado comercial (CAC) e ácido nítrico (HNO_3) concentrado a quente, na proporção de 1:4 (m/v)³⁵. O sistema (Figura 5) foi mantido sob refluxo a 80°C por 5, 15 e 30 minutos a fim de se obter carvões CA5, CA15 e CA30, respectivamente, com diferentes concentrações de grupos funcionais ácidos em sua superfície.

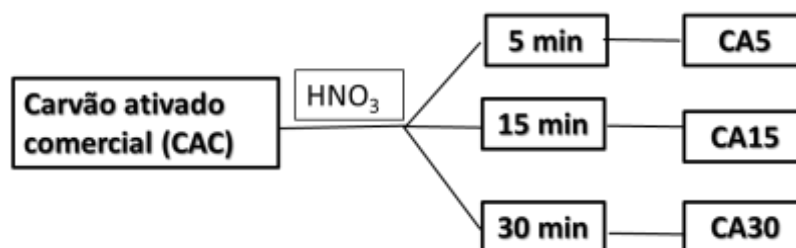


Figura 5. Esquema de tratamento ácido para funcionalização de CAC.

Após o tratamento ácido, o carvão foi filtrado, lavado com água destilada, seguido por soluções de NaOH 1 mol L^{-1} , NaHCO_3 1 mol L^{-1} e água destilada novamente, exaustivamente,

até que o pH da água de lavagem estivesse entre 5 e 7. O material foi filtrado e deixado em estufa a 80 °C durante uma noite para a secagem.

O carvão ativado comercial que não foi submetido ao tratamento ácido foi lavado com soluções de HCl 1 mol L⁻¹, NaOH 1 mol L⁻¹, NaHCO₃ 1 mol L⁻¹ e água destilada, até o pH da água estar entre 5 e 7. Esse procedimento teve por finalidade a retirada de metais solúveis e espécies orgânicas presentes. Após essa etapa, o carvão foi filtrado e deixado para secar em estufa a 80 °C por uma noite.

2.1.2. Biocarvão

O biocarvão utilizado neste trabalho foi obtido durante a produção de bio-óleo, a partir da pirólise *flash* de uma mistura de serragem e palha de cana-de-açúcar, realizada em uma planta piloto localizada na Universidade Federal de Uberlândia, Campus do Pontal, em Ituiutaba, MG. As condições de temperatura e alimentação foram mantidas a 550 °C e 25 kg/h, respectivamente. A planta de pirólise trabalha queimando uma pequena parte do material de partida para fornecer calor, enquanto outra parte é pirolisada, usando a energia da queima para produzir biocarvão, bio-óleo, fração aquosa ácida e biogás.

Esse material, então pirolisado, foi submetido a um pré-tratamento com HCl (ácido clorídrico) concentrado sob refluxo por 12 horas, a temperatura ambiente (aproximadamente 28 °C), para a remoção de metais solúveis. Após essa etapa, realizou-se a filtração e lavagem com soluções de NaOH 1 mol L⁻¹, a fim de se remover a matéria orgânica solúvel, NaHCO₃ 1 mol L⁻¹, e, exaustivamente, água destilada até o pH estar entre 5 e 7. Finalmente, o carvão foi filtrado e deixado para secar em estufa a 80 °C por uma noite. Esse material foi denominado de BC.

2.1.2.1. Tratamento térmico

A fim de se produzir carvões com distintas propriedades, foi realizado um tratamento térmico nas temperaturas de 400, 600, 800 e 1000 °C sob fluxo de N₂ (50 mL min⁻¹) em forno horizontal (BLUE M. Lindberg) a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, com a temperatura final mantida por uma hora. Os biocarvões produzidos foram chamados, respectivamente, de

BC400, BC600, BC800 e BC1000. Após o resfriamento, procedeu-se a lavagem dos materiais, como descrito para os carvões ativados no capítulo anterior.

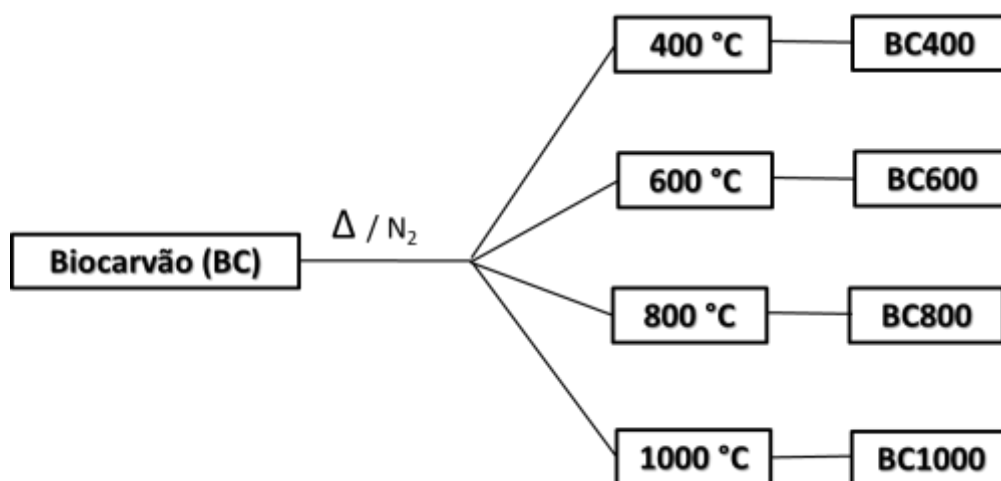


Figura 6. Esquema de tratamento térmico do biocarvão.

2.1.3. Carvão de endocarpo de macaúba

O pó obtido a partir da moagem do endocarpo da macaúba foi aquecido sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de nitrogênio em forno horizontal, a uma taxa de 10 °C min⁻¹ até as temperaturas de 300, 450 e 600 °C. Esses materiais foram denominados, respectivamente, CM300, CM450, CM600. A temperatura final foi mantida por 2 horas e, após o resfriamento, o fluxo de nitrogênio foi desligado. Os materiais produzidos foram caracterizados por análise elementar de CHN.

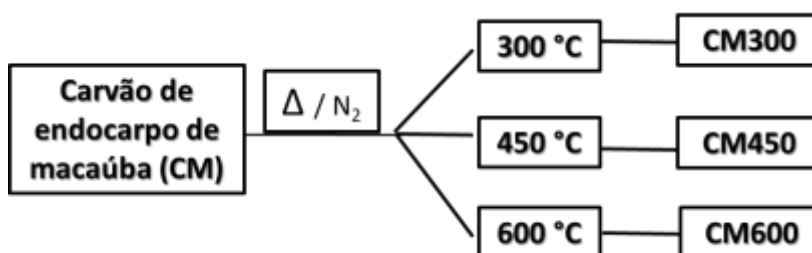


Figura 7. Esquema de produção do carvão de endocarpo macaúba

2.2. Caracterização dos materiais produzidos

Após a produção/funcionalização, os materiais foram caracterizados utilizando técnicas de análise elementar de hidrogênio, carbono e nitrogênio (CHN), titulações ácido-base e potenciométrica, análise térmica (TG), análise térmica acoplada à espectroscopia de massas (TG-MS), espectroscopia Raman, área superficial específica (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.2.1. Análise elementar

Para se determinar os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio foi utilizado, no Departamento de Química da UFMG, um analisador elementar Perkin-Elmer - Séries II - CHNS/O Analyzer 2400, com uma câmara de combustão com temperatura de trabalho próxima a 926 °C.

2.2.2. Titulação ácido base e potenciométrica

Antes de se iniciar as titulações dos materiais, o eletrodo foi calibrado, através de uma titulação potenciométrica com soluções padronizadas de um ácido e uma base fortes. Além da calibração do equipamento, nessa etapa foi determinada a constante de ionização da água (K_w) nas condições experimentais (força iônica e temperatura) e, estabeleceu-se que aproximadamente 1 mV corresponde a 0,015 unidades de pH³⁴.

Aproximadamente 10 mg de amostra de carvão foram adicionados a 20 mL de solução de HCl para a obtenção das curvas de titulação potenciométrica. A suspensão obtida foi titulada com NaOH padronizado, 0,02464 mol L⁻¹, isento de CO₂. As titulações foram conduzidas com um método de titulação automático, onde os volumes de injeção de titulante variaram de 0,010 a 0,500 mL. Assim como na titulação de calibração, uma variação potencial de menos de 1 mV / min foi adotada como critério para o equilíbrio da reação ácido-base. Os dados de pH e o volume de titulante foram ajustados por um programa de regressão não-linear desenvolvido em MATLAB^{34; 35}.

Todas as curvas de titulação potenciométricas foram realizadas a 25 ° C com um titulador automático SCHOTT (Titroline 7000) combinado com eletrodo de pH N6280 (SCHOTT) sob atmosfera de nitrogênio. Uma solução de NaOH, sem CO₂, foi preparada por diluição a partir de uma solução estoque (15 mol L⁻¹) em água previamente fervida por 30 minutos. Para manter

a atividade dos íons H^+ constante ao longo do experimento, as forças iônicas das soluções HCl e NaOH foram ajustadas para $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ por dissolução de cloreto de sódio.

2.2.3. *Análise térmica (TG)*

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento DTG-60 Shimadzu Instruments, em atmosfera de ar sintético ou nitrogênio a um fluxo de 50 mL min^{-1} , taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Nas análises, realizadas no departamento de química da UFMG, foram utilizadas massas entre 2-5 mg de amostra em cadinhos de alumina.

2.2.4. *Análise térmica acoplada à espectrometria de massas (TG-MS)*

Análises TG-MS foram realizadas em um equipamento Netzsch STA 449 F3, acoplado a um espectrômetro de massas Netzsch Aëolos QMS 403C com analisador de massas quadrupolar. Para os experimentos foi utilizada uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 20 mL min^{-1} de argônio. Essas medidas foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

2.2.5. *Espectroscopia Raman*

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia Raman, utilizando um espectrômetro Bruker, modelo Senterra, equipado com um detector CCD, com laser de comprimento de onda de 633 nm com potência de 2 mW e microscópio ótico, OLYMPUS BX51, para focalizar a amostra. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

2.2.6. *Área superficial específica (BET)*

As medidas de área superficial foram realizadas no Departamento de Química da UFMG através da adsorção de N_2 pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET). Foram realizadas análises de sorção de nitrogênio utilizando um equipamento Autosorb iQ (Quantachrome, EUA) a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, na faixa de pressão relativa $3,38 \times 10^{-2}$ a 1,0 atm. Antes das análises, as amostras foram desgaseificadas a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, sob vácuo, por tempos entre 6 e 12 horas.

2.2.7. *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A imagens dos materiais foram feitas por microscopia eletrônica de varredura no Centro de Microscopia da UFMG, a fim de se analisar a morfologia dos carvões. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura FIB - Quanta FEG 3D FEI. Análises por EDS foram realizadas no mesmo equipamento, submetendo as amostras a uma tensão igual a 10 keV. As amostras foram pulverizadas, dispersas em acetona P.A. com auxílio de ultrassom e aplicadas sobre uma fita de carbono dupla face.

2.3. Testes de eficiência dos materiais

A eficiência de remoção de ureia em solução aquosa foi acompanhada por análise de carbono orgânico total (COT) e espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis) para as soluções e por análise de CHN e análises térmicas (TG e TG-MS).

2.3.1. *Carbono orgânico total (COT)*

O teor de carbono orgânico e inorgânico nas soluções utilizadas nos experimentos foi quantificado em um equipamento Shimadzu TOC-V CPH com o objetivo de se relacionar esses valores ao teor de ureia nas soluções utilizadas para os testes. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

2.3.2. *Espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis)*

A fim de se quantificar a ureia presente nas soluções, medidas de absorção eletrônica na região do UV-Visível foram realizadas em um equipamento Shimadzu UV 2550 em interface com um computador. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

2.4. Testes de eficiência

Para a realização dos testes de eficiência e escolha dos materiais a serem utilizados durante este trabalho, em uma primeira etapa foi realizado um teste preliminar, utilizando os carvões já disponíveis em laboratório, a concentração de ureia média contida na urina humana e uma concentração de carvão suficiente para gerar uma quantidade de produto fertilizante

considerável e que caiba em mictórios e recipiente especialmente desenvolvido para esse fim (utilização em banheiros químicos).

Em geral, os testes foram feitos conforme o esquema abaixo (Figura 8).

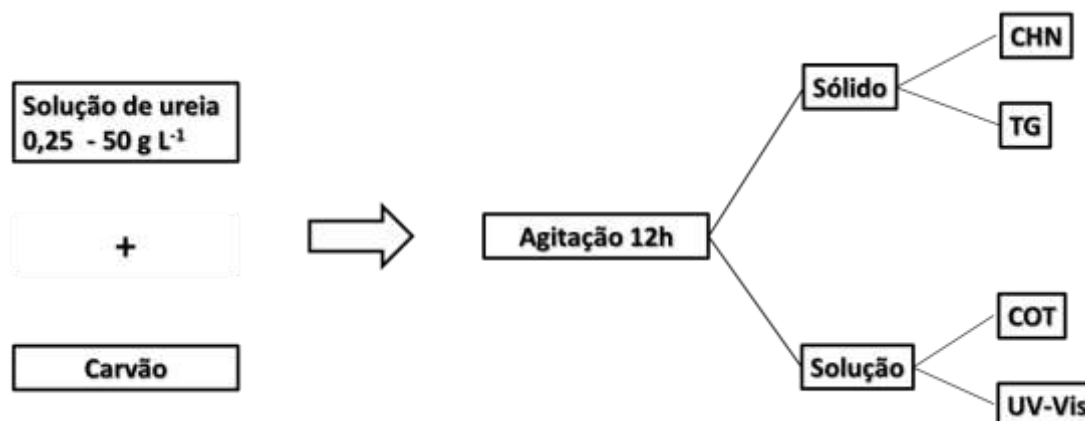


Figura 8. Esquema para os testes de eficiência

2.4.1. Testes preliminares de eficiência com carvões diversos

Valendo-se da premissa que carvões, em geral, são bons adsorventes, foi realizado um teste preliminar para se avaliar a remoção de carga orgânica total (COT) de uma solução aquosa de ureia, com concentração aproximada à encontrada na urina humana ($16,8 \text{ g L}^{-1}$)¹⁴ e 250 g L^{-1} de carvão. Essa alta concentração de carvão inicial foi pensada para que o material fosse utilizado em mais de um ciclo, pensando em sua utilização em mictórios químicos e para que ao final fosse obtida uma quantidade significativa de material fertilizante. Nesses testes foram utilizados carvão ativado comercial (CAC), carvão vegetal comercial (CV), carvão de endocarpo de macaúba produzido a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (CM600) e carvão ativado comercial produzido a partir de osso (bonechar) (CO). O carvão vegetal (CV) é produzido a partir da carbonização da madeira. Além do seu uso habitual como combustível, o carvão vegetal possui baixa capacidade adsorvente, devido à sua baixa área superficial. O carvão ativado produzido a partir de osso bovino (CO), também conhecido como “bonechar” ou negro animal, é ativado fisicamente e possui entre 70-75% de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) na sua constituição⁵³. O interesse nesse material é devido à alta concentração de fosfato, nutriente essencial na agricultura.

A escolha desses carvões se deu, unicamente por serem os carvões de baixo custo disponíveis em laboratório. Esses materiais não passaram por qualquer tratamento prévio aos experimentos. Os materiais e solução, armazenados em frascos de vidro com tampa, foram

deixados sob agitação, em mesa agitadora, por 12 horas, em temperatura ambiente (cerca de 28 a 32 °C). Em seguida, a solução foi filtrada, diluída na proporção de 1:3, filtrada, novamente, utilizando seringa e filtro com poros de 20 µm e analisada por COT.

2.4.2. *Testes de eficiência dos carvões ativados antes e após a ativação*

Para se averiguar a eficiência dos materiais na remoção de ureia de soluções aquosas, foram realizados testes de adsorção com soluções de ureia em concentrações variando entre 0,25 – 50 gL⁻¹. Para o preparo das soluções, utilizou-se ureia P.A. e água destilada ou ultrapura.

Os carvões com as soluções foram mantidos sob agitação em mesa agitadora ou chapa de agitação magnética por 12 horas em temperatura ambiente (entre 19 e 34 °C). Após essa etapa os materiais foram filtrados, os sólidos deixados para secar ao ar e as frações líquidas armazenadas em geladeira.

Durante os testes de eficiência a concentração de ureia nas soluções foi monitorada por análise de carbono orgânico total (COT) e/ou espectroscopia na região do UV-Vis. A quantidade de ureia retida nos materiais após a secagem ao ar foi determinada em alguns dos experimentos por análise de CHN, TG e/ou TG-MS.

Para esses materiais, ainda foram monitoradas a taxa de remoção de remoção em função do tempo, retirando-se alíquotas de solução para medidas de UV-Vis e monitorando-se o pH e condutividade.

2.4.3. *Testes de eficiência dos biocarvões*

Para se avaliar o efeito dos biocarvões em uma solução de ureia 2,3 g L⁻¹, foi realizado um teste com os materiais na concentração de 1,5 g L⁻¹.

Para esses experimentos foram medidas massas, o quão próximo possível, de 0,03 g dos BC's em frascos de vidro com tampa. Em cada frasco adicionou-se 20 mL da solução de ureia 2,3 g L⁻¹. Os frascos foram tampados e deixados em uma mesa agitadora a 180 rpm por uma noite (12 horas). Ao término do tempo, os materiais foram filtrados, com auxílio de uma seringa e filtros adaptáveis com poros de 40 µm. As soluções foram analisadas por espectroscopia na região do UV-Vis, como descrito no capítulo anterior.

Como os biocarvões podem conter diversas espécies em sua estrutura, muitas delas solúveis, os materiais foram deixados, sob agitação em contato com água por 12 horas. As amostras

líquidas foram analisadas por UV-Vis. Esses testes foram realizados com os materiais antes e após a lavagem.

2.4.4. *Testes de eficiência para os carvões de endocarpo de macaúba*

Foram realizados experimentos, conforme os testes preliminares. Ou seja, utilizou-se 16,8 gL⁻¹ de ureia e 250 gL⁻¹ de carvão. As remoções de ureia das soluções foram quantificadas por COT e a quantidade de nitrogênio adsorvido pelos materiais foi analisada por CHN.

Capítulo 3

Resultados e discussão

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Teste preliminar de remoção de ureia com diferentes carvões

Os testes de remoção de ureia foram feitos com solução aquosa de ureia $16,8 \text{ g L}^{-1}$ e concentração de carvão de 250 g L^{-1} .

Os resultados obtidos das análises de COT foram convertidos para concentração de ureia, através de uma relação entre a proporção da massa de carbono e massa total da ureia. Com esses dados construiu-se o gráfico massa de ureia removida em função da massa de carvão utilizada *versus* material empregado no experimento (Figura 9).

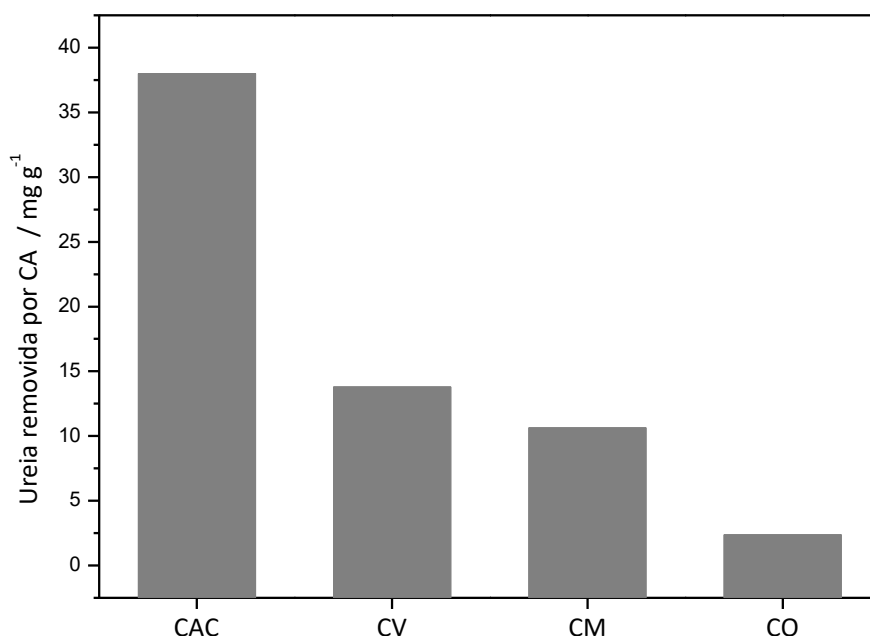


Figura 9. Teste preliminar para remoção de ureia ($16,8 \text{ g L}^{-1}$) utilizando carvões diversos.

Nota-se que o material CAC possui eficiência muito superior aos outros tipos de carvões testados. A única medida de eficiência realizada para esse teste preliminar foi a análise por COT, que os materiais não foram submetidos a qualquer tratamento prévio para retirada de espécies de carbono solúveis e que, ainda, nessa etapa não foi realizado um teste branco, para se avaliar a solubilização de material orgânico. Assim, podem estar ocorrendo erros nessa

análise preliminar devido a falta de informação quanto as espécies solúveis de carbono que podem estar contidas nos materiais.

Mesmo com todas essas ressalvas, como o desempenho de CAC foi muito superior, escolheu-se esse material como principal foco de estudo. Alguns testes foram realizados com carvões produzidos a partir do endocarpo de macaúba em temperaturas diversas.

3.1. Funcionalização do Carvão Ativado Comercial (CAC)

Os 3 (três) materiais produzidos a partir do carvão ativado comercial e o próprio carvão ativado comercial foram caracterizados e submetidos a testes de remoção de ureia em solução, conforme descrito no capítulo 2.

3.1.1. Caracterização

Para se confirmar a oxidação da superfície do carvão, realizou-se análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio antes e após os tratamentos ácidos. Nos resultados de CHN, apresentados abaixo (Tabela 1), observa-se uma diminuição percentual do teor de carbono em relação ao material não tratado, o que indica que ocorreu a oxidação. Nota-se que, como esperado, CA30 possui maior queda do teor de carbono, o que sugere maior presença de grupos oxigenados na superfície. O ligeiro aumento nos teores de hidrogênio e nitrogênio pode estar associado à inserção de grupos nitrogenados ou à presença de HNO₃ residual nas amostras.

Tabela 1. Análise elementar de CHN dos carvões antes e após tratamento ácido

Amostra	%C Média	%H Média	%N Média
CAC	75,6	1,5	0,4
CA5	68,0	1,8	0,8
CA15	71,2	2,3	0,9
CA30	66,6	2,3	0,9

Realizou-se também a titulação potenciométrica dos carvões para se estimar a natureza e concentração dos grupos oxigenados presentes na superfície. Para cada titulação foram utilizados aproximadamente 10 mg de amostra em 20 mL de solução ácida e uma solução padronizada de NaOH 0,02464 mol L⁻¹. A figura abaixo (Figura 10) mostra a concentração

desses grupos em função do pKa para o carvão ativado comercial antes e após tratamento ácido.

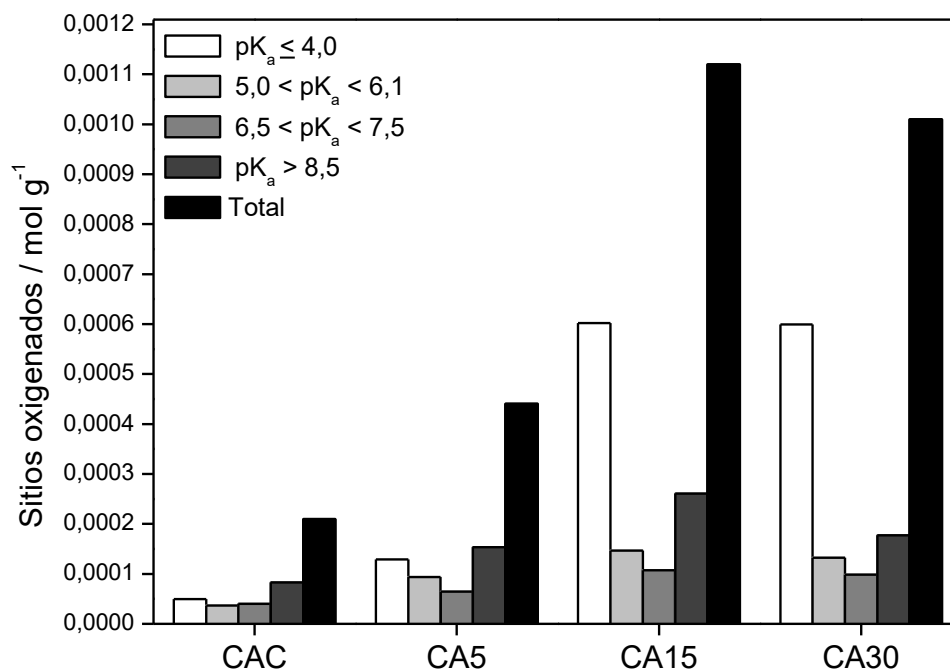


Figura 10. Número de sítios oxigenados antes e após o tratamento ácido.

Pela análise dos dados obtidos tem-se um aumento do número de grupos oxigenados com o aumento do tempo de exposição do carvão ao HNO₃. Após o tratamento ácido nota-se um expressivo aumento na concentração de grupos oxigenados principalmente nos materiais tratados por 15 e 30 minutos. A alta concentração de sítios com pK_a ≤ 4 sugere principalmente a formação de grupos derivados de ácidos carboxílicos³⁵.

Os materiais foram submetidos à análise TG-MS em atmosfera de argônio. As curvas obtidas (Figura 11) exibem maior perda de massa para os materiais que tiveram tratamento ácido mais prolongado. Até 900 °C observa-se uma perda de massa de 4% para CAC, 13% para CA5, 18% para CA15 e 20% para CA30. Esses valores indicam que quanto maior o tempo de exposição ao ácido, durante o tratamento, maior população de grupos orgânicos nos materiais.

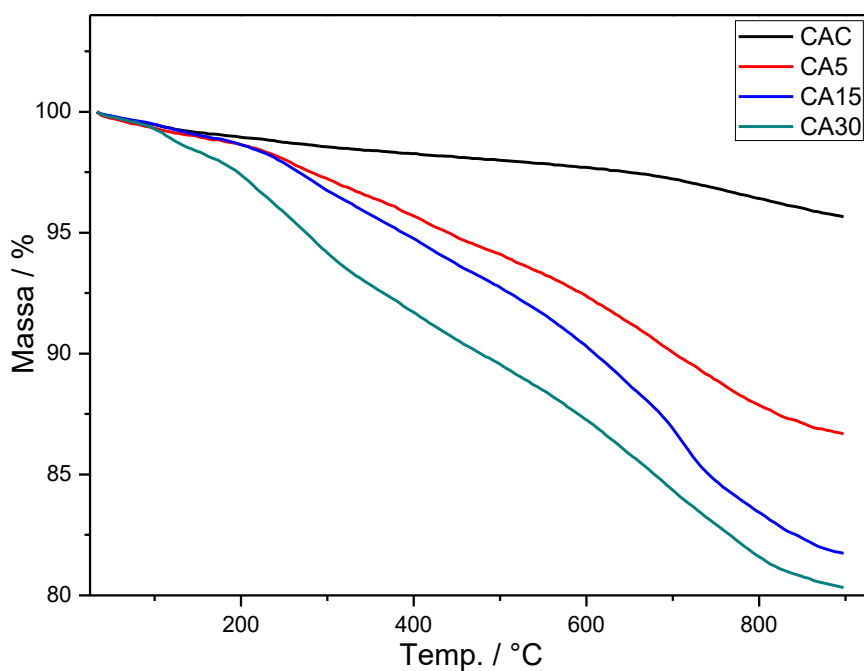


Figura 11. Curvas TG obtidas para os carvões em atmosfera de argônio a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Foram monitoradas as razões massa-carga (m/z) 18, 28, 30, 44 e 46 a fim de se acompanhar as perdas de H_2O , CO , NO , CO_2 e NO_2 , respectivamente. As curvas, ilustrados na Figura 11, relatam perdas mais significativas de CO e CO_2 para os materiais tratados por 15 e 30 minutos com ácido nítrico, o que fortalece a argumentação da maior presença de grupos ácidos orgânicos nesses materiais. Os perfis relativos às perdas de NO e NO_2 foram suprimidos por apresentarem apenas o sinal ruído. Ou seja, essas espécies e seus derivados não estão presentes nas estruturas dos carvões.

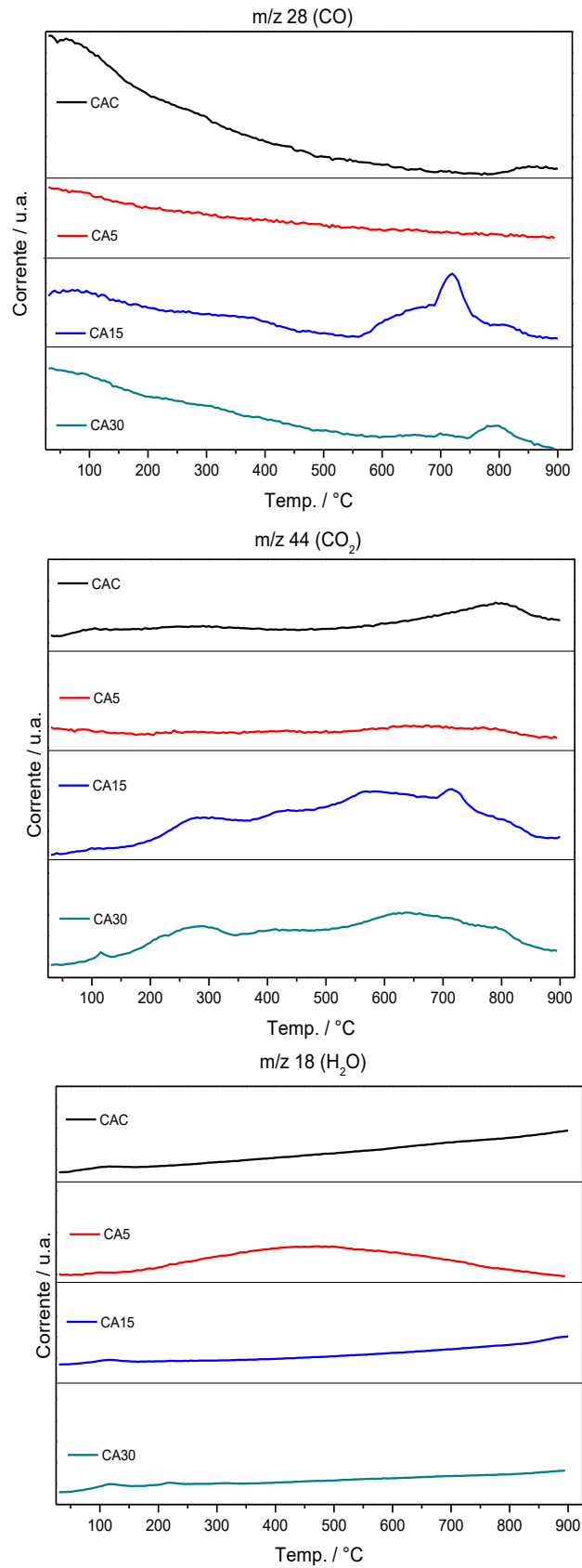


Figura 12. Razão m/z dos carvões para CO, CO₂, e H₂O obtidas por TG-MS em atmosfera de argônio a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Os espectros Raman (Figura 13) para todos os carvões ativados apresentaram duas bandas típicas de materiais carbonáceos, a banda D, entre 110 – 1440 cm^{-1} , relacionada às ligações do tipo sp^3 presentes devido a defeitos na estrutura do carbono e a banda G, entre 1500 1700 cm^{-1} , relacionada à presença de ligações do tipo sp^2 , oriundas de carbono grafítico⁵⁴.

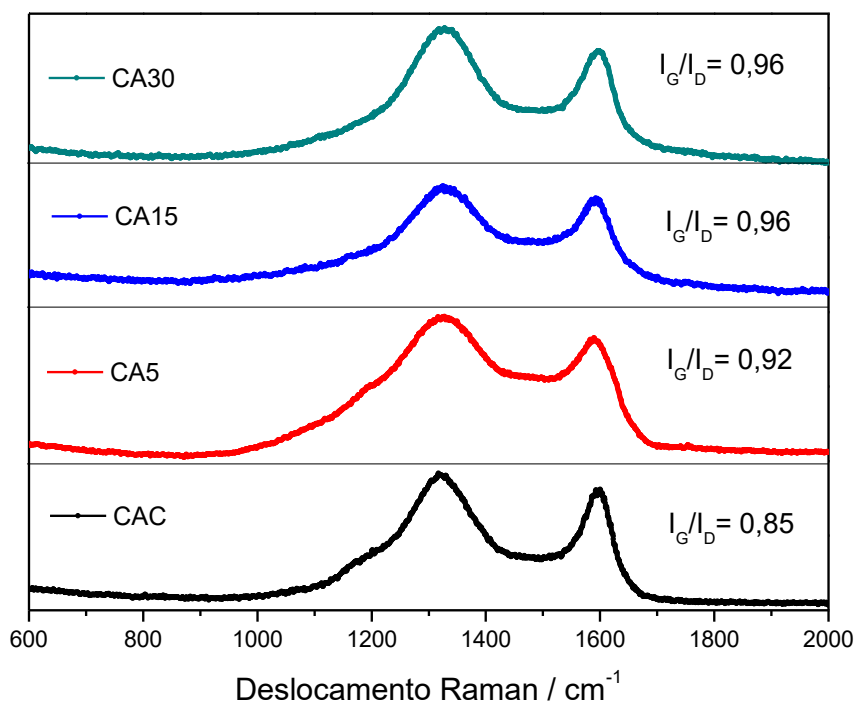


Figura 13. Espectros Raman para os carvões com as razões I_G/I_D calculadas.

As razões I_G/I_D calculadas a partir das bandas mostraram um aumento gradual de 0,85 para CAC, 0,92 para CA5 e 0,96 para CA15 e CA30. Essa tendência indica que a proporção de estruturas de grafeno organizadas aumentou durante o tratamento ácido. Assim, podemos inferir que a oxidação da superfície dos carvões, apesar de ter causado defeitos na estrutura dos materiais, com a inserção de grupos ácidos, que contribuem para o aumento da banda D, também provocou a retirada de estruturas desorganizadas presentes na superfície do material.

Nos processos de adsorção, a área superficial do material e a distribuição de tamanho de poros são fatores determinantes. Pensando nisso, foram realizados experimentos de sorção de nitrogênio para os carvões antes e após o tratamento ácido. Os materiais CAC, CA5 e CA15 apresentaram isotermas de adsorção/dessorção com perfil do tipo IV (a), com histerese do tipo H 4, enquanto CA30 apresentou perfil do tipo I (b) (Figura 14). As isotermas do tipo I (b) são típicas de materiais microporosos com distribuição de tamanho de poro mais ampla, incluindo microporos maiores e pequenos mesoporos. As isotermas do tipo IV (a) se caracterizam pela

presença de histerese e perfil semelhante às isotermas do tipo II. A histerese do tipo H4 é comumente encontrada em materiais carbonáceos microporosos⁵⁵.

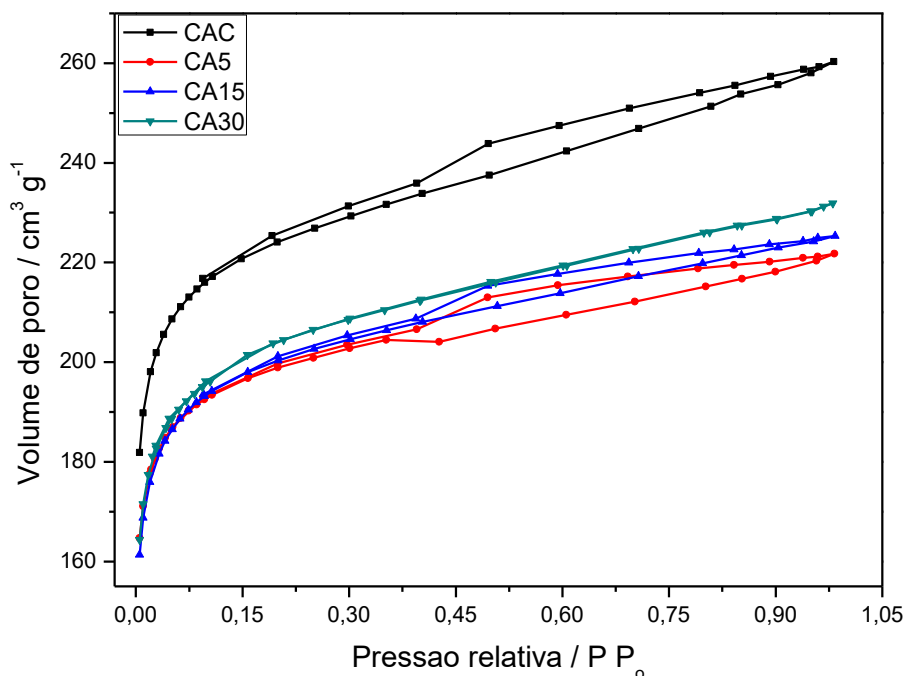


Figura 14. Isotermas de adsorção de N₂ para o carvão ativado comercial antes e após o tratamento ácido.

Os dados obtidos através da isoterma BET estão de acordo com a distribuição de tamanho de poros, calculada pela teoria DFT (Density Functional Theory) (Figura 9 e Tabela 2) para os microporos, e pelo método BJH (Barret, joyner e Halenda) (Tabela 2), para mesoporos. A teoria DFT é baseada em princípios da mecânica estatística enquanto o método BJH é oriundo de uma modificação da equação de Kelvin⁵⁵. Os materiais apresentaram perfil semelhante na curva de distribuição de tamanho de poros.

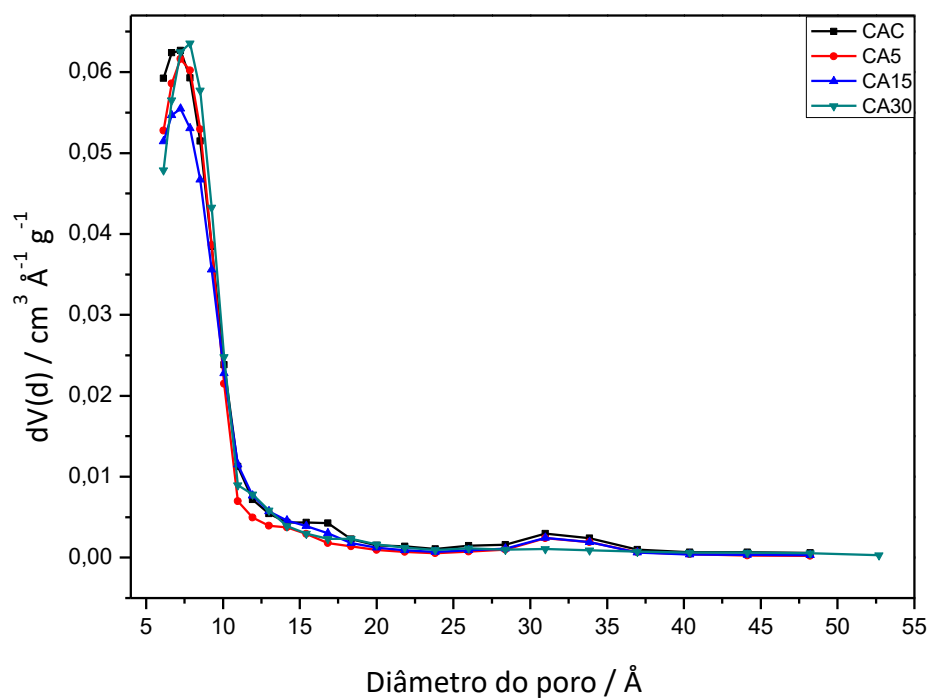


Figura 15. Distribuição DFT de tamanho dos poros para o carvão antes e após o tratamento ácido.

As áreas superficiais calculadas por BET (Tabela 2) indicam que o tratamento ácido causou decréscimo da área superficial, bem como no volume de poros. Essa tendência está relacionada com a oxidação do material, que diminui o volume de poros e insere grupos oxigenados em sua superfície.

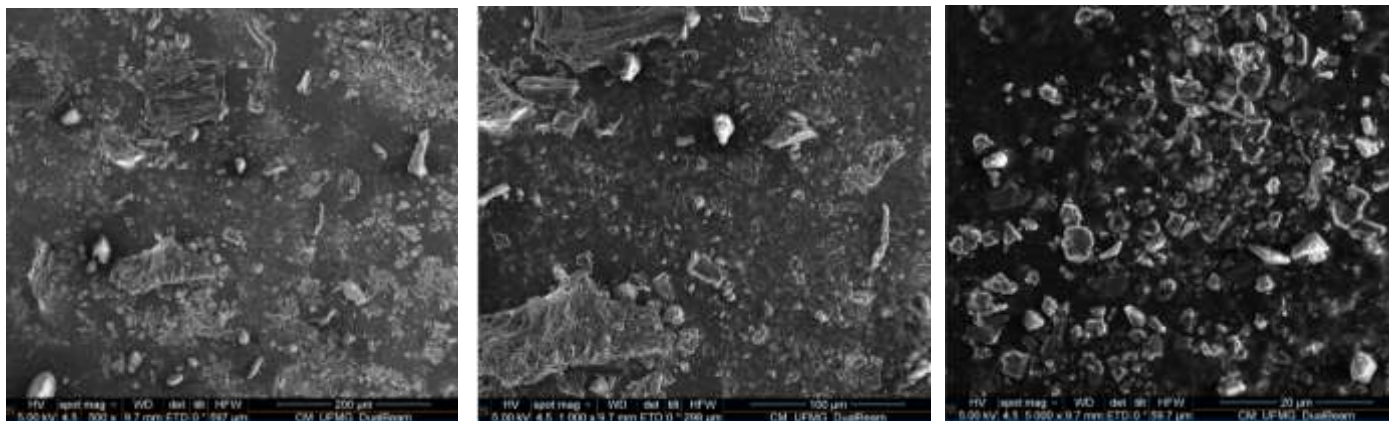
Tabela 2. Área superficial e volume de poros dos carvões por análise BET

Medida	CAC	CA5	CA15	CA30
Área BET / m ² g ⁻¹	765	676	683	692
Volume microporo / cm ³ g ⁻¹	0,35	0,31	0,31	0,31
Volume mesoporo / cm ³ g ⁻¹	0,06	0,03	0,03	0,04
Volume total de poro / cm ³ g ⁻¹	0,40	0,34	0,35	0,36

O tratamento ácido mais prolongado (durante 30 minutos) não causou mudanças significativas na morfologia do material, como pode ser visto através das imagens obtidas por

microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 16). Assim, os materiais com tempo menor de exposição ao ácido não foram analisados por MEV.

Imagens de MEV do material CAC antes do tratamento ácido



Imagens de MEV do material CAC após o tratamento ácido

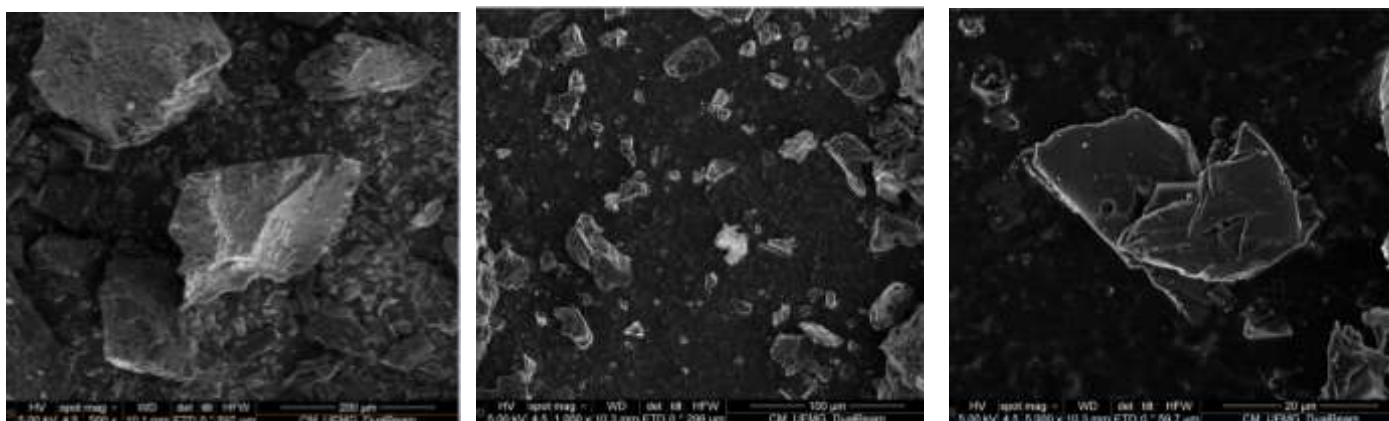


Figura 16. Imagens obtidas por MEV do carvão antes e após o tratamento ácido por 30 minutos.

3.1.2. Testes de remoção de ureia de meio aquoso

A remoção de ureia pelos materiais foi acompanhada por medidas de carbono orgânico total (COT) e/ou UV-Vis, utilizando concentrações iniciais diversas, sendo escolhidas pela semelhança às encontradas na urina humana ($16,8 \text{ g L}^{-1}$)¹⁴, em pacientes com problemas renais que necessitam de hemodiálise (2 g L^{-1})⁵⁶ e em concentrações variando entre $0,25 - 50 \text{ g L}^{-1}$, a fim de se construir isotermas de adsorção .

O equipamento para análise de COT realiza as suas medições através dos dados de carbono total e carbono inorgânico. A concentração de carbono orgânico é dada através da subtração do carbono inorgânico do carbono total. Assim, pôde-se acompanhar a evolução das espécies inorgânicas e orgânicas na solução antes e após os experimentos. Como no preparo das soluções não foi utilizada outra fonte de carbono que não ureia foi possível a conversão de carbono orgânico total para ureia total nas soluções antes e após cada experimento, através de uma simples relação de proporção entre as massas molares de carbono e ureia.

A confiabilidade das análises foi atestada através de uma curva de calibração (Figura 11), realizada com soluções de ureia nas concentrações de 5, 8, 15 e 30 g L⁻¹. O equipamento funciona para faixas de concentração de COT até 1000 mg L⁻¹.

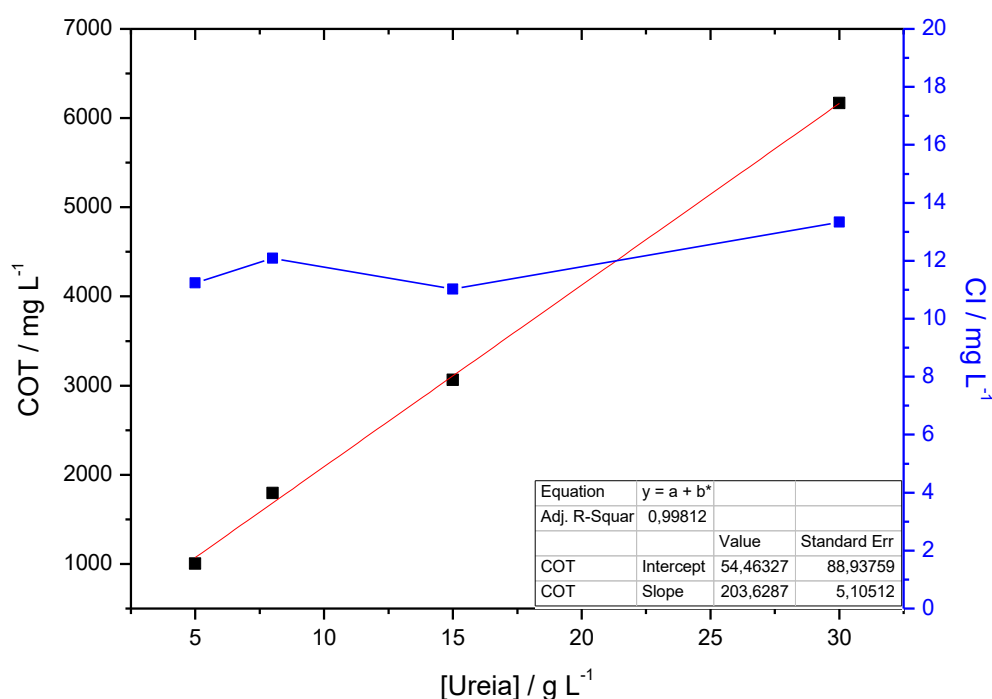


Figura 17. Curva de calibração (corrigida a diluição) obtida por COT (Carbono Orgânico Total) e CI (Carbono Inorgânico) para as análises de ureia.

Todos os experimentos realizados com concentração de ureia acima de 5 g L⁻¹ foram diluídos antes da análise de COT para que os valores não ultrapassassem limite de linearidade do equipamento.

Foram realizados experimentos com 250 g L⁻¹ de carvão, mantido em contato com a solução de ureia 16,8 g L⁻¹ por 12 horas. Após o término e filtragem, as soluções foram levadas

à análise de COT e os carvões, após serem secos ao ar, à análise elementar de CHN. Os resultados (Figura 18) mostram que a remoção de ureia nas soluções foi inferior à quantidade que permaneceu nos carvões. O que quer dizer que mais carvão permaneceu na superfície do carvão que a quantidade removida. Esse valor não é coerente ou possui sentido prático, considerando que a adsorção é o único fenômeno responsável pela remoção de ureia na solução. Essas divergências podem ser por espécies orgânicas presentes nos materiais, que se dissolvem na solução alterando os valores de COT esperado. Apesar das boas remoções de ureia do meio obtidas, as capacidades de remoção por quantidade de matéria de carvão utilizado (valores acima das barras no gráfico da Figura 18) estão abaixo dos valores relatos na literatura^{6; 19}. Assim, foram propostos experimentos com concentrações diversas de ureia.

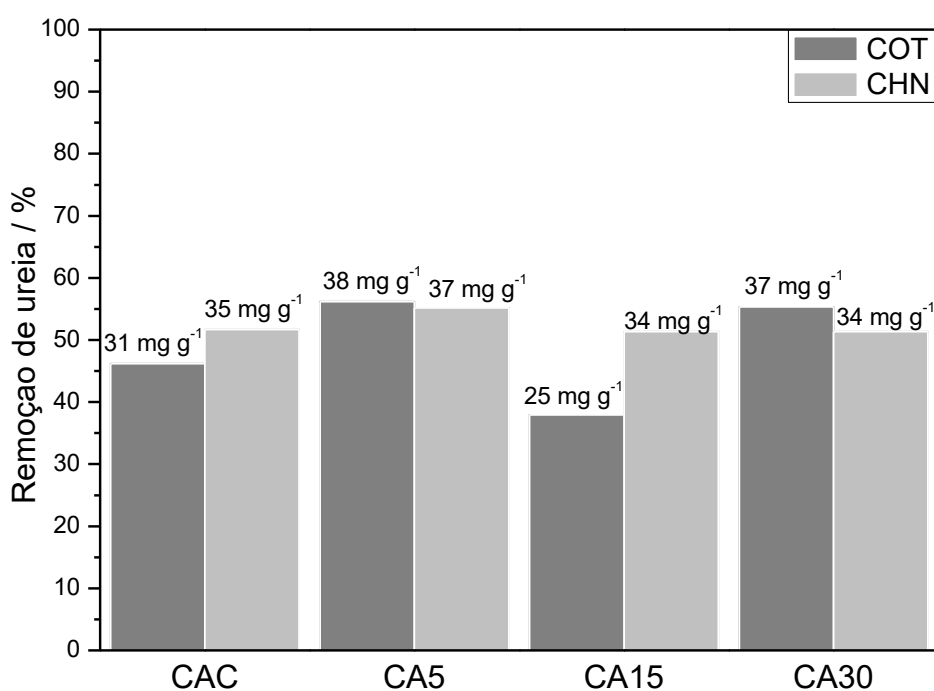


Figura 18. Dados obtidos por COT e CHN para remoção de ureia em soluções com concentração de 16,8 g L⁻¹, utilizando carvão na concentração de 250 g L⁻¹.

Os cálculos para a remoção e adsorção de ureia, para os dados obtidos por CHN, foram feitos através da conversão dos resultados de nitrogênio para ureia (Tabela 3) após o abatimento dos valores encontrados antes do teste de eficiência.

Tabela 3. Resultados de adsorção de ureia (q) obtidos por análise de CHN após o experimento de adsorção.

Material	N / %	q / mg g ⁻¹
CAC	2,02	35
CA5	2,57	37
CA15	2,55	34
CA30	2,47	34

Para se entender o comportamento dos materiais em função da concentração de ureia, foram preparadas soluções de 5, 8, 15, 30 e 50 g L⁻¹ de ureia. 250 g L⁻¹ de carvão foram deixados em contato com as soluções por 12 horas. Os dados obtidos, utilizando 250 g L⁻¹ de material, estão ilustrados Figuras 19, 20, 21 e 22.

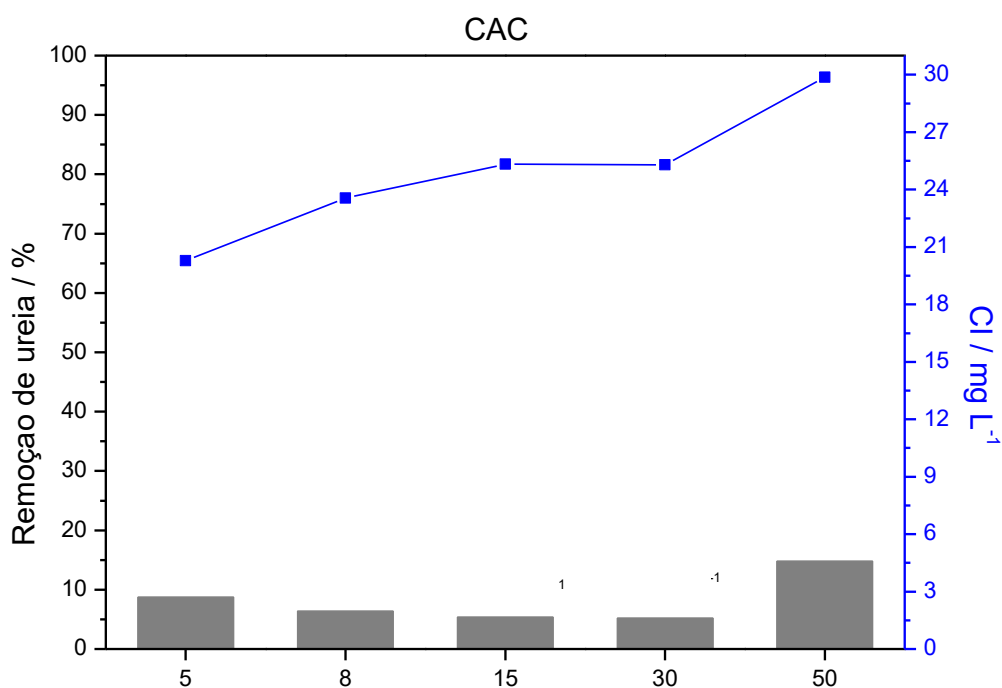


Figura 19. Dados para remoção de ureia e carbono inorgânico de soluções de ureia após contato com CAC 250 g L⁻¹.

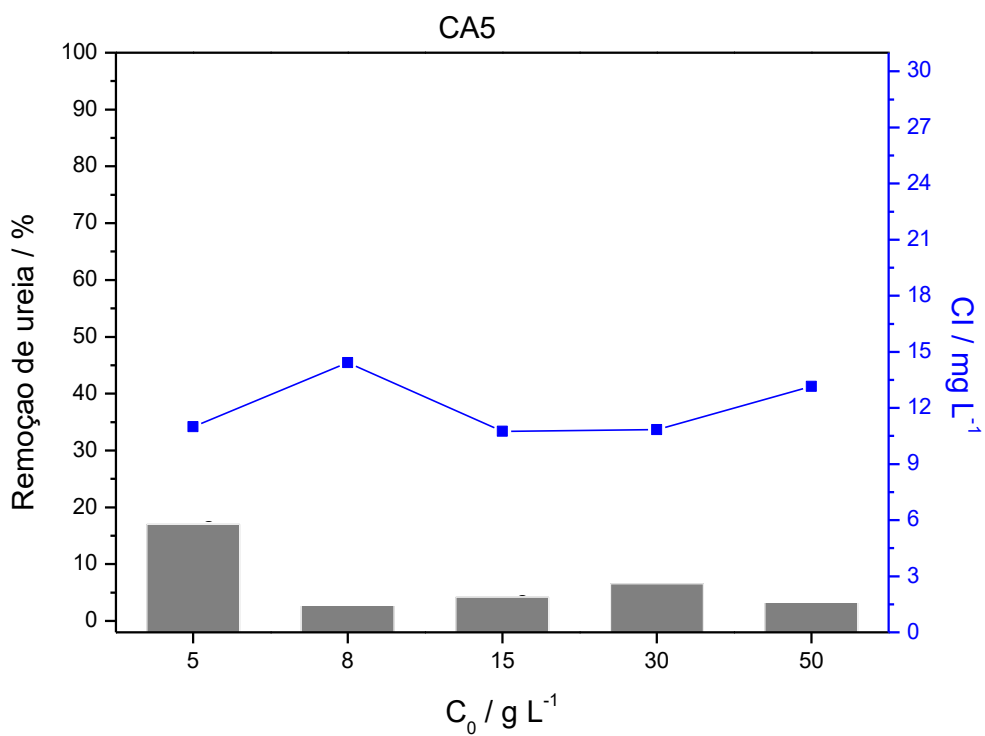


Figura 20. Dados para remoção de ureia e carbono inorgânico de soluções de ureia após contato com CA5 250 g L^{-1} .

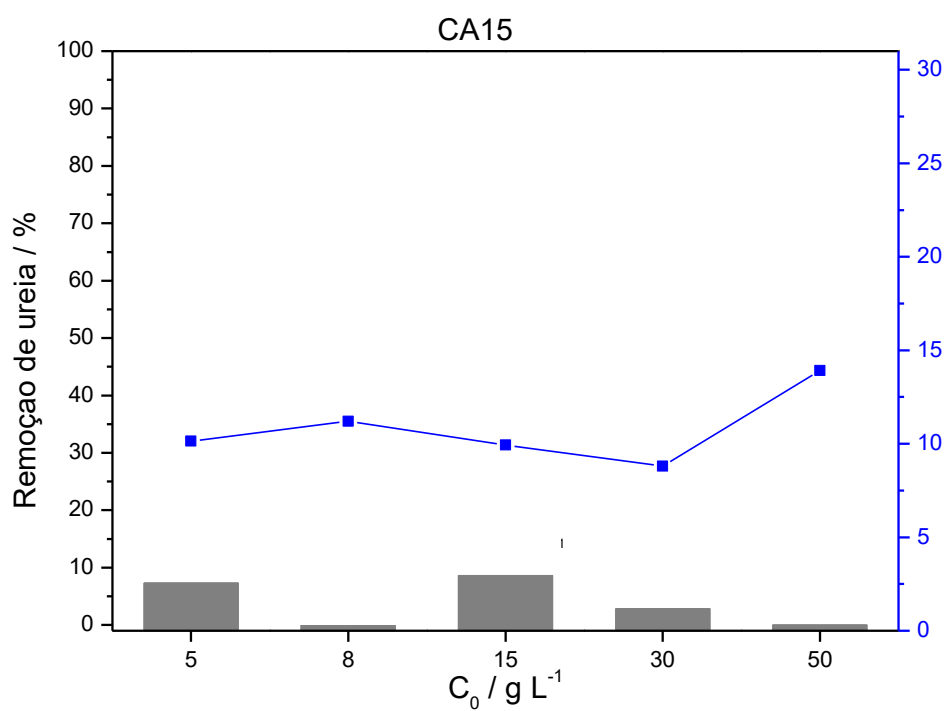


Figura 21. Dados para remoção de ureia e carbono inorgânico de soluções de ureia após contato com CA15 250 g L^{-1} .

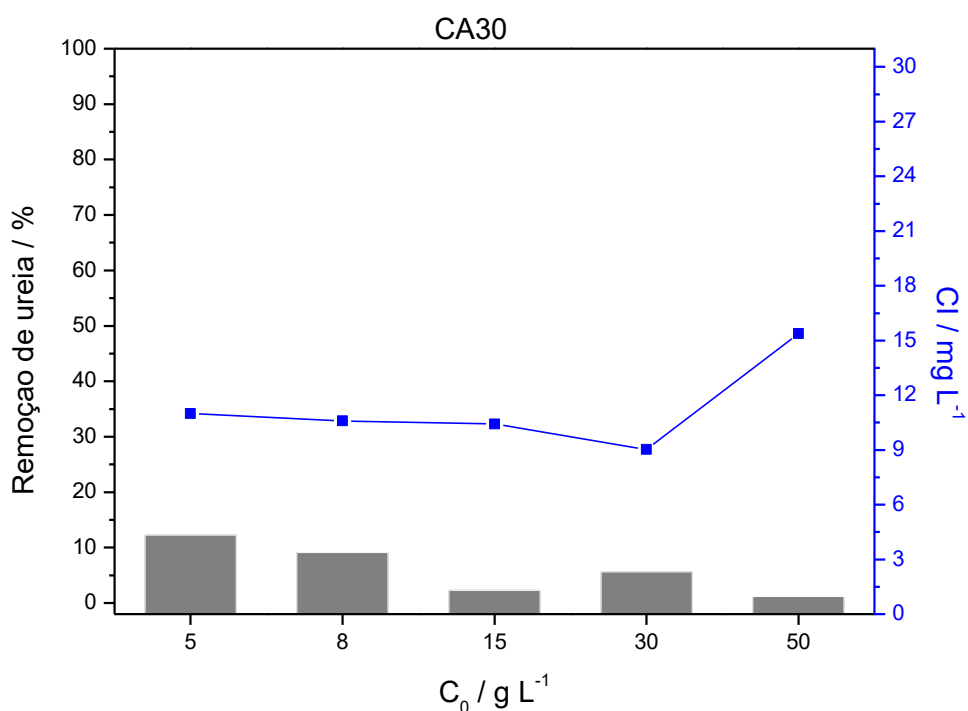


Figura 22. Dados para remoção de ureia e carbono inorgânico de soluções de ureia após contato com CA30 250 g L^{-1} .

Para todas as soluções observa-se que CAC, que não foi lavado antes desses experimentos, apresenta valores muito superiores de carbono inorgânico (CI). Isso pode estar relacionado à fenômenos que estão ocorrendo na superfície do carvão, que não a adsorção, e também com a presença de espécies de carbono inorgânico solúveis presentes em CAC. Nota-se ainda remoções de ureia muito pequenas, inclusive nulas, e abaixo do esperado. Esses valores podem estar associados à dissolução de espécies orgânicas presentes nos carvões (nessa etapa não foi realizado um teste “branco”) e ao erro da diluição.

Para se certificar que a diminuição de ureia do meio é acompanhada do aumento de carbono inorgânico, foi feito um experimento mantendo-se fixa a concentração inicial de ureia em $16,8 \text{ g L}^{-1}$ e variando a concentração de CAC (Figura 23).

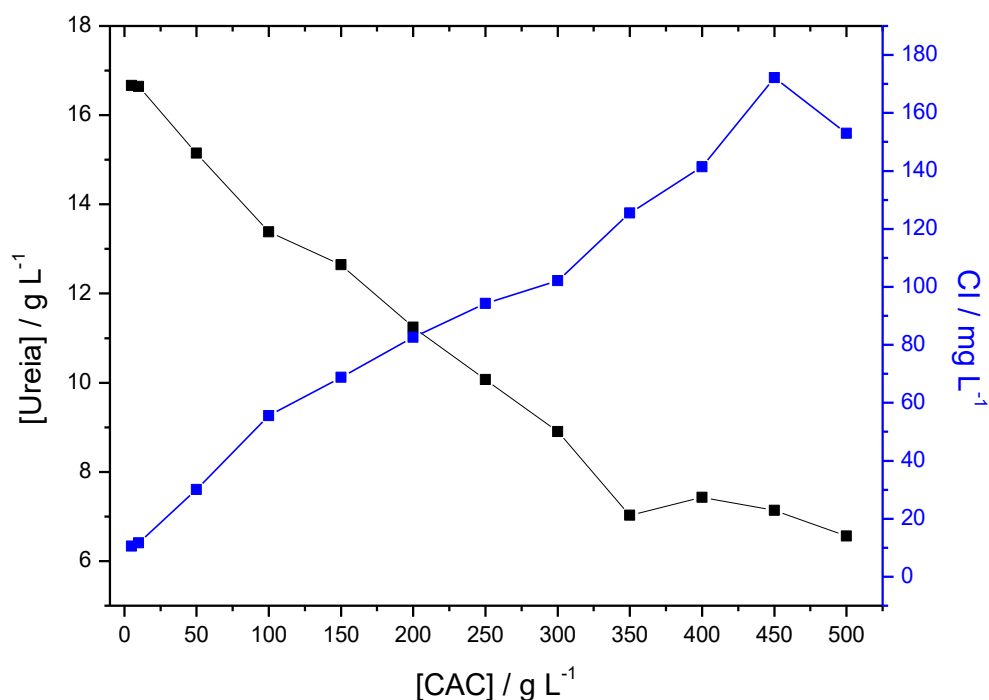


Figura 23. Variação da concentração de ureia e CI em função da concentração de CAC.

Os dados exibem uma diminuição das espécies orgânicas (associadas à ureia), acompanhadas do aumento de CI. O aumento de espécies inorgânicas de carbono relaciona-se com a decomposição da ureia, levando à formação do bicarbonato, uma vez que nenhum outro tipo de carbono é utilizado no preparo das soluções.

As medidas de COT são muito úteis para a determinação de ureia em soluções, onde a mesma é a única fonte de carbono, porém, essas análises demandam tempo (aproximadamente 20 minutos por amostra), volume considerável de solução (cerca de 20 mL) relativamente altos, estão sujeitas a erros de dissolução e, ainda, podem ter a presença de interferentes (orgânicos e CI) solúveis.

A espectroscopia na região do UV-Vis é relatada na literatura como uma análise quantitativa de ureia^{5; 48}. Essa análise dura poucos segundos e requer uma quantidade mínima de amostra (cerca de 3 mL). Assim, após, através de curvas de calibração (Figuras 24 e 25), certificar-se da acuracidade do método, passou-se a utilizar a espectroscopia na região do UV-Vis para quantificar a remoção de ureia das soluções.

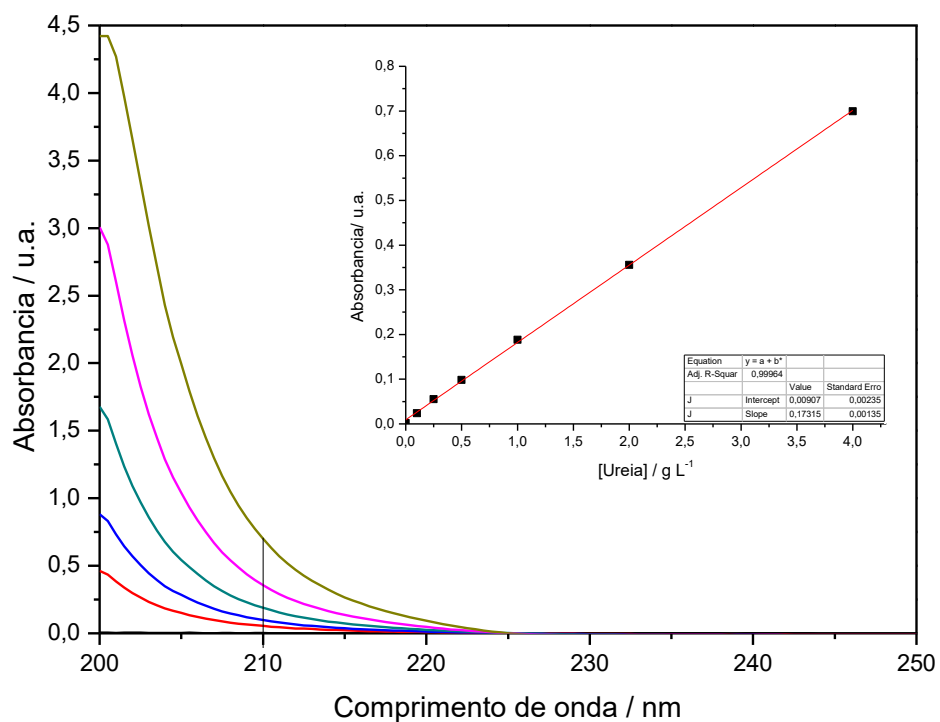


Figura 24. Curva de calibração para ureia soluções de ureia até 4 g L^{-1} .

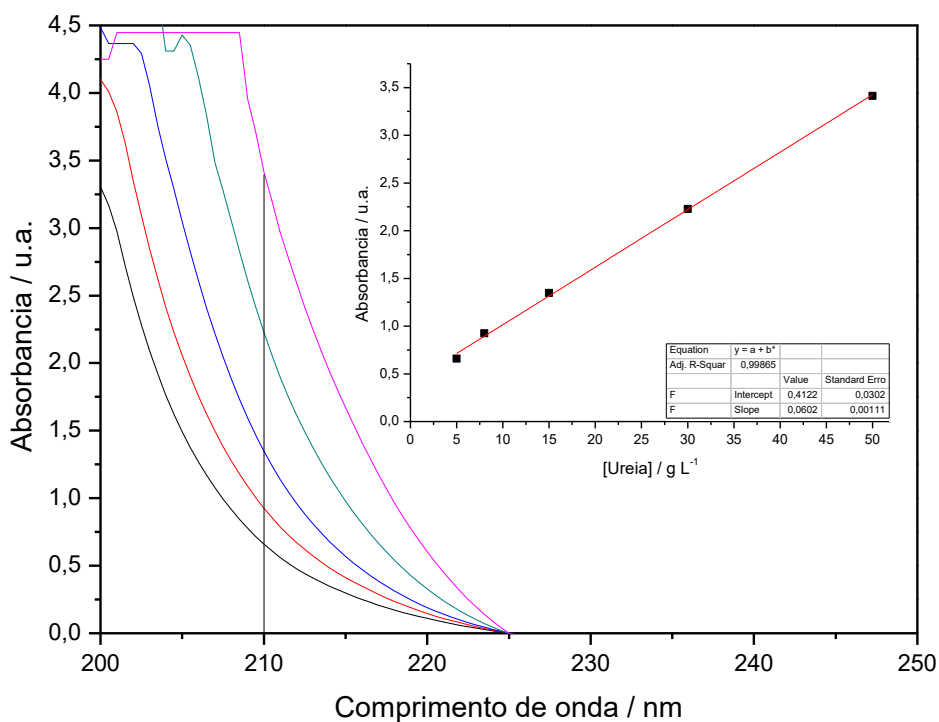
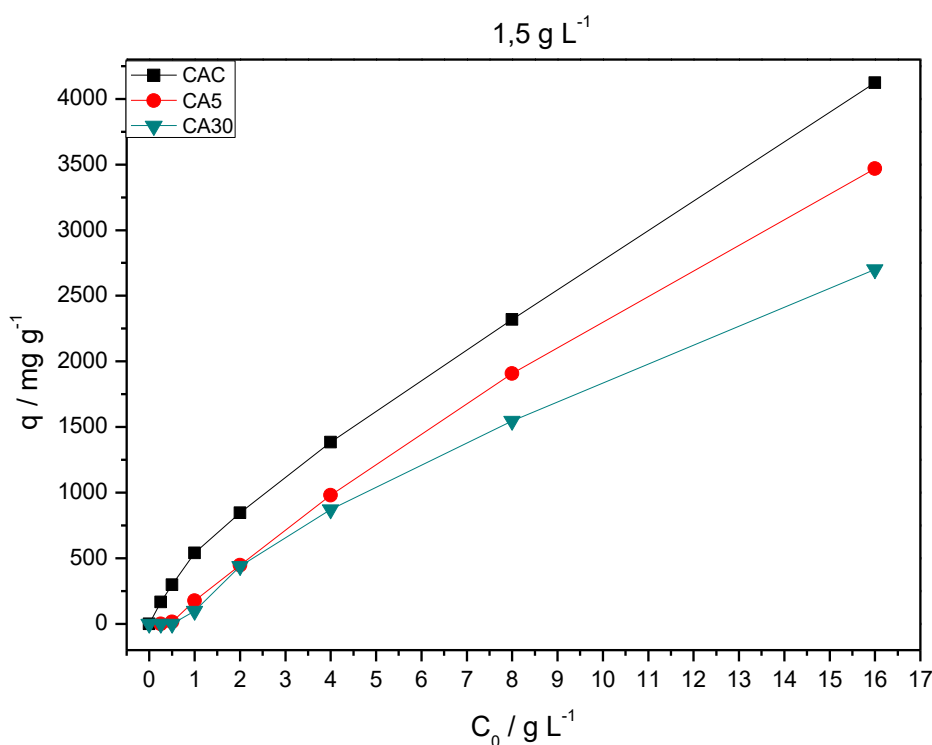


Figura 25. Curva de calibração para ureia soluções de ureia até 50 g L^{-1} .

Foram feitas duas curvas de calibração, uma para os experimentos utilizando concentrações mais baixas (até 4 g L⁻¹) e outra para os experimentos com concentrações mais altas de ureia (até 50 g L⁻¹). Ambas as curvas apresentaram ótima linearidade, indicando que são aptas a serem utilizadas na conversão de absorbância em concentração de ureia. As curvas de calibração e demais análises de concentração relatadas a seguir, foram construídas fixando-se o zero de absorbância em 225 nm e as leituras sendo realizadas em 210 nm.

A capacidade de remoção de ureia, utilizando a análise de UV-Vis, foi avaliada mantendo a quantidade de carvão no meio fixa em 1,5 e 20 g L⁻¹, variando a concentração de ureia no meio entre 0,25 - 16 g L⁻¹ e 5 - 50 g L⁻¹, respectivamente. Os resultados obtidos para as capacidades de remoção por grama de carvão utilizado (Figura 26 e 27) foram altos e muito acima dos comumente relatados na literatura, máximo em torno de 800 mg g⁻¹ 5; 6; 7; 14. Sendo, nas duas concentrações de carvão utilizadas, CAC o material mais eficiente e CA30 o menos.

Figura 26. Capacidade de adsorção dos CA's 1,5 g L⁻¹, considerando a adsorção como



único fenômeno responsável pela remoção de ureia do meio.

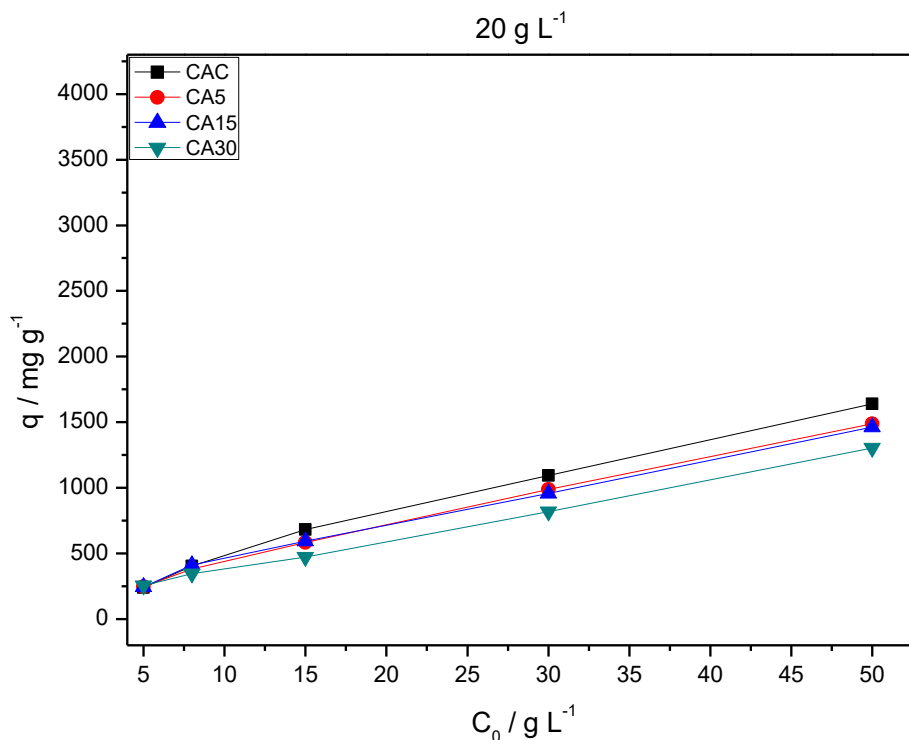


Figura 27. Capacidade de adsorção dos CA's $20 g L^{-1}$, considerando a adsorção como único fenômeno responsável pela remoção de ureia do meio.

Para se averiguar se a adsorção foi a única responsável pela remoção de ureia das soluções, as massas dos materiais que apresentaram maiores valores de capacidade remoção (q) foram comparadas antes e após o experimento. Como a divergência entre as massas medidas e calculadas pelas análises foram altas, presumiu-se que o processo de remoção ocorre por outros meios, além da adsorção.

Para o experimento utilizando maiores concentrações de carvão ($20 g L^{-1}$), a remoção de ureia decaiu conforme a concentração de ureia utilizada aumenta. Apresentando valor máximo de remoção de 100%, para as soluções com concentração de ureia de 5 e $10 g L^{-1}$, e remoção mínima de 53%, para CA30 e solução $50 g L^{-1}$. Para a série variando C_0 até $16 g L^{-1}$, CAC apresenta comportamento inverso à CA5 e CA30, nas mesmas condições, com a remoção diminuindo enquanto C_0 aumenta.

O pH é um importante fator na adsorção, considerando as modificações realizadas na superfície dos materiais. Assim, o efeito do pH do meio na remoção de ureia de uma solução $16,8 g L^{-1}$ foi acompanhado quando se utilizou os carvões na concentração de $1,5 g L^{-1}$ (Figura 28).

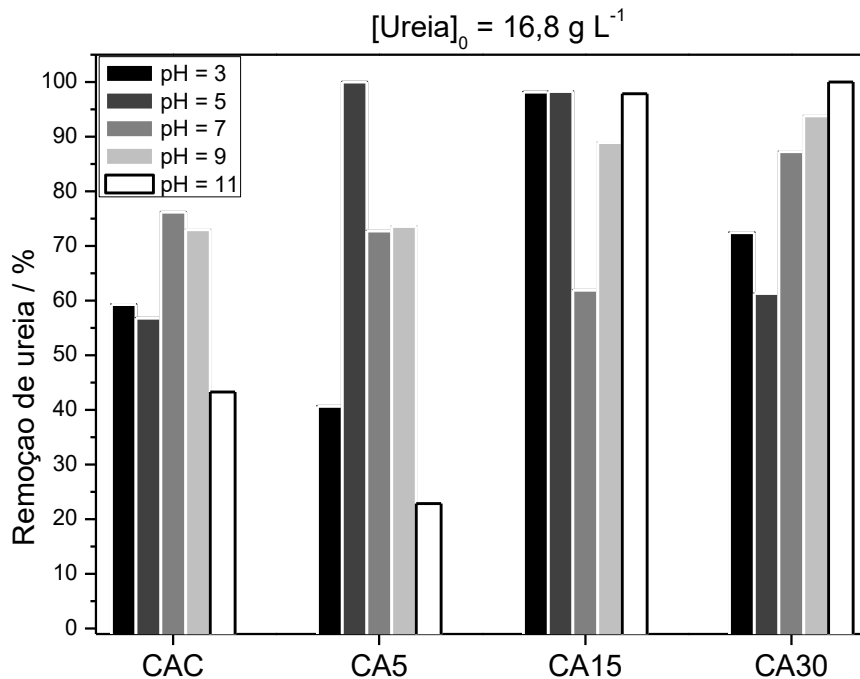


Figura 28. Efeito do pH na remoção de ureia de soluções 2,0 e 16,8 g L⁻¹.

O pH do meio interfere na eficiência de remoção de ureia. Porém, não é observada uma tendência. Isso pode estar ocorrendo por mais de um processo ser responsável pela remoção de ureia do meio.

A cinética da remoção de uma solução com concentração inicial de ureia de 2,3 g L⁻¹ e CAC 1,5 g L⁻¹ foi estudada através de 200 mL da solução armazenada em um erlenmeyer, mantido fechado com plástico filme, deixada sob agitação em uma mesa agitadora. Após alguns minutos de agitação adicionou-se à solução 0,3 g de CAC. Alíquotas foram retiradas de tempos em tempos e levadas ao UV-Vis para análise. Os dados de remoção obtidos (Figura 29) demonstram que nos primeiros 15 minutos ocorre a maior remoção de ureia do meio. Em 90 minutos de experimento nota-se um salto na remoção de ureia do meio, que pode estar relacionado aos processos de hidrólise e adsorção. Aos 165 minutos nota-se que o sistema entra em equilíbrio, não ocorrendo mais remoção de ureia do meio.

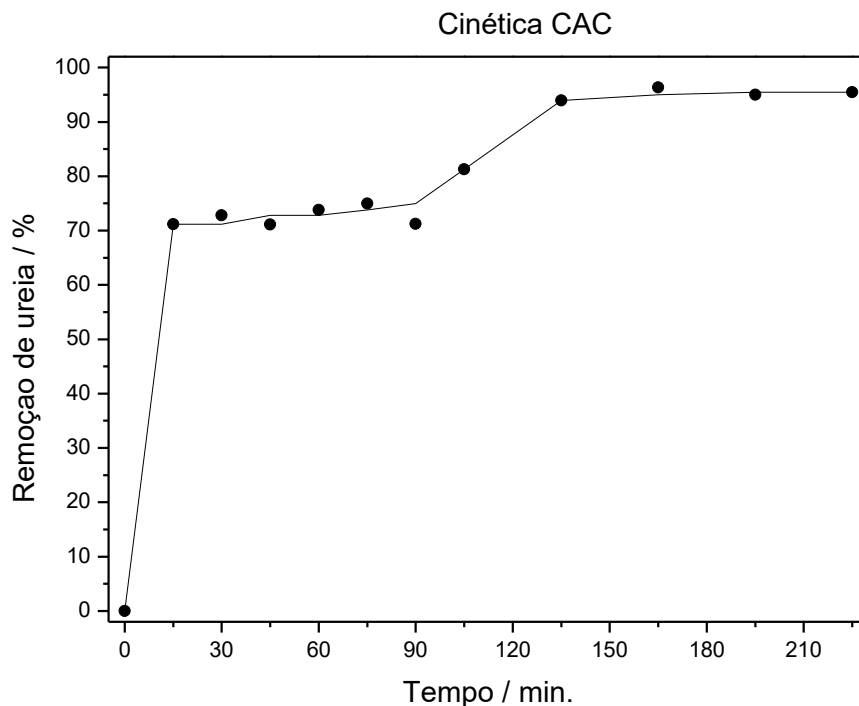


Figura 29. Cinética da remoção de ureia ($2,3 \text{ g L}^{-1}$) empregando CAC $1,5 \text{ g L}^{-1}$.

Aspectos sobre a ordem da reação não foram abordados, uma vez que não há como se diferenciar a remoção oriunda da hidrólise da ureia e a remoção relativa à adsorção.

Para se confirmar que, além da degradação, ocorre adsorção de ureia e/ou derivados no carvão, após um teste utilizando solução de ureia 30 g L^{-1} e CAC $1,5 \text{ g L}^{-1}$, a ureia pura P.A., CAC antes e após o experimento foram levados ao TG-MS, sob atmosfera de argônio. Após o experimento, foi realizada a filtragem do material, que foi deixado para secar ao ar. A curva TG (Figura 30) para a ureia, mostra que ela é completamente decomposta até $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Antes do contato com a solução de ureia, CAC exibe uma perda máxima de massa inferior a 5 %, e, após o contato com a solução de ureia 30 g L^{-1} , a perda de massa é de 15 % ao longo da curva. Essa diferença de, aproximadamente, 10 % de perda de massa corresponde à ureia e/ou derivados adsorvidos na superfície do carvão, que permaneceram após a secagem do material ao ar.

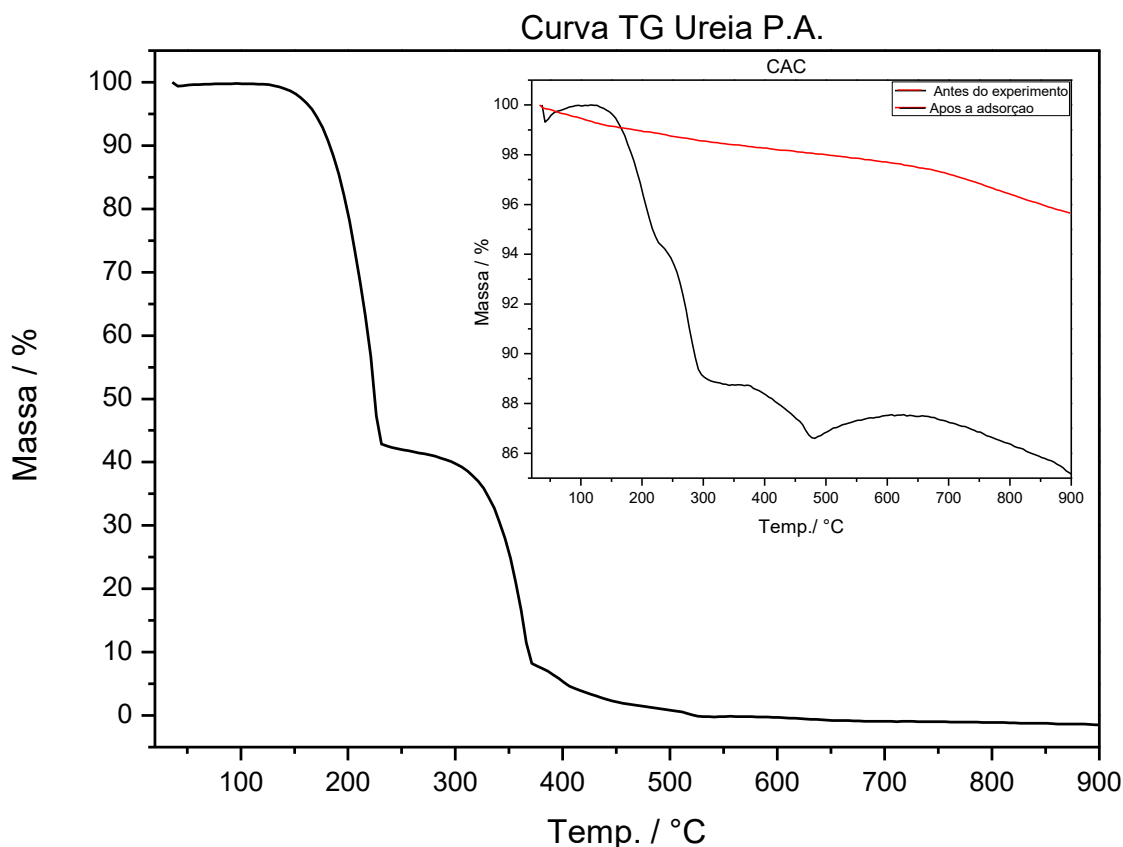


Figura 30. Curvas TG para ureia P.A. e CAC (antes e após a adsorção).

A literatura relata que a decomposição térmica da ureia ocorre em três etapas: a primeira ocorre entre 135 – 220 °C com uma perda de massa de 69%. Essa etapa corresponde à formação de biureto ($\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$); a segunda etapa ocorre entre as temperaturas de 224 – 257 °C e tem 13,3% de massa perdida. Forma-se o ácido cianúrico e a ureia se decompõe em amônia e ácido ciânico; na última etapa, de 307 a 372 °C, ocorre perda de 17,5% da massa, relativa à decomposição do ácido cianúrico⁵⁷. Essas perdas são observadas na ureia pura utilizada nessa análise. Sendo que a primeira ocorre entre 140 – 225 °C, com uma perda de massa de 52%. O segundo evento ocorre de 226 a 256 °C e tem perda de 6% da massa. A última etapa apresentou perda de 31% da massa e ocorreu na temperatura de 206 a 370 °C.

Ao se observar a curva TG para CAC após o experimento com a solução de ureia, nas temperaturas correspondentes à primeira etapa da decomposição térmica da ureia observa-se uma perda de massa de 4,5% (já descontando a perda de massa correspondente ao carvão somente). Na faixa entre 226 e 256 °C tem-se uma perda de 1,1% de massa relativa à ureia e seus subprodutos na superfície do carvão. E na última faixa, de 306 a 370 °C, apenas 0,04% de massa, que não seja oriunda de CAC, é perdida. Porém, de 256 a 306 °C, ocorre perda de massa de 4,1%.

Antes de CAC entrar em contato com a solução de ureia observou-se que as perdas de massas (Figura 31), obtidos em atmosfera de argônio, possuem apenas sinal relativo à molécula de CO₂ entre 600 e 850 °C, com pico máximo em 800 °C. Após o processo de adsorção, observa-se a presença do sinal relativo ao CO₂ em temperaturas mais altas, como em CAC antes do experimento, e surgem novos picos em temperaturas mais baixas. Esses novos sinais, relativos à perda de CO₂, estão relacionados às moléculas de ureia e seus derivados. Nota-se também, após o experimento de remoção de ureia, um sinal, entre 170 e 220 °C, relativo à dessorção de NH₃, com m/z igual a 17. Não são observados sinais relativos às razões m/z da ureia e seus ácidos derivados. Os perfis para ureia P.A. apresenta sinal para as moléculas de CO, CO₂ e NH₃.

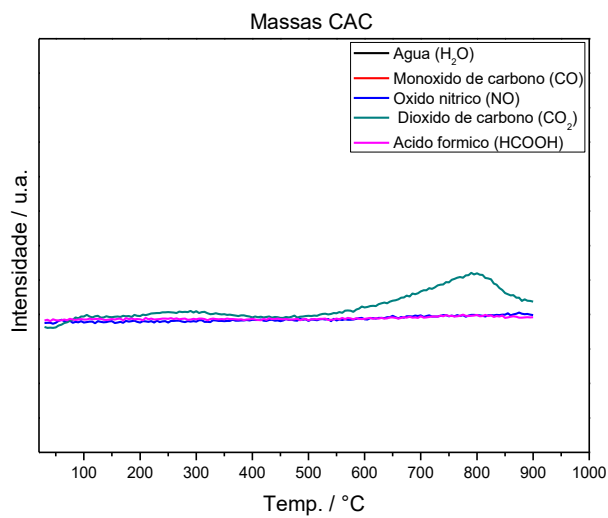
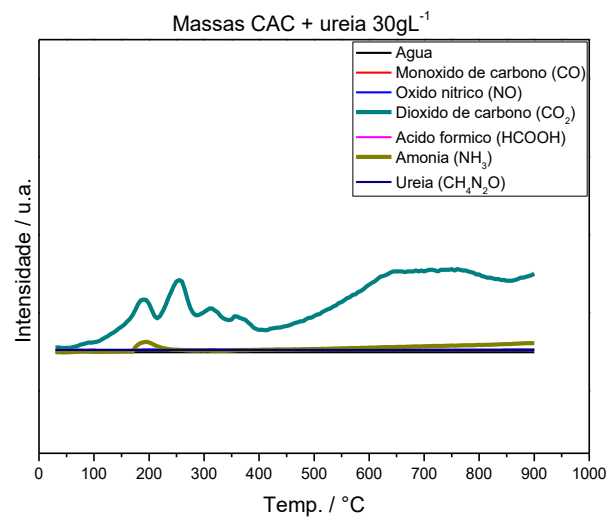
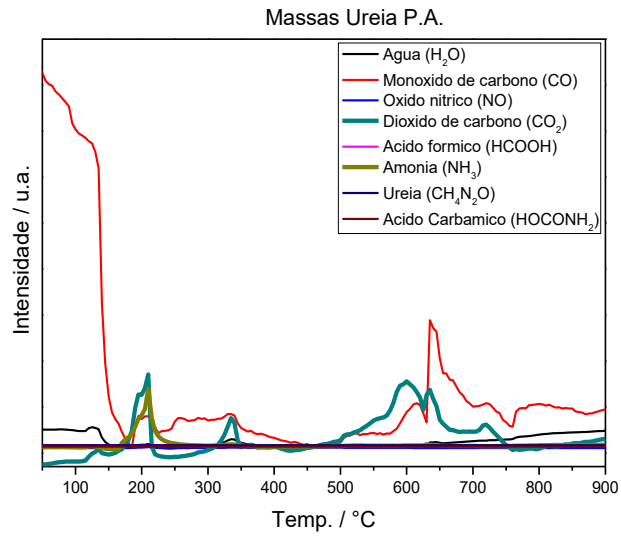
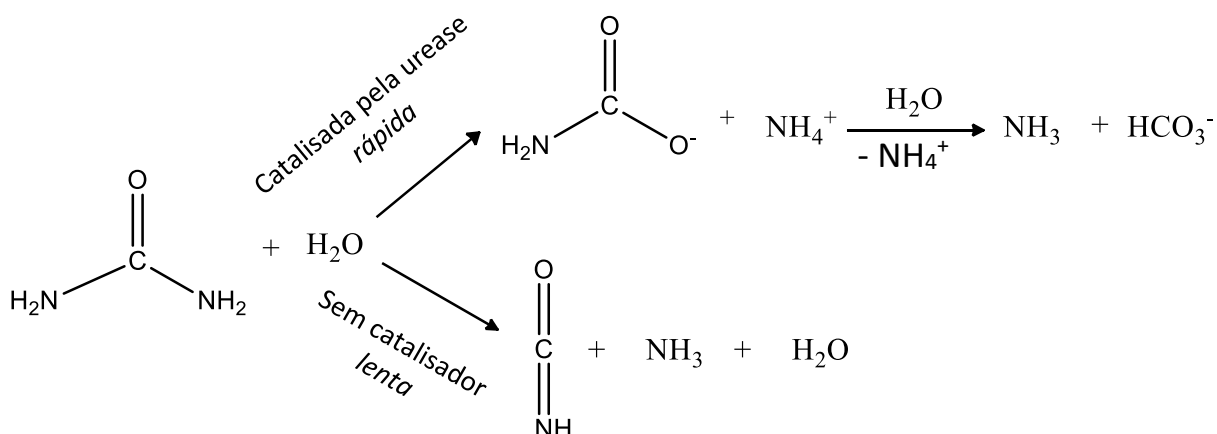


Figura 31. Espectros de massas para ureia P.A. e CAC (antes e após a adsorção).

Os dados experimentais expressos até aqui, evidenciam que a adsorção não é a única responsável pela remoção de ureia das soluções. Assim, foi proposto que os materiais catalisam a hidrólise da ureia em solução aquosa.

A decomposição da ureia, dependendo do uso ou não de catalisadores, passa por intermediários distintos (Esquema 1). A urease catalisa esse processo a uma taxa 1014 vezes, pelo menos, mais rápida que a reação espontânea⁵².



Esquema 1. Decomposição da ureia por hidrólise e reação de eliminação⁵².

Na reação catalisada tem-se a formação do ácido carbâmico, uma espécie orgânica instável, que hidrolisa para bicarbonato, um íon inorgânico. Enquanto na reação sem a utilização de catalisados, é formado o ácido isocianico, uma espécie orgânica. Esses dados sugerem que um dos fenômenos ocorrendo, durante a remoção de ureia nas soluções, de acordo com o aumento de carbono inorgânico, relatado nas análises de COT, é a hidrólise catalisada da ureia.

Durante a hidrólise catalisada da ureia, é esperado aumento do pH do meio, devido a geração de NH_3 , bem como a variação da condutividade da solução, uma vez que espécies iônicas são formadas. Já no processo de adsorção, espera-se diminuição do pH e manutenção da condutividade. Assim, a fim de se acompanhar a evolução do pH, condutividade e remoção de ureia, foram realizados experimentos com CAC e CA15 utilizando uma solução 30 g L^{-1} de ureia e variando a concentração do carvão. Para a realização dos experimentos, utilizou-se água ultrapura para o preparo das soluções, chapa de agitação magnética e eletrodos para a medição do pH e condutividade. O sistema foi mantido fechado, com auxílio de papel filme, para evitar a dissolução de CO_2 no meio, e de tempos em tempos o pH e condutividade foram registrados e alíquotas de 3 mL retiradas para a análise UV. Antes da análise, essas amostras foram diluídas de 3 vezes.

Para se entender como ocorre a variação de pH e condutividade uma solução de ureia, foi preparada soluções em diferentes concentrações. Essas soluções foram mantidas em agitação e isoladas com papel filme. O pH e condutividade da solução aumentam conforme a concentração de ureia aumenta (Figura 32).

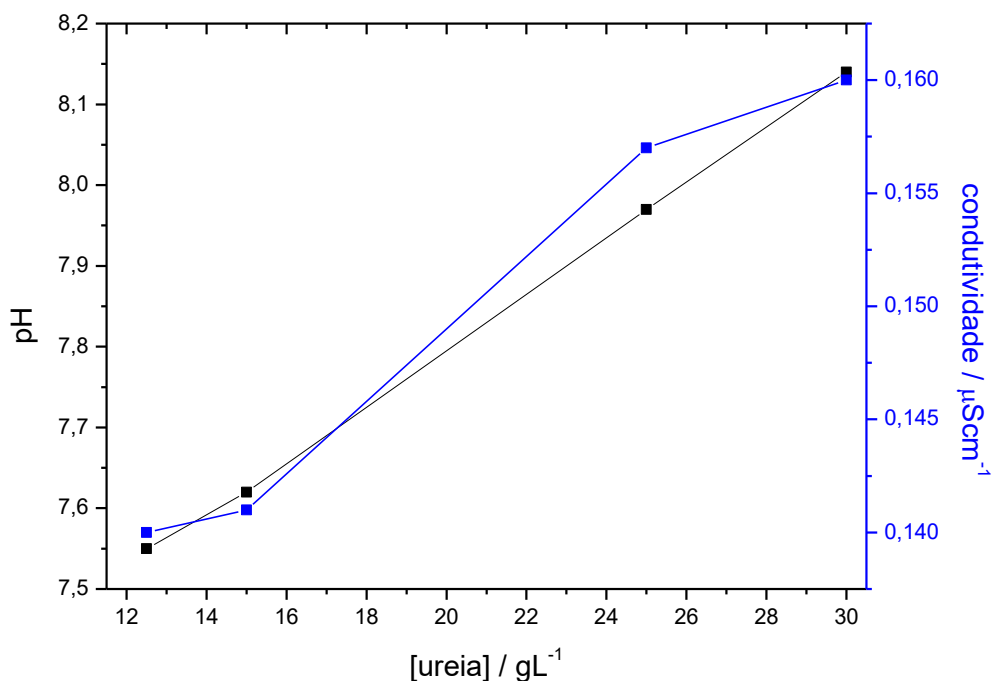


Figura 32. Variação do pH e condutividade com a concentração de ureia.

Para a série de experimentos utilizando ureia 30 g L⁻¹ e CAC, representada na Figura 33, observa-se que quanto maior a concentração de carvão, maiores são os valores de remoção de ureia e taxa de velocidade na qual essas remoções ocorrem (observadas pela inclinação das curvas).

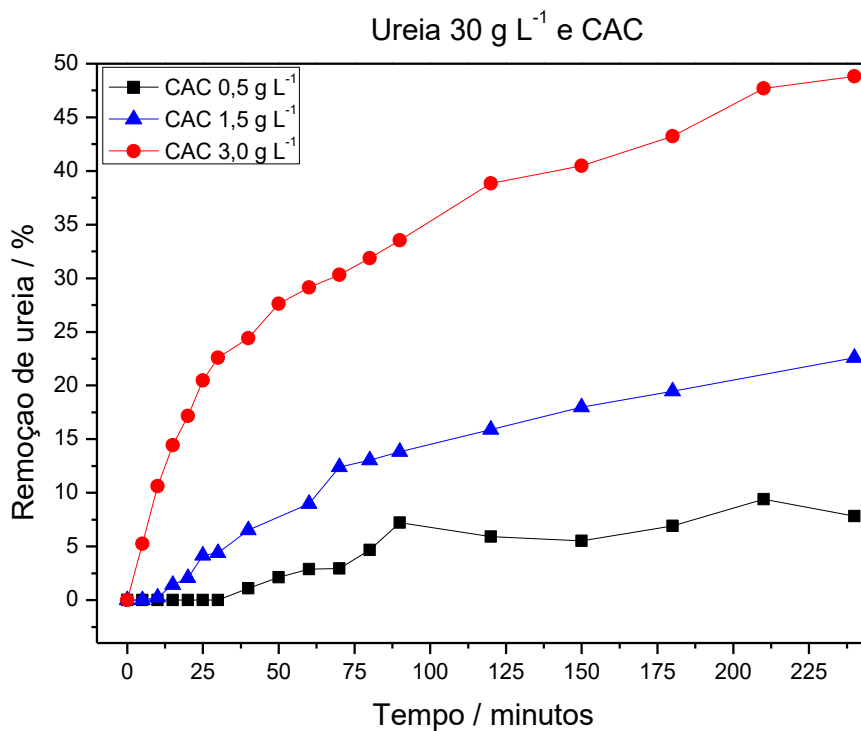


Figura 33. Dados experimentais de remoção de ureia em função do tempo e concentração de CAC para solução de ureia 30 g L⁻¹.

Utilizando os valores obtidos por análise UV-Vis para as concentrações das alíquotas retiradas em cada tempo e a equação da reta fornecida pela linearização da curva de pH da solução padrão, foram calculados os valores de pH (teóricos). Esses dados foram comparados aos valores de pH obtidos via medida direta por um eletrodo na solução de ureia 30 g L⁻¹ (experimental) e do carvão (sem ureia) em água ultrapura (branco) (Figura 34).

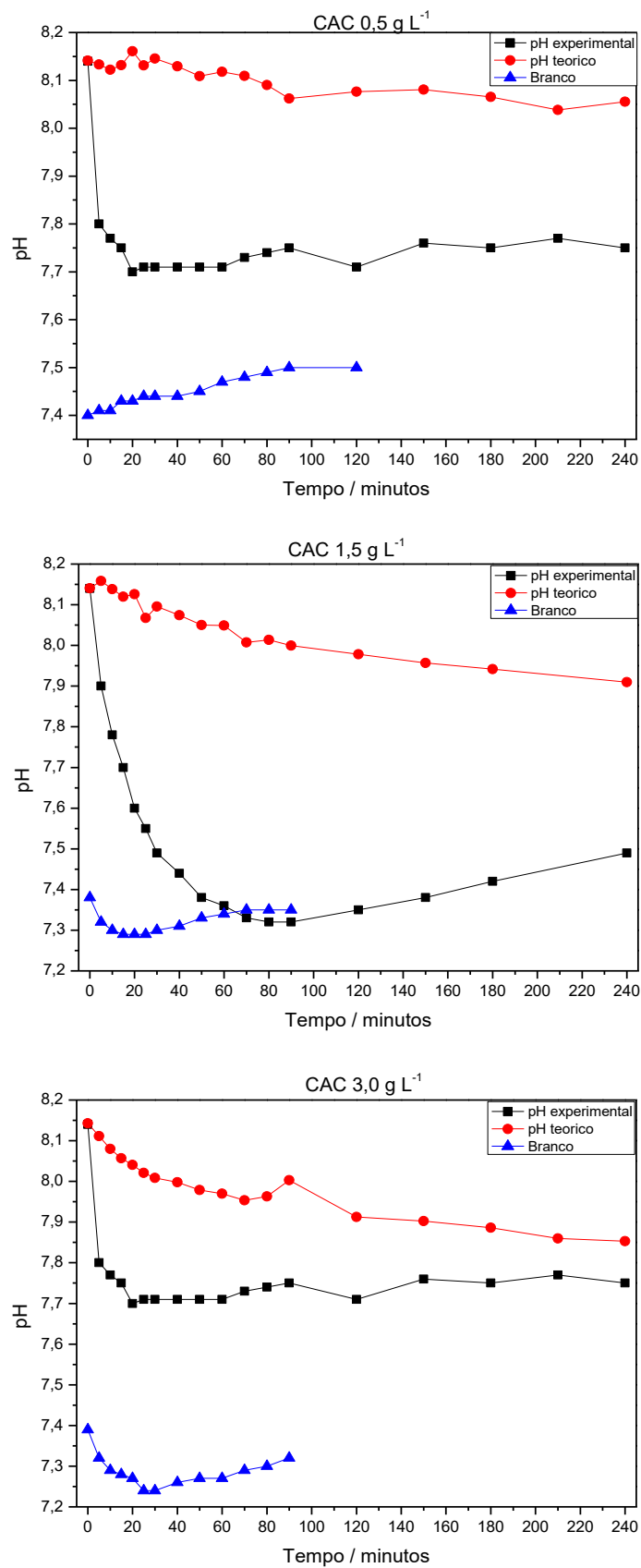


Figura 34. Dados de pH obtidos por medidas diretas e calculados através da equação da reta da solução padrão em função do tempo de contato com CAC sua concentração.

Os valores para a variação de pH nos brancos (carvões em água sem ureia) foram muito baixos e, além disso, estão dentro da faixa de pH para a água ultrapura. Assim, assumiu-se que CAC não libera espécies para meio que influenciam, de maneira significativa no pH do meio. Para todas as concentrações de CAC utilizadas, o valor de pH medido experimentalmente é mais baixo que o valor teórico, exceto para o tempo zero, onde todos os valores são equivalentes. Essa divergência nos valores contribui ainda mais para as evidências de que dois processos estão ocorrendo: a adsorção e degradação de ureia catalisada.

A condutividade das soluções também foi acompanhada durante todo o processo (Figura 35). Com a diminuição da concentração da ureia no meio, era esperado um abaixamento da condutividade, como observado na curva de calibração. Porém, em todas as concentrações de CAC utilizadas, observa-se um aumento da condutividade com o tempo. Sendo a maior variação para a maior concentração de CAC. As curvas para todas as concentrações dos materiais em contato com água ultrapura apresentam variação praticamente nula.

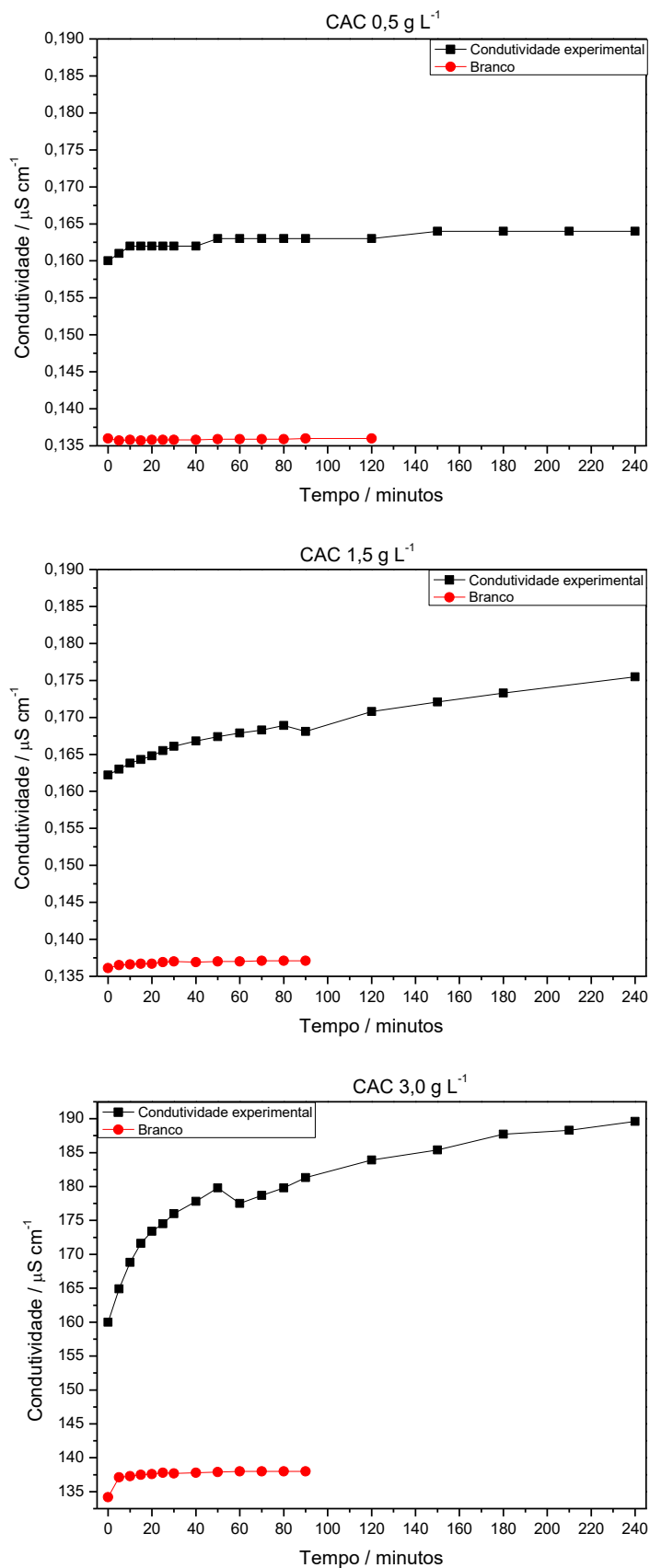


Figura 35. Variação da condutividade em função do tempo de contato com a solução de ureia 30 g L⁻¹ e em água ultrapura para CAC.

Ao se compara as Figuras 32 e 34, nota-se que o perfil das curvas de remoção e condutividade são semelhantes. Após os experimentos, observa-se remoções de até 4.500 mg g⁻¹. Ou seja, se somente a adsorção é responsável pela remoção de ureia no meio, como até então a literatura vem tratando, CAC teria a massa 4,5 vezes maior após o experimento. Os resultados da análise TG-MS para o experimento com CAC 1,5 g L⁻¹ e ureia 30 g L⁻¹ demonstram que cerca de 10% da massa do material é devido à ureia e seus derivados presentes na superfície. Assim, a degradação da ureia foi muito superior à adsorção.

Os experimentos utilizando CA15 foram realizados da mesma maneira que os relatados para CAC. Nos primeiros 100 minutos, a maior concentração de carvão na solução é relevante. Passados 40 minutos de contato entre CAC e a solução de ureia, a taxa de remoção torna-se mais lenta e uma tendência ao equilíbrio após 100 minutos. A remoção de ureia quando 3,0 g L⁻¹ CA15 são utilizados foi de 57%, para os 240 minutos analisados, e, quando se utilizou a metade dessa concentração de carvão, a eficiência de remoção foi de 48% nos primeiros 120 minutos. Esses dados estão exibidos na Figura 36.

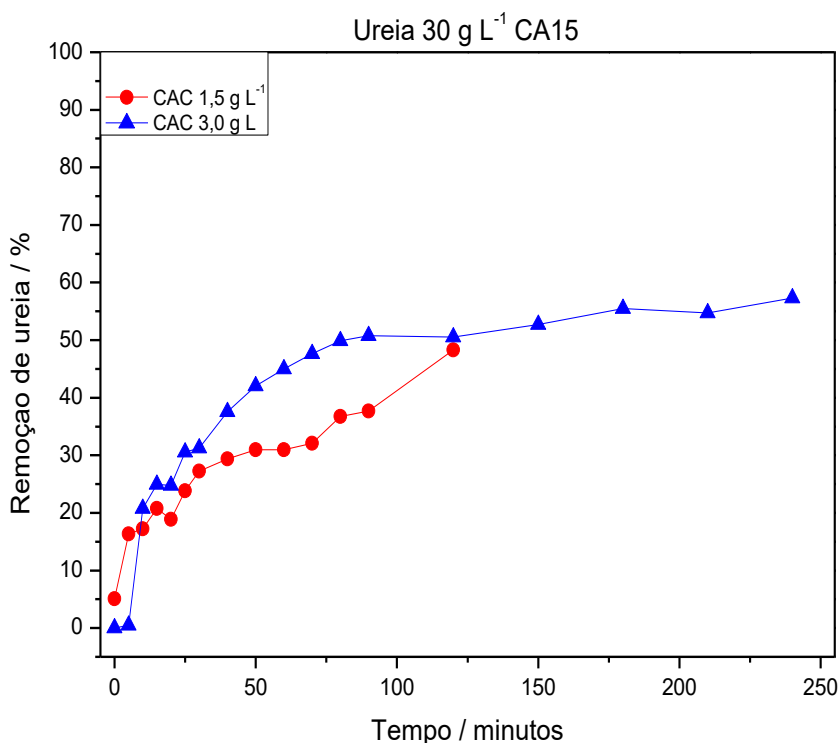


Figura 36. Dados experimentais de remoção de ureia em função do tempo e concentração de CA15 para solução de ureia 30 g L⁻¹.

Os resultados para os testes em água, denominados “branco” (Figuras 37 e 38), exibem uma maior variação de pH e condutividade, respectivamente, quando comparados aos

resultados de CAC. Como esse material foi funcionalizado com grupos ácidos, pode estar ocorrendo a liberação de prótons na solução, que causam o aumento da condutividade e diminuição do pH, como observado.

Ao longo do experimento ocorre, a diminuição do pH e aumento da condutividade. Nos primeiros pontos da análise as taxas de variação de pH e condutividade são maiores, tendo uma queda no decorrer do tempo e tendendo ao equilíbrio (Figuras 37 e 38).

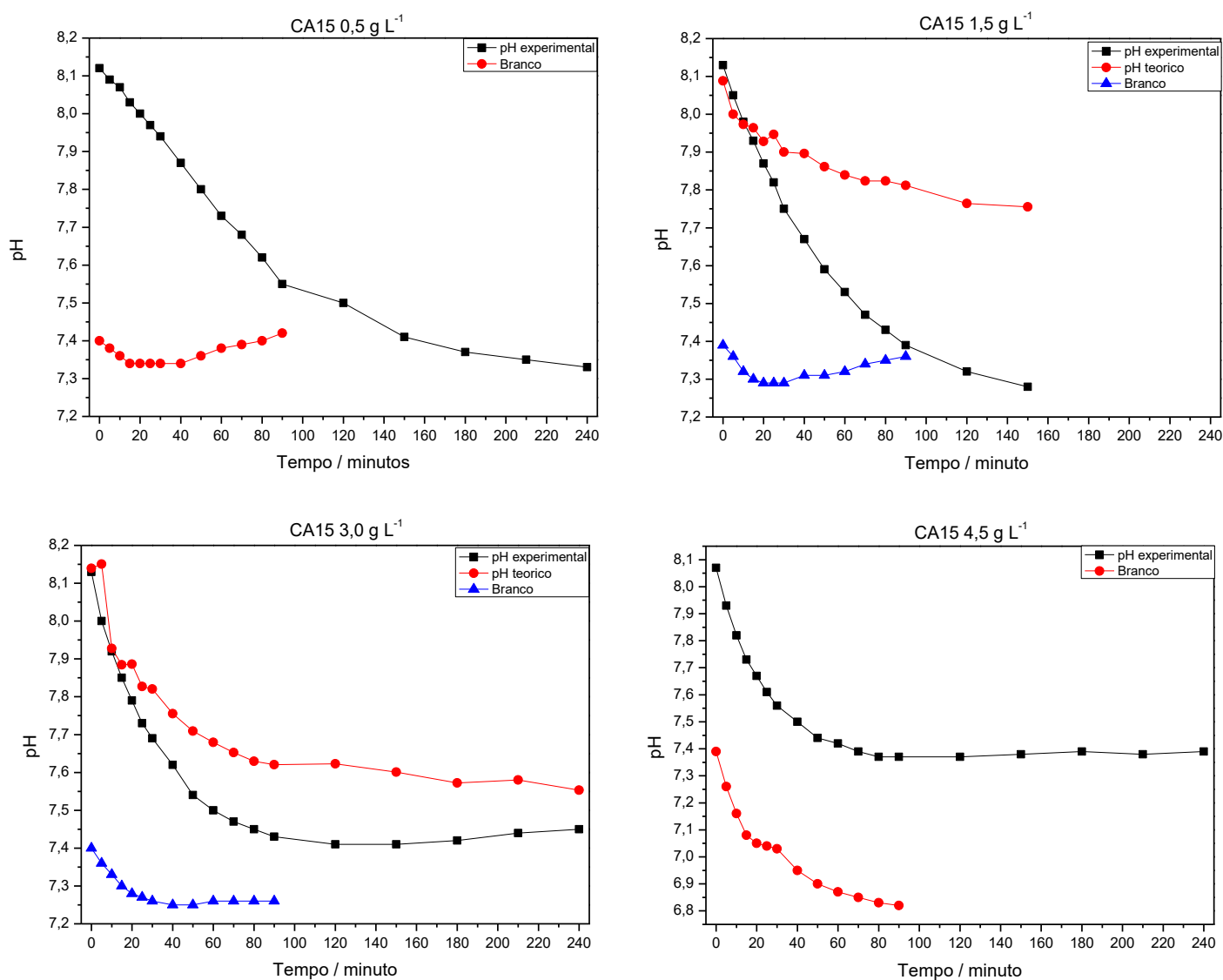


Figura 37. Dados de pH obtidos por medidas diretas e calculados através da equação da reta da solução padrão em função do tempo de contato com CA15 sua concentração.

Para todas as concentrações de CA15 utilizadas, o pH do branco é sempre menor que os valores experimentais e teóricos, com valores próximos ao da água. Os materiais que tiveram o pH teórico calculado, possuem esses valores sempre maiores que os valores medidos

experimentalmente. Evidenciando que espécies que geram H^+ estão sendo geradas durante a remoção de ureia do meio.

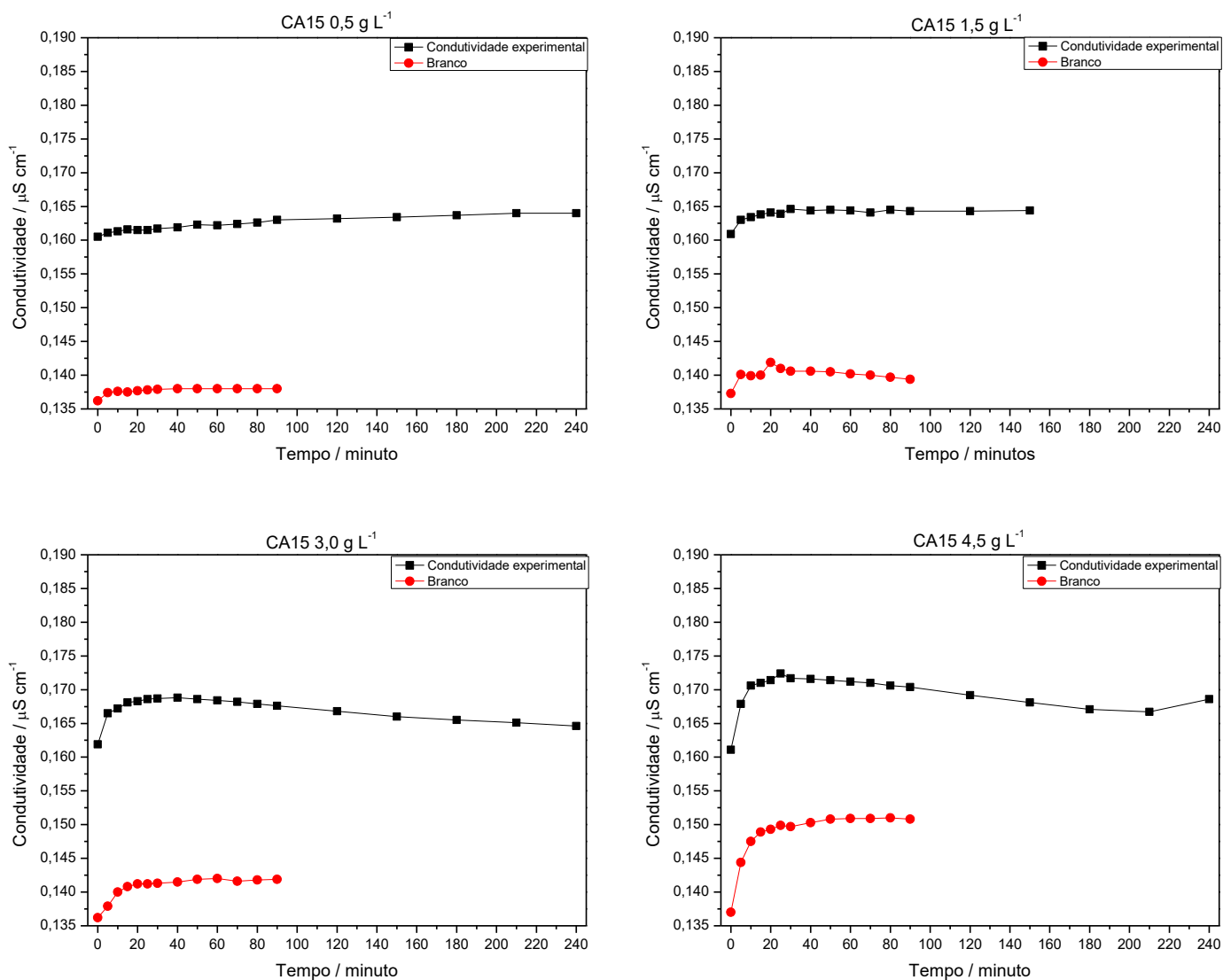


Figura 38. Variação da condutividade em função do tempo de contato com a solução de ureia $30\ g\ L^{-1}$ e em água ultrapura para CA15.

Quanto maior a concentração de CA15 no meio, maior é a variação da condutividade para a solução de ureia e para o branco. O que significa que ocorre liberação de espécies iônicas do carvão para o meio. Para as concentrações de $3,0$ e $4,5\ g\ L^{-1}$ de CA15, a variação de condutividade total é maior para os brancos que para os materiais contendo as amostras, o que faz com que a condutividade, avaliando apenas a ureia e seus subprodutos, diminui. Nos experimentos utilizando CA15 $0,5$ e $1,5\ g\ L^{-1}$, a variação de condutividade experimental é maior que para os materiais em água.

3.2. Tratamento térmico do biocarvão

Todos os biocarvões foram analisados por espectroscopia Raman e análise termogravimétrica (TG) em ar. Além disso, foram feitas titulações potenciométricas dos materiais antes e após o tratamento.

3.2.1. Caracterização

Como descrito na literatura, os biocarvões possuem elevada concentração de grupos oxigenados em sua estrutura, podendo apresentar superfície com características ácidas e/ou básicas.^{7; 26; 38; 39; 40; 42; 43; 58; 59; 60}. A concentração de grupos funcionais ácidos no biocarvão tende a diminuir com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto os grupos básicos aumentam. Assim, para se determinar a concentração desses grupos nos materiais realizou-se a titulação potenciométrica dos biocarvões a fim de se determinar como o tratamento térmico afeta esses grupos. Para cada titulação foram utilizados aproximadamente 10 mg de amostra em 20 mL de solução ácida e uma solução padronizada de NaOH 0,02464 mol L⁻¹. A figura abaixo (Figura 39) mostra a concentração desses grupos em função do pKa para os biocarvões.

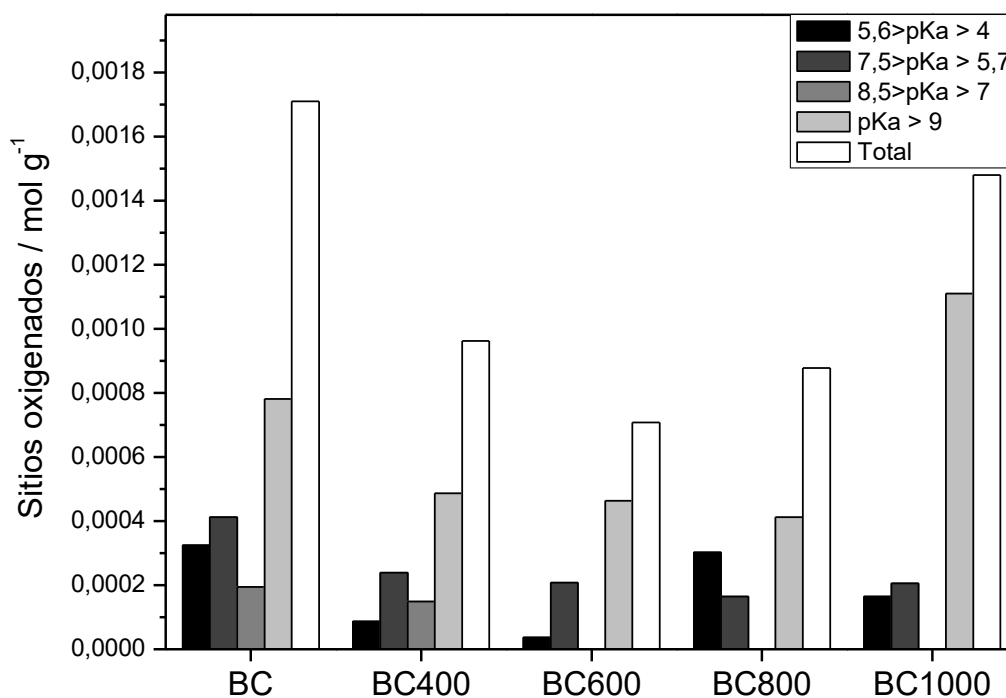


Figura 39. Concentração de sítios oxigenados obtidos por titulação potenciométrica para o biocarvões antes e após o tratamento térmico.

Pela análise dos dados obtidos, observa-se que o tratamento térmico em temperaturas mais brandas consome grupos oxigenados, a partir de 600 °, o número de grupos oxigenados totais começa a aumentar. O tratamento a 1000 °C produz grupos oxigenados menos ácidos ($pK_a > 9$), fenóis e quinonas⁶¹.

Os materiais foram submetidos à análise termogravimétrica (TG) em atmosfera de ar sintético e as curvas obtidas estão apresentadas na Figura 40. Observa-se um evento de perda de massa significativa entre 320 e 620 °C, que corresponde a oxidação completa do carvão. Grupos ácidos são mais suscetíveis à degradação térmica que os básicos⁶².

Nessa etapa, nota-se um patamar maior e mais bem definido para BC800 e BC600, enquanto o material que não passou por tratamento térmico exibe a menor perda de massa no trecho mencionado, evidenciando a sua maior estabilidade térmica. Era esperado que BC tivesse a maior perda de massa, seguido por BC1000, BC400, BC800 e, finalmente, BC600, pelos dados obtidos por titulação potenciométrica.

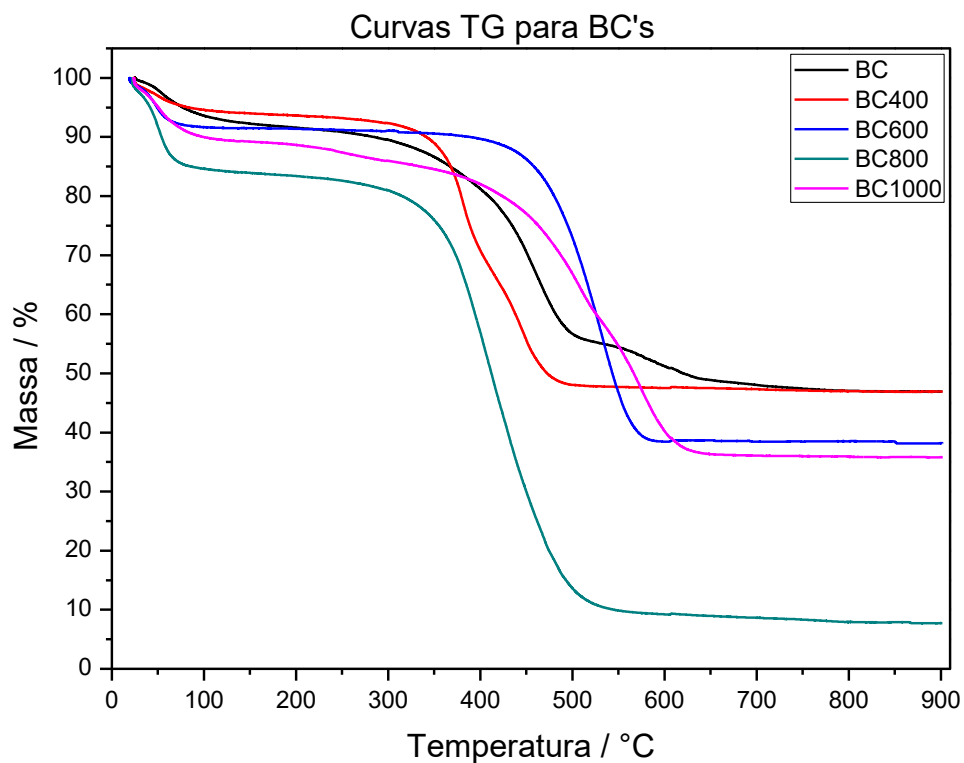


Figura 40. Curvas TG obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético para carvão biocarvões antes e após o tratamento.

Biocarvões oriundos de gramíneas, palhas e cascas de grãos possuem grande quantidade de sílica, podem chegar a ter 24 % em peso⁶⁰. De fato, ao fim das análises TG's, foi observado um material bem semelhante à sílica ou algum sal.

Os espectros Raman (Figura 41) para os biocarvões apresentaram as bandas típicas de carbono D, relacionada às ligações do tipo sp^3 presentes devido a defeitos na estrutura do carbono e G, relacionada à presença de ligações do tipo sp^2 , oriundas de carbono grafítico⁶³.

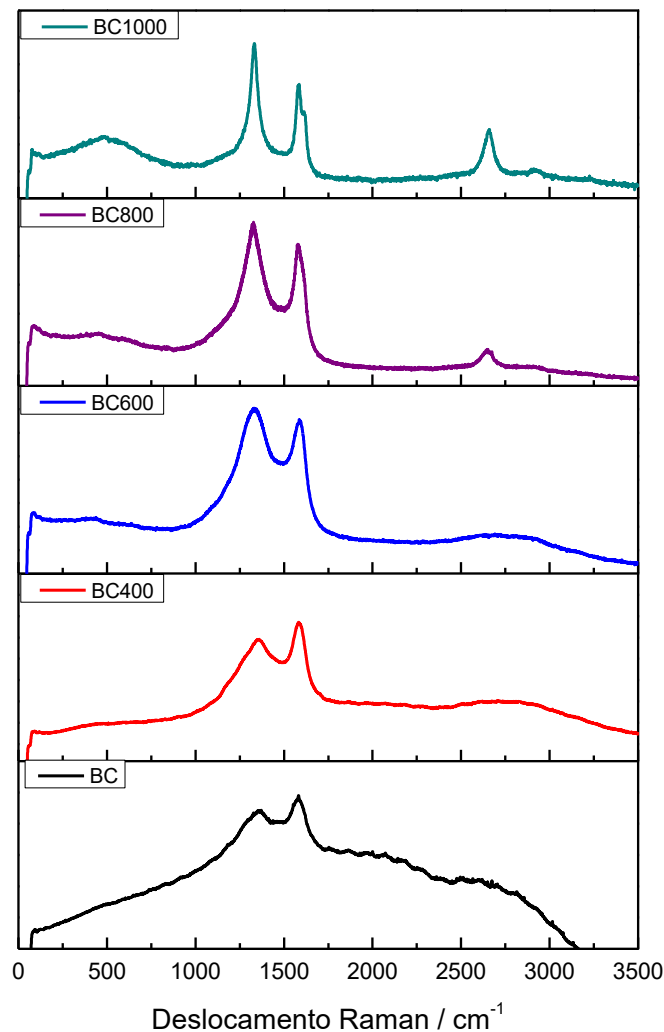


Figura 41. Espectros Raman para os biocarvões.

Os tratamentos térmicos favorecem o aumento de carbono amorfo nos materiais, uma vez que se observa um aumento da banda D, em relação à banda G, com o aumento da temperatura de tratamento. Essa tendência indica que a proporção de estruturas de grafeno organizadas diminuiu durante o tratamento térmico. Assim, podemos inferir que os tratamentos térmicos causaram defeitos na estrutura dos materiais. Em BC800 e BC1000 surge uma nova banda, entre $2550 - 2700 \text{ cm}^{-1}$. Nessa região são relatadas duas bandas pela literatura: a banda S, em 2450 cm^{-1} , um *overtone* da banda localizada na região de 1220 cm^{-1} , e a banda G', descrita em 2700 cm^{-1} . Essa é uma banda de segunda ordem da banda D. Está relacionada à carbonos monocristalinos, sendo a sua largura a meia altura relacionada ao grau de grafitação⁶⁴.

3.2.2. Testes de remoção de ureia de meio aquoso

A remoção de ureia, quando os biocarvões foram empregados, foi acompanhada por espectroscopia na região do UV-Vis. Para os experimentos foi utilizada a concentração de 2,3 g L⁻¹ de ureia e BC's 1,5 g L⁻¹.

Os testes, assim como as análises e tratamento dos dados, foram feitos da mesma maneira que a relatada para os CA's. Assim, nesta parte, iremos tratar apenas dos resultados obtidos.

O teste de solubilidade dos biocarvões em água comprovou a importância da lavagem do material. Porém, mesmo a após a lavagem os materiais continuaram a liberar substâncias em água.

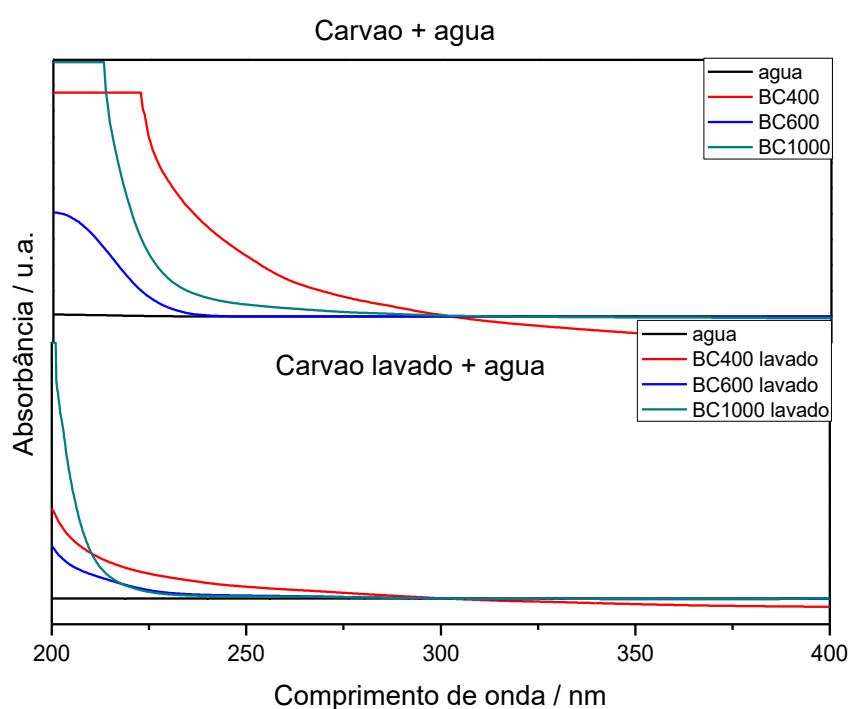


Figura 42. Teste de solubilidade de espécies dos biocarvões em água.

As análises do teste de eficiência foram feitas descontando-se o “branco”, uma vez que ficou comprovada a interferência dos BC's nas análises UV-Vis. Os resultados, mostrados na Figura 43, comprovam a eficiência na remoção de ureia utilizando biocarvões. O material tratado a 800 °C se mostrou o mais eficaz na remoção, o que pode estar associado à maior presença de grupos carboxílicos, quando comparado aos outros materiais que passaram por tratamentos térmicos.

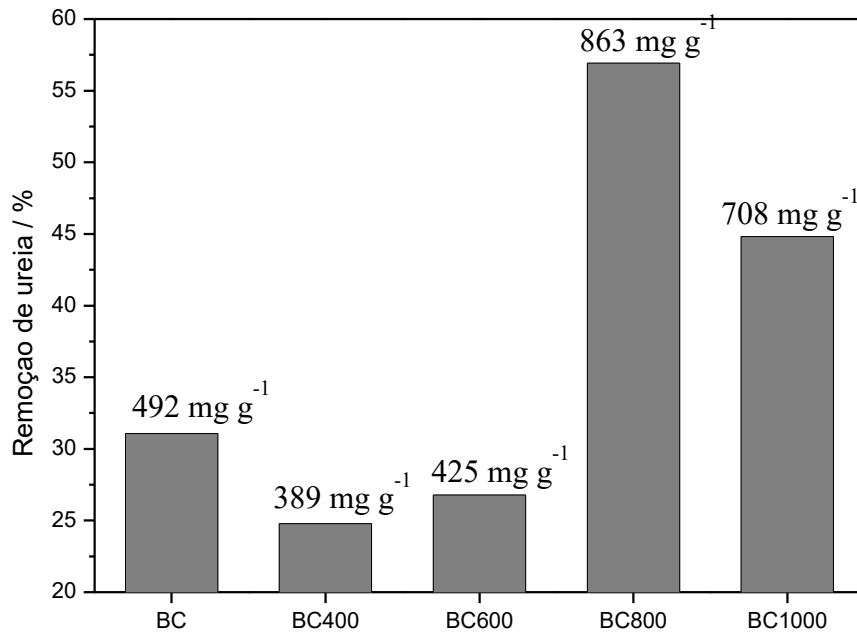


Figura 43. Remoção de ureia em solução aquosas, utilizando BC's.

3.3. Carvão de endocarpo de macaúba

Os resultados serão apresentados de uma maneira mais simplificada, uma vez que todos os aspectos sobre tratamento de dados e suas consequências já foram discutidos nas sessões anteriores.

3.3.1. Caracterização

Os carvões produzidos foram analisados por CHN. Os resultados, apresentados na Tabela 4, mostram que temperaturas mais altas, aumenta os teores de carbono e diminui os de hidrogênio nos materiais.

Tabela 4. Análise elementar de CHN para os carvões de macaúba produzidos

Material	C / %	H / %	N / %
CM300	58,5	2,6	1,0
CM450	67,3	2,0	1,0
CM600	67,6	1,4	1,2

3.3.2 Testes de remoção de ureia em meio aquoso

O primeiro teste de eficiência foi realizado utilizando os materiais na concentração de 250 g L⁻¹ e solução de ureia 16,8 g L⁻¹. Os materiais e solução foram mantidos em frascos de vidro com tampa em mesa agitadora por 12 horas. As soluções foram analisadas por COT, fazendo as diluições necessárias, e os sólidos por CHN.

Pelos dados obtidos pelas análises de CNH, antes e após o teste de remoção, realizou-se o cálculo para o ganho de nitrogênio e carbono nos materiais (Tabela 5). Todos os materiais obtiveram um ganho de N, evidenciando que todos adsorveram ureia e/ou seus subprodutos. CM300 e CM450 aumentaram as suas porcentagens de carbono, enquanto CM600 teve uma perda. CM300 teve o maior ganho percentual de carbono, porém o seu ganho de nitrogênio não o acompanhou. O que indica que não só a ureia está sendo adsorvida na superfície dos materiais. Ou seja, está ocorrendo a degradação da ureia, assim como a adsorção de seus subprodutos.

Tabela 5. Variação percentual de nitrogênio e carbono nos materiais após o contato com solução de ureia 16,8 g L⁻¹.

Material	C / %	N / %
CM300	6,7	0,8
CM450	1,9	0,8
CM600	-0,4	1,2

Os resultados de COT (Figura 44) apresentam um aumento do carbono inorgânico das soluções após os experimentos. Esse fato é um indicativo claro da conversão da ureia em espécies inorgânicas, o que está de acordo com os dados obtidos por análise de CHN.

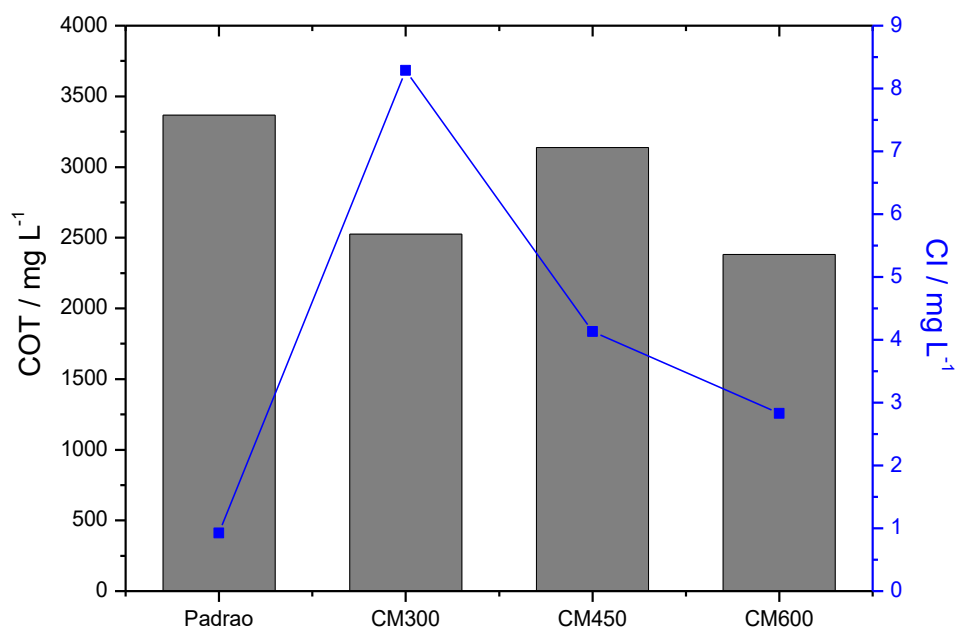


Figura 44. Resultados obtidos COT para solução de ureia 16,8 g L⁻¹ e 250 g L⁻¹ dos CM's.

Para se avaliar a capacidade de remoção de ureia de soluções aquosas quando CM, na concentração de 250 g L⁻¹, é empregado, foram realizados experimentos com soluções de ureia variando entre 5 – 50 g L⁻¹. Os materiais foram deixados em contato com as soluções por 12 horas, em uma mesa agitadora. Ao término, as soluções foram filtradas, com filtro de seringa de 40 µm, e analisadas por COT. Os resultados, apresentados nas Figuras 45, 46 e 47, mostram a necessidade de se realizar um teste “branco” para se quantificar a remoção de ureia das soluções, uma vez que a concentração de carbono aumentou após alguns experimentos. Ou seja, os carvões possuem espécies orgânicas solúveis. O que inviabiliza a conversão de carbono orgânico em remoção de ureia. Para todos os experimentos houve aumento das espécies inorgânicas de carbono, com maior proporção para CM300.

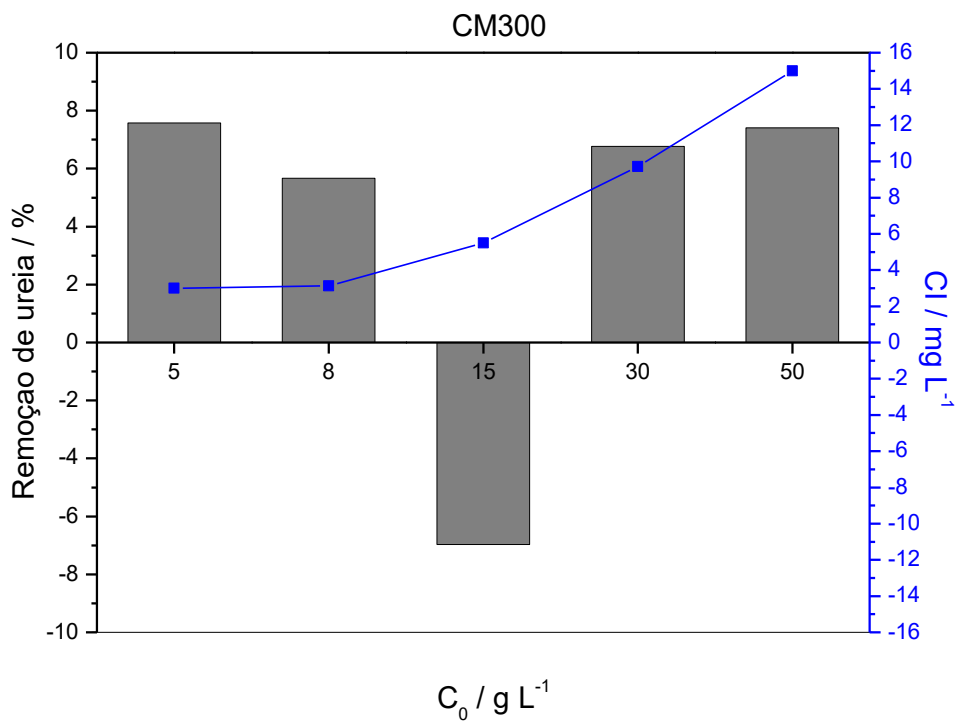


Figura 45. Remoção de ureia e evolução de carbono inorgânico em soluções aquosas empregando CM300.

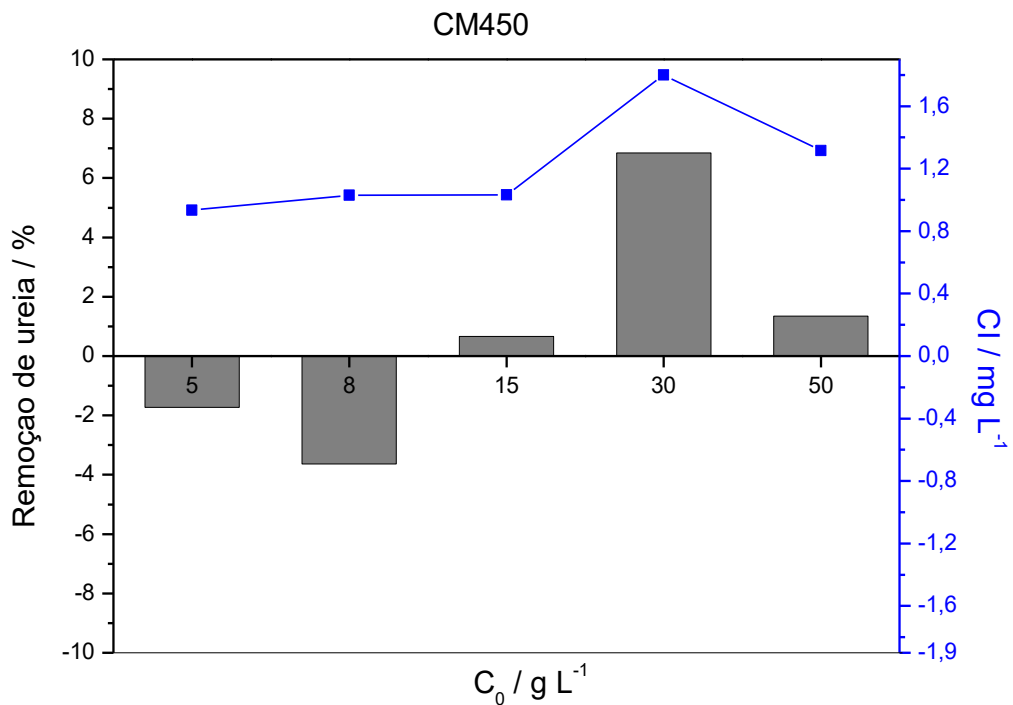


Figura 46. Remoção de ureia e evolução de carbono inorgânico em soluções aquosas empregando CM300.

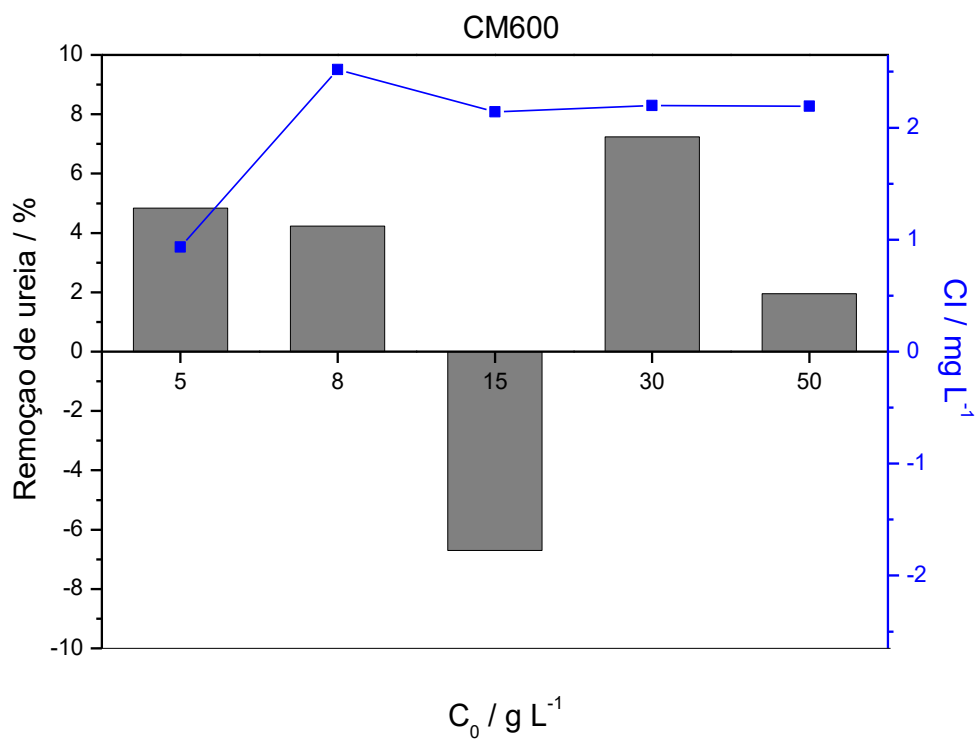


Figura 47. Remoção de ureia e evolução de carbono inorgânico em soluções aquosas empregando CM600.

Capítulo 4

Conclusões, perspectivas e publicações

4. CONCLUSÕES, PERSPECTIVAS E PUBLICAÇÕES

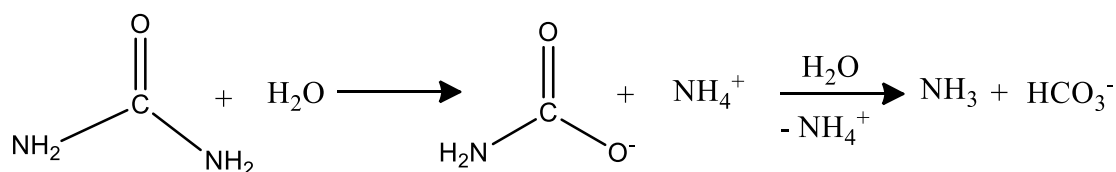
4.1. Conclusões

Todos os materiais removeram ureia das soluções aquosas.

A inserção de grupos ácidos em carvões ativados não provoca alteração significativa na textura dos materiais, porém foram observadas mudanças na área superficial, l como na porosidade. Durante a remoção de ureia, observa-se aumento da condutividade e concentração de carbono inorgânico do meio, bem como decréscimo do pH. O que sugere que a adsorção de ureia não é o único fenômeno responsável pela remoção da espécie de soluções. O material que não passou por tratamento ácido foi mais eficiente para a remoção de ureia.

O tratamento térmico dos biocarvões provocou a diminuição de grupos oxigenados e aumento de carbonos amorfos nas estruturas. A evolução de espécies inorgânica de carbono não foi acompanhada para essa série, assim como o pH e condutividade. Assim, a degradação de ureia no meio não foi confirmada. Os materiais atingiram remoção de até 57% de ureia, com capacidade de remoção de 863 mg g⁻¹, para solução com 2,3 g L⁻¹.

Todos os materiais demonstraram sinais de estarem hidrolisando e adsorvendo a ureia simultaneamente, agindo não só como um adsorvedor e liberador controlado da ureia e suas espécies, mas também como um catalisador para a reação de hidrólise da mesma, como uma urease *like*, formando as seguintes espécies em solução:



Que podem ser adsorvidas pelo carvão. Justificando, assim os aumentos de condutividade, carbono inorgânico e alterações acima das esperadas de pH. Este comportamento é inédito e toda a literatura.

4.2. Perspectivas

As próximas etapas desse trabalho envolvem estudos sobre os mecanismos de degradação da ureia pelo carvão. Ainda, pretende-se realizar outras modificações na superfície de carvões e avaliar suas consequências para a remoção de ureia e outras espécies de interesse agrícola. Realizar testes de eficiência agrícola, bem como testes com efluentes oriundos de banheiros químicos e convencionais.

4.3. Publicações

Durante este trabalho foram produzidas duas patentes, uma sendo um modelo de utilidade e a outra como um pedido de invenção. Ambas tratando a remoção e recuperação de nutrientes (fosfato e nutriente) de efluentes visando a posterior aplicação na agricultura.



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2017 011655 7



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2016 025054 4

Capítulo 5

Referências bibliográficas

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 STEIN, L. Y.; KLOTZ, M. G. The nitrogen cycle. **Current Biology**, v. 26, n. 3, p. R94-R98, 2016. ISSN 0960-9822.
- 2 WANG, R. et al. Flickering gives early warning signals of a critical transition to a eutrophic lake state. **Nature**, v. 492, n. 7429, p. 419-422, 12/20/print 2012. ISSN 0028-0836. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/nature11655> >.
- 3 MOSS, B. Cogs in the endless machine: Lakes, climate change and nutrient cycles: A review. **Science of The Total Environment**, v. 434, p. 130-142, 9/15/2012. ISSN 0048-9697. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969711009132> >.
- 4 GUIMARÃES, G. G. F. et al. Volatilization of Ammonia Originating from Urea Treated with Oxidized Charcoal. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 1928-1935, 2015. ISSN 0103-5053.
- 5 OOI, C.-H. et al. Conversion and characterization of activated carbon fiber derived from palm empty fruit bunch waste and its kinetic study on urea adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 199-205, 2017/07/15/ 2017. ISSN 0301-4797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717302980> >.
- 6 PILLAI, M. G.; SIMHA, P.; GUGALIA, A. Recovering urea from human urine by bio-sorption onto Microwave Activated Carbonized Coconut Shells: Equilibrium, kinetics, optimization and field studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 46-55, 3// 2014. ISSN 2213-3437. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713002431> >.
- 7 ZHANG, Y.; LI, Z.; MAHMOOD, I. B. Effects of Corn Cob Produced Biochars on Urea Recovery from Human Urine and Their Application as Soil Conditioners. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 43, n. 8, p. 1167-1173, 2015. ISSN 1863-0669. Disponível em: < <https://doi.org/10.1002/clen.201400489> >.
- 8 ASADA, T. et al. Ammonia Adsorption on Bamboo Charcoal with Acid Treatment. **Journal of Health Science**, v. 52, n. 5, p. 585-589, 2006.
- 9 SANTALLA, M. et al. Effectiveness of wood ash containing charcoal as a fertilizer for a forest plantation in a temperate region. **Plant and Soil**, v. 346, n. 1, p. 63-78, 2011// 2011. ISSN 1573-5036. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-011-0794-y> >.

-
- 10 GANROT, Z.; DAVE, G.; NILSSON, E. Recovery of N and P from human urine by freezing, struvite precipitation and adsorption to zeolite and active carbon. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 16, p. 3112-3121, 2007/11/01/ 2007. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406005839> >.
- 11 **Method for recovering nitrogen and phosphorous from urine**. Google Patents 2011.
- 12 BELER-BAYKAL, B.; ALLAR, A. D.; BAYRAM, S. Nitrogen recovery from source-separated human urine using clinoptilolite and preliminary results of its use as fertilizer. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 4, p. 811-817, 2011. Disponível em: < <http://wst.iwaponline.com/content/63/4/811.abstract> >.
- 13 GANESAPILLAI, M. et al. Influence of process parameters on sorption capacity of microwave activated biosorbents for urea recovery from human urine: a comparative study. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 438-449, 2015. ISSN 1932-2143. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/apj.1888> >.
- 14 _____. Nutrient Recovery and Recycling from Human Urine: A Circular Perspective on Sanitation and Food Security. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 346-353, 2016/01/01/ 2016. ISSN 1877-7058. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705816309286> >.
- 15 JIANG, S. et al. Characteristics of simultaneous ammonium and phosphate adsorption from hydrolysis urine onto natural loess. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 3, p. 2628-2639, 2016. ISSN 1614-7499. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-015-5443-1> >.
- 16 KIRCHMANN, H.; PETTERSSON, S. Human urine - Chemical composition and fertilizer use efficiency. **Fertilizer research**, v. 40, n. 2, p. 149-154, 1994/01/01 1994. ISSN 1573-0867. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/BF00750100> >.
- 17 LIU, Z. G. et al. Comparison between complete and partial recovery of N and P from stale human urine with MAP crystallization. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 7, n. 3, p. 223-228, 2008/05/01 2008. ISSN 1496-256X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1139/S07-053> >. Acesso em: 2016/06/28.
- 18 MATSUI, S. et al. **METHOD AND DEVICE FOR CONTINUOUSLY RECOVERING VALUABLE FROM URINE: JAPAN SCIENCE & TECH AGENCY** 2003.

-
- 19 QUON, J. E.; GRIEVES, R. B. Adsorption in urine conversion. **Journal of Applied Chemistry**, v. 15, n. 12, p. 551-556, 1965. ISSN 1934-998X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5010151202> >.
- 20 ANDA, A. N. P. D. D. A. **Anuário Estatístico**. São Paulo: ANDA 2014: 178 p. 2014.
- 21 ASSOCIATION, I. I. F. I. **Mineral Fertilizer Use and the Environment**. PROGRAMME, U. U. N. E. Paris 2000.
- 22 LOPES, A. S. **USO EFICIENTE DE FERTILIZANTES E CORRETIVOS AGRÍCOLAS**. GUILHERME, L. R. G. SÃO PAULO – SP: ANDA ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS 2000.
- 23 KISSEL, D. E.; CABRERA, M. L.; FERGUSON, R. B. DIVISION S-8 - FERTILIZER TECHNOLOGY AND USE - REACTIONS OF AMMONIA AND UREA HYDROLYSIS PRODUCTS WITH SOIL. **Soil Science Society of America Journal**, v. 52, n. 6, p. 1793-1796, Nov-Dec 1988. ISSN 0361-5995. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1988R674100050 >.
- 24 KRAJEWSKA, B. Ureasas I. Functional, catalytic and kinetic properties: A review. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 59, n. 1, p. 9-21, 2009/07/01/ 2009. ISSN 1381-1177. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381117709000150> >.
- 25 BORTOLIN, A. et al. Nanocomposite PAAm/Methyl Cellulose/Montmorillonite Hydrogel: Evidence of Synergistic Effects for the Slow Release of Fertilizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 31, p. 7431-7439, 2013/08/07 2013. ISSN 0021-8561. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/jf401273n> >.
- 26 GLASER, B.; BIRK, J. J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 82, p. 39-51, 4/1/ 2012. ISSN 0016-7037. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001670371100144X> >.
- 27 **Carbon adsorption handbook / edited by Paul N. Cheremisinoff, Fred Ellerbusch**. Ann Arbor, Mich: Ann Arbor Science Publishers, 1978. ISBN 025040236X.
- 28 YANG, R. T. Active carbon. By H. Jankowska, A. Swiatkowski, and J. Choma, Ellis Horwood, West Sussex, England, and Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991, 280 pp. **AIChE Journal**, v. 38, n. 12, p. 1998-1998, 1992. ISSN 1547-5905. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690381220> >.

-
- 29 MACKAY, D. M.; ROBERTS, P. V. The influence of pyrolysis conditions on yield and microporosity of lignocellulosic chars. **Carbon**, v. 20, n. 2, p. 95-104, // 1982. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622382904134> >.
- 30 TANCREDI, N. et al. Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. **Fuel**, v. 75, n. 15, p. 1701-1706, 1996/11/01/ 1996. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236196001688> >.
- 31 DI et al. Porosity and adsorption properties of an activated charcoal. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187-188, p. 167-175, 2001/08/31/ 2001. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775701006227> >.
- 32 NOURI, S.; HAGHSERESHT, F. Research on the BET Surface Area and Packing of Molecules on the Activated Carbon. **Adsorption**, v. 10, n. 1, p. 69-77, 2004/01/01 2004. ISSN 1572-8757. Disponível em: < <https://doi.org/10.1023/B:ADSO.0000024036.93769.eb> >.
- 33 TROCA-TORRADO, C. et al. Development of adsorbents from used tire rubber: Their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 2, p. 206-212, 2011/02/01/ 2011. ISSN 0378-3820. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382010000718> >.
- 34 ALVES, L. A. et al. Characterization of acid functional groups of carbon dots by nonlinear regression data fitting of potentiometric titration curves. **Applied Surface Science**, v. 370, p. 486-495, 5/1/ 2016. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433216303063> >.
- 35 LEMOS, B. R. S. et al. Use of modified activated carbon for the oxidation of aqueous sulfide. **Carbon**, v. 50, n. 3, p. 1386-1393, 2012/03/01/ 2012. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622311008979> >.
- 36 ABE, M. et al. Amination of Activated Carbon and Adsorption Characteristics of Its Aminated Surface. **Langmuir**, v. 16, n. 11, p. 5059-5063, 2000/05/01 2000. ISSN 0743-7463. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/la990976t> >.
- 37 LÓPEZ-RAMÓN, M. V. et al. Specific and non-specific interactions of water molecules with carbon surfaces from immersion calorimetry. **Carbon**, v. 38, n. 6, p. 825-829, 2000/01/01/ 2000. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622399001815> >.

-
- 38 MANDAL, S. et al. Biochar-induced concomitant decrease in ammonia volatilization and increase in nitrogen use efficiency by wheat. **Chemosphere**, v. 142, p. 120-127, 2016/01/01/ 2016. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515004324> >.
- 39 RO, S. K. et al. Removing Gaseous NH₃ Using Biochar as an Adsorbent. **Agriculture**, v. 5, n. 4, 2015. ISSN 2077-0472.
- 40 CHAISONGKROH, N.; CHUNGSIRIPORN, J.; BUNYAKAN, C. **Modeling and optimization of ammonia treatment by acidic biochar using response surface methodology**. 2012. 423-432
- 41 MONTES-MORÁN, M. A. et al. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1219-1225, 2004/01/01/ 2004. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622304000144> >.
- 42 TAGHIZADEH-TOOSI, A. et al. Biochar adsorbed ammonia is bioavailable. **Plant and Soil**, v. 350, n. 1, p. 57-69, 2012/01/01 2012. ISSN 1573-5036. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s11104-011-0870-3> >.
- 43 CLOUGH, T. et al. **A Review of Biochar and Soil Nitrogen Dynamics**. 2013. 275-293
- 44 URBAŃCZYK, E.; SOWA, M.; SIMKA, W. Urea removal from aqueous solutions—a review. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 46, n. 10, p. 1011-1029, 2016/10/01 2016. ISSN 1572-8838. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s10800-016-0993-6> >.
- 45 LONG, L.-H. et al. Montmorillonite adsorbs urea and accelerates urea excretion from the intestine. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 1, p. 57-62, 9// 2009. ISSN 0169-1317. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131709001604> >.
- 46 GAN, Q.; ALLEN, S. J.; MATTHEWS, R. Activation of waste MDF sawdust charcoal and its reactive dye adsorption characteristics. **Waste Management**, v. 24, n. 8, p. 841-848, 2004/01/01/ 2004. ISSN 0956-053X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X04000479> >.
- 47 LIU, J. et al. Preparation and characterization of chitosan/Cu(II) affinity membrane for urea adsorption. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 12, p. 3457-3458, 2003. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.2381> >.

-
- 48 LIU, X. et al. Preparation and Kinetic Modeling of Cross-Linked Chitosan Microspheres Immobilized Zn(II) for Urea Adsorption. **Analytical Letters**, v. 45, n. 12, p. 1632-1644, 2012. ISSN 00032719. Disponível em: < <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=78236477> (=p t-br&site=ehost-live&authtype=ip,cookie,uid) >.
- 49 NOPPAKUNDILOGRAT, S.; PHEATCHARAT, N.; KIATKAMJORNWONG, S. Multilayer-coated NPK compound fertilizer hydrogel with controlled nutrient release and water absorbency. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 2, p. n/a-n/a, 2015. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.41249> >.
- 50 XUE, C.; WILSON, L. D. Kinetic study on urea uptake with chitosan based sorbent materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 180-186, 1/1/ 2016. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715008383> >.
- 51 WU, F. et al. Effects of earthworms and plant growth-promoting rhizobacteria (PGPR) on availability of nitrogen, phosphorus, and potassium in soil. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 175, n. 3, p. 423-433, 2012. ISSN 1522-2624. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/jpln.201100022> >.
- 52 BEDDIE, C.; WEBSTER, C. E.; HALL, M. B. Urea decomposition facilitated by a urease model complex: a theoretical investigation. **Dalton Transactions**, n. 21, p. 3542-3551, 2005. ISSN 1477-9226. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B505210F> >.
- 53 MENDES, K. F. et al. Animal bonechar increases sorption and decreases leaching potential of aminocyclopyrachlor and mesotrione in a tropical soil. **Geoderma**, v. 316, p. 11-18, 2018/04/15/ 2018. ISSN 0016-7061. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706117316221> >.
- 54 JORIO, A. et al. **Characterizing Carbon Nanotube Samples with Resonance Raman Scattering**. 2003. 139
- 55 THOMMES, M. et al. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. *Pure and Applied Chemistry*. 87: 1051 p. 2015.
- 56 VINSONNEAU, C. et al. Continuous venovenous haemodiafiltration versus intermittent haemodialysis for acute renal failure in patients with multiple-organ dysfunction syndrome: a multicentre randomised trial. **The Lancet**, v. 368, n. 9533, p. 379-385, 2006/07/29/ 2006. ISSN 0140-6736. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140673606691113> >.

-
- 57 STRADELLA, L.; ARGENTERO, M. A study of the thermal decomposition of urea, of related compounds and thiourea using DSC and TG-EGA. **Thermochimica Acta**, v. 219, p. 315-323, 1993/05/27/ 1993. ISSN 0040-6031. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040603193805088> >.
- 58 DOWNIE, A. E. et al. Terra Preta Australis: Reassessing the carbon storage capacity of temperate soils. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 140, n. 1, p. 137-147, 2011/01/30/ 2011. ISSN 0167-8809. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167880910003117> >.
- 59 MENDONÇA, F. G. D. et al. Tuning the surface properties of biochar by thermal treatment. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 28-33, 2017/12/01/ 2017. ISSN 0960-8524. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417312154> >.
- 60 LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management**. USA: 2009.
- 61 BARKAUSKAS, J.; MARYTE, D. **Investigation of the functional groups on the surface of activated carbons**. 2004.
- 62 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, 2008/07/01 2008. ISSN 0013-936X. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1021/es8002684> >.
- 63 ERBIL, A. et al. 56. Raman scattering experiments on acceptor-intercalated graphite. **Carbon**, v. 20, n. 2, p. 131, // 1982. ISSN 0008-6223. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622382904754> >.
- 64 ELMAN, B. S.; DRESSELHAUS, G.; SHAYEGAN, M. 19. Raman scattering from HOPG implanted with various ions. **Carbon**, v. 20, n. 2, p. 126-127, // 1982. ISSN 0008-6223. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622382904389> >.
- 65 DA SILVA LACERDA, V. et al. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. **Journal of Environmental Management**, v. 155, p. 67-76, 5/15/ 2015. ISSN 0301-4797. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715001371> >.
- 66 BARBOSA EVARISTO, A. et al. POTENCIAL ENERGÉTICO DOS RESÍDUOS DO FRUTO DA MACAÚBA E SUA UTILIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 2, p. 571-

577, 2016. ISSN 0103-9954. Disponível em: <
<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=53446151020>>. Acesso em: 2018/2/1.