

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
BACHARELADO EM QUÍMICA**

**JAQUELINE VOLPE**

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA VIABILIDADE NA APLICAÇÃO DE  
ADSORVENTES COMO AMOSTRADORES UTILIZADOS PARA COLETA DE  
NAFTALENO E FORMALDEÍDO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CURITIBA  
2017**

**JAQUELINE VOLPE**

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA VIABILIDADE NA APLICAÇÃO DE  
ADSORVENTES COMO AMOSTRADORES UTILIZADOS PARA COLETA DE  
NAFTALENO E FORMALDEÍDO**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Curso Superior em Química do Departamento de Química e Biologia (DAQBI) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Curitiba, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dra. Erika Pereira Felix

**CURITIBA  
2017**

**JAQUELINE VOLPE**

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA VIABILIDADE NA APLICAÇÃO DE  
ADSORVENTES COMO AMOSTRADORES UTILIZADOS PARA COLETA DE  
NAFTALENO E FORMALDEÍDO**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1** – Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Membro 2** – Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná

**Orientadora** – Profa. Dra. Erika Pereira Felix  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Coordenador de Curso** – Prof. Dr. Luiz Marcos Lira de Faria

Curitiba, 01 de dezembro de 2017.

## RESUMO

VOLPE, Jaqueline. **Caracterização e estudo da viabilidade na aplicação de adsorventes como amostradores utilizados para coleta de naftaleno e formaldeído.** Trabalho de Conclusão de Curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017

O biochar, ou biocarvão, é um material com características adsorventes constituído de partículas finas e porosas, com alto teor de carbono, resistência relativamente alta à decomposição, e presença de grupos funcionais em sua estrutura periférica, produzido a partir da pirólise de biomassa vegetal. Assim como o biochar, as argilas apresentam partículas finas, ou seja, elevada área superficial, além de apresentarem elevada carga superficial, e alta capacidade de troca catiônica. Por isso, esses materiais têm sido investigados quanto a sua capacidade na remoção de alguns poluentes orgânicos. Em contrapartida ao desenvolvimento industrial, a preocupação com a emissão de gases poluentes se vê cada vez mais presente, e conseqüentemente tem-se uma necessidade crescente para o desenvolvimento de amostradores para gases, como por exemplo formaldeído e naftaleno. Neste trabalho foi testada a possível utilização destes materiais adsorventes (biochar, argila e biochar ativado) como amostradores de naftaleno e formaldeído, caracterizando-os via espectrometria infravermelho (FTIR) e microscopia de varredura eletrônica (MEV), e analisando o efeito da lavagem desses materiais e a sua adsorção via espectrofotometria na região ultravioleta-visível. O biochar foi produzido a partir da pirólise de farelo de mamona, e a sua utilização se vê como uma alternativa para a disposição deste resíduo sólido. A ativação do biochar foi realizada com solução de ácido nítrico aquecida em sistema de refluxo. A argila por sua vez é uma argila organofílica e hidrofóbica. Apesar dos materiais apresentarem adsorção dos compostos de interesse, não foi encontrado um método de análise que possibilite a utilização dos mesmos como amostradores. As lavagens dos materiais inviabilizaram a utilização dos mesmos para amostragem de naftaleno, já que apresentaram absorção de comprimento de onda próximo ou igual ao do composto de interesse. Foi avaliada a utilização do biochar como amostrador de formaldeído, porém não foi possível a realização da dessorção do analito, o que inviabilizaria a utilização do mesmo como amostrador. Já a utilização do biochar ativado, apesar de apresentar melhores resultados de adsorção e maior porosidade, não apresentou dessorção utilizando o solvente viável para a análise com ácido cromotrópico. Os espectros infravermelhos do biochar e da argila apresentaram a presença de alguns grupos orgânicos e as imagens de microscopia eletrônica de varredura permitiram observar um aumento dos poros quando comparado o biochar com o biochar ativado e algumas diferenças morfológicas entre os materiais analisados.

**Palavras-chave:** Biochar. Argila modificada. Amostrador gasoso.

## ABSTRACT

VOLPE, Jaqueline. **Characterization and study of the feasibility for the application of adsorbents as samplers used for naphthalene and formaldehyde collection.** Trabalho de Conclusão de Curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017

Biochar, or biochar, is a material with adsorbent characteristics consisting of fine and porous particles, with high carbon content, relatively high resistance to decomposition, and presence of functional groups in its peripheral structure, producing from the pyrolysis of vegetal biomass. Like the biochar, the clays present fine particles, that is, high surface area, besides presenting high surface load, and high capacity of cation exchange. Therefore, these materials have been investigated for their ability to remove some organic pollutants. In contrast to industrial development, concern about the emission of gaseous pollutants is increasingly present, and consequently there is a growing need for the development of gas samplers, such as formaldehyde and naphthalene. In this work the possible use of these adsorbent materials (biochar, clay and activated biochar) as naphthalene and formaldehyde samplers, characterized them by infrared spectrometry (FTIR) and electron scanning microscopy (SEM), and analyzing the washing effect of these materials and their adsorption via spectrophotometry in the ultraviolet-visible region. Biochar was produced from castor bean pyrolysis, and its use is seen as an alternative to the disposal of this solid residue. The activation of the biochar was carried out with solution of nitric acid heated in reflux system. The clay in turn is an organophilic and hydrophobic clay. Despite the adsorption of the compounds of interest, no analytical method was found to allow them to be used as samplers. The washes of the materials made it impossible to use them for naphthalene sampling, since they exhibited absorption of wavelength close to or equal to that of the compound of interest. The use of the biochar as a formaldehyde sampler was evaluated, but it was not possible to perform the desorption of the analyte, which would make it unfeasible to use it as a sampler. However, the use of activated biochar, despite having better adsorption results and higher porosity, did not present desorption using the viable solvent for chromatographic acid analysis. Infrared biochar and clay spectra presented the presence of some organic groups and the scanning electron microscopy images allowed to observe an increase of the pores when compared the biochar with the activated biochar and some morphological differences between the analyzed materials.

**Key words:** Biochar. Modified clay. Air sampler.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo do solo denominado como Terra Petra que se tornou objeto de estudo pelas suas características aplicadas imediatamente a agricultura....	15
Figura 2. Esquema representativo da produção de biocarvão, bio-óleo e biogás em laboratório a partir do farelo de mamona .....	16
Figura 3. Possíveis mecanismos de interação da superfície do biochar com compostos orgânicos .....	17
Figura 4. Estrutura cristalina de uma bentonita (argilomineral 2:1).....	19
Figura 5. Esquema representativo de um frasco borbulhador ou <i>wet impinger</i> .....	24
Figura 6. Mecanismo proposto da reação do ácido cromotrópico com formaldeído .....	24
Figura 7. Esquema dos componentes de um MEV .....	27
Figura 8a) Farelo de mamona utilizado para a produção do biocarvão (b).....	31
Figura 9a) Reator de vidro utilizado no interior do forno de pirólise, onde foi adicionada a biomassa selecionada. b) Forno EDG FT-40 utilizado para o processo de pirólise do farelo de mamona .....	32
Figura 10. Curva analítica para Formaldeído em tampão fosfato pH 7 ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) em comprimento de onda 580nm .....	38
Figura 11. Espectros de absorção de soluções de formaldeído 5 e $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ , e comparação com a solução tampão.....	39
Figura 12 – Coloração da solução na presença de formaldeído (solução roxa) e coloração da solução na ausência de formaldeído (coloração amarela).....	39
Figura 13 – Espectros de absorção do Metanol, Ácido acético, e solução tampão fosfato pH 7,0.....	40
Figura 14 – Espectros de absorção de soluções de naftaleno em diclorometano 5 e $10 \text{ mg L}^{-1}$ .....	41
Figura 15 – Curva analítica de soluções de Naftaleno em diclorometano em comprimento de onda de 275 nm.....	41
Figura 16 – Espectros de absorção das lavagens realizadas com solvente 1:1 diclorometano/hexano em ciclos de 5 min.....	42
Figura 17 – Espectros de absorção das lavagens realizadas com solvente 1:1 diclorometano/hexano em ciclos de 10 min.....	43
Figura 18 – Espectros de absorção das lavagens realizadas com solvente 1:1 diclorometano/hexano em ciclos de 15 min.....	43
Figura 19 – Espectros de absorção das lavagens (1, 2 e 3) realizadas com tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando-se de ciclos de 5 min.....	44
Figura 20 – Espectros de absorção das lavagens (1, 2 e 3) realizadas com Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando-se de ciclos de 10 min.....	44
Figura 21 – Espectros de absorção das lavagens (1, 2 e 3) realizadas com Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando-se de ciclos de 15 min.....	45
Figura 22– Espectros de absorção das lavagens (4, 5 e 6) realizadas com Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando-se de ciclos de 15 min.....	45
Figura 23 – Espectros de absorção das lavagens realizadas com água, utilizando ciclos de 5 min.....	46
Figura 24 – Espectros de absorção das lavagens realizadas com água, utilizando ciclos de 10 min.....	46

Figura 25 – Espectros de absorção das lavagens realizadas com água, utilizando ciclos de 15 min.....	46
Figura 26 – Comparação dos espectros de absorbância de lavagem do biochar com posterior aplicação do método de análise no sobrenadante (azul), com o mesmo método aplicado na solução tampão utilizada para a lavagem - tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> (laranja).....	47
Figura 27 – Espectros de absorção do processo de lavagem da argila, realizada em ciclos de 10 min na centrífuga em 0,1 g de Argila em 5 mL do solvente 1:1 hexano/diclorometano.....	48
Figura 28 – Espectros de absorção do processo de lavagem da argila, realizada em ciclos de 10 min na centrífuga com solvente 1:1 hexano/diclorometano, após filtração.....	48
Figura 29– Espectros de absorção do processo de lavagem da argila, realizada em ciclos de 10 min na centrífuga em 0,1 g de argila em 5 mL do diclorometano, após filtração.....	49
Figura 30 – Espectros de absorção do processo de lavagem da argila, realizada em ciclos de 10 min na centrífuga em 0,1 g de argila em 5 mL do hexano, após filtração.....	49
Figura 31 – Espectros de absorção do processo de adsorção de formaldeído em biochar com agitação manual de 10 em 10 min e coleta de amostra a cada 1 hora.....	51
Figura 32 – Espectros de absorção do processo de adsorção realizado com agitação em mesa agitadora em 135 rpm, com tempo final de 4h e concentração inicial de formaldeído de 5 mg L <sup>-1</sup> e primeira lavagem realizada após a contaminação (dessorção).....	52
Figura 33 – Espectros de absorção do processo de adsorção realizado sem agitação, com tempo final de 4h e concentração inicial de formaldeído de 5 mg L <sup>-1</sup> .....	53
Figura 34 – Espectros de absorção de solução de formaldeído 5 mg L <sup>-1</sup> antes e depois de agitação por 4 h em mesa agitadora. ....	53
Figura 35 – Espectros de absorção do processo de lavagem do biochar ativado com solução tampão pH 7 em ciclos de 15 min em mesa agitadora.....	54
Figura 36 – Espectros de absorção do processo de adsorção de formaldeído com agitação e coleta de amostra depois de 1 hora e 4 horas.....	55
Figura 37 – Espectros de absorção do processo de dessorção de formaldeído com agitação em ciclos de 15 min.....	55
Figura 38 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 1000x para o biochar (A) e o biochar ativado (B) e ampliação de 7500x para o biochar (C) e o biochar ativado (D).....	57
Figura 39 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 1000x para o biochar contaminado (A) e o biochar (B) e ampliação de 7500x para o biochar contaminado (C) e o biochar (D).....	58
Figura 40 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 1000x para o biochar ativado (A) e o biochar ativado contaminado (B) e ampliação de 7500x para o biochar ativado (C) e o biochar ativado contaminado (D).....	58
Figura 41 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 7500x para a argila (esquerda) e argila contaminada (direita).....	60
Figura 42 – Espectros FTIR para as amostras de argila e argila contaminada...62	
Figura 43– Espectros FTIR para as amostras de biochar e biochar ativado.....	63

<b>Figura 44– Espectros FTIR para as amostras de biochar contaminado e biochar.....</b>	<b>63</b>
<b>Figura 45 – Espectros FTIR para as amostras de biochar ativado contaminado e biochar ativado.....</b>	<b>64</b>



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1. Reagentes utilizados para o preparo das soluções com suas respectivas marcas e graus de pureza.....</b>	<b>30</b>
<b>Tabela 2. Composição mássica de cada elemento da análise de EDS para o biochar, biochar ativado, biochar contaminado e biochar ativado contaminado, sendo os pontos 1 selecionados no aumento de 7500x e os pontos 2 selecionados em aumento de 1000x.....</b>	<b>58</b>
<b>Tabela 3. Composição mássica de cada elemento na análise de EDS para a argila e argila contaminada .....</b>	<b>59</b>

## LISTA DE SIGLAS

<b>A</b>	Argila
<b>AC</b>	Argila contaminada
<b>Al</b>	Alumínio
<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>B</b>	Biochar
<b>BA</b>	Biochar Ativado
<b>BAC</b>	Biochar Ativado Contaminado
<b>BC</b>	Biochar Contaminado
<b>BET</b>	Brunauer, Emmet e Teller
<b>C</b>	Carbono
<b>Ca</b>	Cálcio
<b>CH<sub>3</sub></b>	Metila
<b>Cl</b>	Cloro
<b>CLAE/DAD</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjos de diodos
<b>CO</b>	Monóxido de Carbono
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>COV</b>	Compostos orgânicos voláteis
<b>DAQBI</b>	Departamento Acadêmico de Química e Biologia
<b>DPNH</b>	2,4-dinitrofenilhidrazina
<b>EDS</b>	Espectroscopia por dispersão de energia.
<b>EPA</b>	<i>Environmental Protection Agency</i>
<b>Fe</b>	Ferro
<b>FTIR</b>	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
<b>HPA</b>	Hidrocarboneto policíclico aromático
<b>HPLC</b>	<i>High performance liquid chromatography</i>
<b>K</b>	Potássio
<b>KBr</b>	Brometo de Potássio
<b>LabPPam</b>	Laboratório de Processos e Projetos Ambientais
<b>LEMASSA</b>	Laboratório de Estudos em Matrizes Ambientais Solo, Sedimento e Água
<b>MBTH</b>	<i>3-Methyl-2-benzothiazolinone hydrazone hydrochloride hydrate</i>
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>Mg</b>	Magnésio
<b>N</b>	Nitrogênio
<b>Na</b>	Sódio
<b>NIOSH</b>	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
<b>NO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Nitrogênio
<b>O</b>	Oxigênio
<b>P</b>	Fósforo
<b>PTFE</b>	Politetrafluoretileno
<b>PUF</b>	<i>Polyurethane foam</i>
<b>S</b>	Enxofre
<b>Si</b>	Silício
<b>UFPR</b>	Universidade Federal do Paraná
<b>UTFPR</b>	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
<b>UV-VIS</b>	Ultravioleta Visível
<b>XAD</b>	Resina Amberlite

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>10</b>
	3.1 Objetivo Geral .....	10
	3.2 Objetivos Específicos .....	10
<b>4</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>11</b>
	4.1 Amostragem .....	11
	4.2 Adsorção .....	12
	4.3 Biochar .....	14
	4.4 Argilas Modificadas.....	18
	4.5 Formaldeído .....	20
	4.6 Naftaleno.....	21
	4.7 Métodos espectrofotométricos .....	22
	4.8 Métodos de caracterização de solventes .....	25
	4.8.1 Microscopia eletrônica de varredura .....	27
	4.8.2 Espectroscopia de Infravermelho.....	28
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>29</b>
	5.1 Descontaminação de material.....	29
	5.2 Preparo de soluções.....	29
	5.3 Preparação de amostras de Biochar.....	30
	5.4 Método para determinação de Formaldeído.....	31
	5.5 Método para determinação de naftaleno.....	33
	5.6 Descontaminação Biochar.....	34
	5.4 Método para determinação de Formaldeído.....	31
	5.5 Método para determinação de naftaleno.....	33
	5.6 Descontaminação dos materiais adsorventes.....	33
	5.6.1 Descontaminação Biochar.....	34
	5.6.2 Descontaminação da Argila Modificada.....	34
	5.7 Adsorção do Formaldeído no Biochar.....	35
	5.8 Ativação do Biochar e Adsorção do Formaldeído.....	35
	5.9 Caracterização dos adsorventes .....	36
	5.9.1 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	36
	5.9.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	37
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>38</b>
	6.1 Método para determinação de Formaldeído.....	38
	6.2 Método para determinação de Naftaleno.....	40
	6.3 Lavagem Biochar para análise de Naftaleno e Formaldeído.....	42
	6.4 Descontaminação Argila Modificada.....	47
	6.5 Adsorção do Formaldeído no Biochar.....	50
	6.6 Ativação do Biochar e Adsorção do Formaldeído.....	54
	6.7 Caracterização dos adsorventes .....	56
	6.7.1 MEV e EDS .....	56
	6.7.2 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	61

<b>7 CONCLUSÃO.....</b>	<b>65</b>
<b>8 TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>66</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A presença de compostos orgânicos na atmosfera de ambientes internos e externos tem sido bastante estudada devido a sua influência na qualidade do ar, pois dependendo da concentração, podem ocorrer danos à saúde e ao ambiente. O formaldeído, por exemplo, é um composto orgânico volátil considerado um agente potencial carcinogênico. Sua produção mundial ultrapassa 1 bilhão de quilogramas por ano, devido ao seu emprego na produção de plásticos, resinas, corantes, explosivos, entre outros. Devido a sua toxicidade, sua quantificação em diferentes ambientes se torna fundamental.<sup>1,2</sup>

Outro composto volátil importante é o naftaleno, um hidrocarboneto policíclico aromático (HPA), que dependendo da exposição do indivíduo pode causar danos ao fígado e ao sangue, além de irritação aos olhos e obstrução de vias respiratórias. Está presente em diferentes matrizes ambientais e é gerado principalmente pela combustão incompleta de combustíveis fósseis e atividades industriais.<sup>3,4</sup>

Para a realização de análises quantitativas indiretas de um determinado contaminante na atmosfera, é necessária a utilização de métodos de amostragem, sendo a metodologia escolhida importante para a qualidade da análise, considerando a vazão e o tempo de amostragem, assim como a estocagem da amostra. Quando a coleta é ativa (o ar é forçado a passar pelo material coletor), o sistema normalmente consiste em uma bomba de vácuo, um controlador de vazão, e um coletor, que dependerá da natureza da substância a ser amostrada. Métodos passivos de coleta são aqueles baseados na difusão das espécies, ou seja, a atmosfera entra em equilíbrio com o coletor e não há controle de fluxo como na coleta ativa.<sup>2,5</sup>

Um coletor poderá, por exemplo, ser baseado em um processo de adsorção, que consiste na separação envolvendo duas fases distintas. Utilizando materiais adsorventes, o acúmulo das moléculas sobre a sua superfície dependerá de características, como área superficial do sólido, propriedades das moléculas a serem adsorvidas, temperatura e reversibilidade do processo de adsorção.<sup>6,7</sup>

Materiais adsorventes, como o biochar e as argilas, que possuem granulometria fina e porosa, possivelmente podem ser aplicados como amostradores de gases na atmosfera. O biochar possui em sua estrutura periférica grupos funcionais reativos a diversos compostos, e essa estrutura dependerá do seu processo de

produção. A produção de biochar consiste na realização de uma pirólise de materiais provenientes de biomassa vegetal, como farelo de mamona. Suas propriedades dependerão da temperatura e tempo de permanência do material no processo, além do tipo de biomassa utilizada. São produzidas no processo três fases, gasosa, líquida e sólida, que correspondem respectivamente ao biogás, bio-óleo e biocarvão.<sup>8,9,10</sup>

As argilas possuem em sua composição argilominerais, matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, minerais amorfos e impurezas. Argilominerais são silicatos, de estruturas cristalinas em camadas, com alumínio hidratados, cuja estrutura compreende em folhas tetraédricas de silicato ordenadas de forma hexagonal condensadas com folhas octaédricas de alumínio (ou metais di e trivalentes). Dentre as propriedades desses materiais que possibilitam sua aplicação em diversas áreas destacam-se o inchamento, a adsorção, a plasticidade e a granulometria. Esta última é importante pois normalmente é correlacionada com a sua área superficial. Ajustando suas propriedades físico-químicas, as argilas modificadas podem apresentar características de interesse mais específico, como por exemplo a troca de íons de sais quaternários de amônio a partir de bentonita sódica, resultando em bentonitas organofílicas, que possuirão a propriedade de inchar em solventes orgânicos e a capacidade de remover diversos poluentes orgânicos em diferentes soluções.<sup>11,12,13,14</sup>

A utilização desses materiais adsorventes como coletores no processo de amostragem de compostos orgânicos voláteis seria uma alternativa de baixo custo e relativamente fácil aplicação, além de possibilitar a utilização de diferentes resíduos, como por exemplo, serragem de pinus e de eucalipto, palha de milho, estrume animal e farelo de mamona; este último um importante sub-produto na indústria de produção de biodiesel.

## 2 JUSTIFICATIVA

Atualmente, no Brasil, milhões de toneladas de poluentes provenientes de atividades industriais são gerados, como visto, por exemplo, no processamento de alimentos, fibras e madeira.<sup>15</sup> De acordo com o código de conduta da *American Chemical Society* (Sociedade Americana de Química), cabe ao profissional da área de Química a responsabilidade de servir ao interesse público e ao bem-estar do indivíduo, devendo então antecipar os impactos ambientais e ocupacionais gerados em seu ambiente de trabalho, protegendo então o ambiente.<sup>18</sup>

Diversos gases orgânicos ou produtos de reações desses gases na atmosfera são considerados poluentes de efeito prejudicial à saúde humana. A partir dessa adversidade encontrada nos dias atuais, a procura pelo desenvolvimento de monitoramentos e infraestruturas para a qualidade do ar se vê cada vez mais frequente.<sup>19</sup>

Para a realização de uma análise química correta, a amostra utilizada deve ser significativa, e a amostragem é o processo utilizado para coleta de uma amostra representativa para a análise.<sup>19</sup> Para o fornecimento de informações confiáveis e a realização de monitoramento efetivo desses contaminantes na atmosfera, é necessária a realização de uma amostragem apropriada. Amostragens gasosas são bastante complexas devido a distribuição não uniforme dos analitos pelo ambiente, tendo então variações nos valores de concentração que dependerão do local de amostragem. Existe uma grande variedade de métodos de coleta, incluindo ativo e passivo, porém, a falta de uma padronização e do desenvolvimento de protocolos analíticos de fácil acesso dificultam o monitoramento de espécies, como compostos orgânicos voláteis comparativamente em nível mundial. Grande parte dos problemas de amostragens gasosas estão relacionadas com a distribuição espacial dos contaminantes, confiabilidade na análise realizada, e controle de qualidade.<sup>20</sup>

A adsorção de amostras gasosas em diferentes materiais com propriedades adsorventes é uma solução simples e efetiva para a retirada desses materiais da atmosfera.<sup>19</sup> Normalmente os analitos gasosos reagem com o adsorvente por reações de quimiossorção. Um processo utilizado para a coleta de compostos carbonílicos, como aldeídos e cetonas, com materiais sólidos, consiste na passagem de ar por um cartucho contendo 2,4-dinitrofenil hidrazina, que reage com as carbonilas, formando

hidrazonas e esses compostos são eluídos com acetonitrila, e podem ser determinados por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (CLAE/DAD).<sup>2</sup>

A utilização de materiais, como o biochar e as argilas modificadas, como amostradores parece ser uma proposta de baixo custo e de aplicação fácil e maior acessibilidade, já que são conhecidas as propriedades adsorventes desses materiais, que são produzidos de forma relativamente simples, o que facilita o acesso. O uso do farelo de mamona, por exemplo, como fonte de biomassa para a obtenção do biochar, apresenta também uma solução para a disposição desse material, que é um subproduto da geração de óleo de mamona. Para cada semente são gerados em torno de meio quilograma de farelo de mamona, que possui em sua composição a ricina, proteína considerada como toxina, pois possui a capacidade de inativar ribossomos, essenciais para produção de proteínas das células, o que dificulta a utilização desse resíduo em qualquer produto que será consumido pelo indivíduo. <sup>9,22</sup>



### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Caracterizar e testar a viabilidade de dois materiais adsorventes, biochar e argilas modificadas, como amostradores de compostos orgânicos voláteis no ambiente.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Avaliar os métodos selecionados para determinação de formaldeído e naftaleno em UV-Vis;
- Desenvolver o procedimento de descontaminação dos adsorventes;
- Testar a adsorção do biochar e da argila para os compostos orgânicos voláteis de interesse;
- Testar o método de ativação do biochar e comparar a adsorção do biochar com o biochar ativado;
- Avaliar a dessorção dos compostos adsorvidos nos materiais;
- Caracterizar biochar, biochar ativado, biochar contaminado, biochar ativado contaminado, argila e argila contaminada por MEV e FTIR.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 Amostragem

A amostragem de gases na atmosfera é, em geral, realizada como uma forma de pré-concentração, o que possibilita a quantificação de espécies em baixas concentrações, que ocorrem comumente no ambiente. A metodologia para a coleta de um certo composto é muito importante, e o resultado de uma análise depende diretamente da qualidade da amostragem. Para a sua realização, deve-se levar em consideração o tamanho da amostra (volume total de ar coletado), que é inversamente proporcional à concentração da substância e ao limite de quantificação do método de análise utilizado, a vazão e o tempo de amostragem, e a estocagem da amostra.<sup>3,2</sup>

Para a realização da amostragem, utilizando um sistema de coleta ativa, é necessária a presença de um equipamento para a sucção do ar, por exemplo uma bomba de vácuo, que possibilitará a passagem do ar até o coletor, e dependerá da natureza da substância a ser amostrada.<sup>3</sup> Outros itens necessários são controladores e medidores de vazão. A coleta pode ser realizada a partir de processos de absorção, adsorção, impactação, filtração, difusão, reação, ou por combinações desses processos. Amostradores passivos são soluções de baixo custo e relativamente simples, porém possuem resolução temporal baixa, quando comparados a amostradores ativos. A amostra nessa forma de coleta é obtida por difusão molecular, onde um tubo, ou disco amostrador que possui material absorvente para um determinado contaminante, é colocado em contato com o ambiente de interesse, e posteriormente é analisado em laboratório.<sup>4</sup>

As análises podem ser realizadas tanto por uma pequena amostragem no local ou por um período de tempo, utilizando materiais adsorventes, caso a concentração do analito seja baixa, pré-concentrando o analito no material adsorvente já que seria difícil de transportar uma alta quantidade de gás coletada para um laboratório. Alguns gases orgânicos podem, por exemplo, ser coletados forçando-os a passar por carvão ativado. Esses gases serão então adsorvidos no carvão enquanto o ar utilizado para forçar a passagem do analito pelo carvão ativado não é adsorvido. Esse material

poderá então ser desorvido do adsorvente o analisado. O material utilizado para encapsulamento do adsorvente é importante para a análise, já que o mesmo pode não ser uma barreira eficiente entre o ambiente e o amostrador, o que possibilitaria a entrada de contaminantes, ou o material de barreira pode interagir com o composto de interesse.<sup>4</sup>

O fornecimento de informações confiáveis e a realização de monitoramento efetivo de contaminantes na atmosfera requerem uma amostragem apropriada. A complexidade nas coletas de gases deve-se a distribuição não uniforme dos analitos pelo ambiente, tendo então variações nos valores de concentração que dependerão do local de amostragem.<sup>28</sup>

O desenvolvimento de novos amostradores para ar possui grande importância pois muitas vezes são inacessíveis devido ao seu custo, e indisponibilidade. A falta de uma padronização e do desenvolvimento de técnicas de fácil acesso por todo o globo dificultam o monitoramento de espécies como compostos orgânicos voláteis comparativamente em nível mundial. As problemáticas na amostragem estão relacionadas com a confiabilidade na análise realizada, que seriam sanadas a partir do desenvolvimento de novos procedimentos mais acessíveis.<sup>35</sup> Técnicas de pré-concentração são aplicadas desde 1970, e apresentam vantagens como: simplicidade, baixo custo, seletividade, aplicação em modo ativo e passivo de amostragem e rapidez.<sup>28</sup>

## **4.2 Adsorção**

O processo de adsorção consiste na interação entre duas fases distintas, uma fase fluida e o sólido. No caso do biochar (ou argilas) e de poluentes atmosféricos, os poluentes seriam a fase fluida representada pela fase gasosa. Esse é um fenômeno de superfície de sólidos, em que o acúmulo das moléculas sobre a superfície sólida depende de vários fatores, como a área superficial do sólido, a concentração de equilíbrio de soluto na solução, as propriedades das moléculas envolvidas e a temperatura, e o material deverá ser regenerável. Existem dois tipos de adsorção, a física, onde as moléculas são ligadas ao sólido por forças intermoleculares de Van der Waals fracas, e a adsorção química, onde ocorre uma ligação química entre a

superfície do sólido, denominado adsorvente, e a substância a ser adsorvida, denominada adsorvato.<sup>6,7</sup>

Relacionado ao processo de adsorção de um composto gasoso em um determinado material, deve-se considerar o grau de saturação das moléculas de gás a serem adsorvidas e dessorvidas desse material, considerando sua capacidade de regeneração depois desses processos. A regeneração dos materiais pode ser realizada de diversas maneiras, por exemplo, através da dessorção por extração dos adsorvatos usando solventes apropriados. Porém essa regeneração pode não ser completa devido aos poros do adsorvente estarem ocupados com ar, o que afeta a taxa de recuperação, ou seja, existirá um limite de vezes que o material adsorvente poderá ser utilizado.<sup>10,12</sup>

Assumindo que o sólido possui superfície uniforme, que adsorve moléculas sem interação com outra molécula, em sítios específicos e formando apenas uma monocamada, Irving Langmuir construiu uma relação, em temperatura constante, entre a superfície do sólido e a pressão do gás. A partir de seu simples modelo de isoterma, é possível determinar a constante de adsorção-dessorção desse material com relação a um adsorvato e a fração de sítios ocupados do sólido adsorvente. Freundlich propôs então um modelo que não considera a superfície do sólido uniforme, assumindo que cada sítio ativo se comporta de maneira diferente.

Em contrapartida a Langmuir, Brunauer, Emmet e Teller propuseram um modelo de adsorção em camadas múltiplas, assumindo que as moléculas primeiramente seguiriam o modelo de Langmuir, porém depois posicionavam-se umas sobre as outras. A Isoterma de BET fornece informações relacionadas a porosidade e área superficial das amostras, que influenciam diretamente nos processos de adsorção. Existem dois tipos de adsorventes que podem ser utilizados em amostragem gasosas: os com área superficial específica baixa, que contém macroporos, e os com alta área superficial específica, contendo microporos..<sup>28</sup>

Os principais fatores que afetam o processo de adsorção são o tipo de adsorvente, a concentração do soluto, pH do meio, temperatura, tempo de contato e agitação. Adsorventes que possuem em sua estrutura uma maior quantidade de grupos polares terão mais afinidade com água, enquanto que se forem essencialmente apolares serão hidrofóbicos. Dependendo do valor de pH da solução, certos grupos terão preferência a serem adsorvidos. No caso de pH baixo, a adsorção

de ácidos será beneficiada, enquanto que em pH alto bases serão preferencialmente adsorvidas. <sup>28</sup>

Em oposição ao processo de adsorção existe a dessorção, que pode ser realizada termicamente ou por meio de solventes. A dessorção térmica é feita a partir do aumento da temperatura, forçando a volatilização do analito. Pode estar acoplada a um cromatógrafo a gás, por exemplo, o que possibilita a detecção e quantificação direta do analito. No caso de um processo de amostragem utilizando dessorção com solvente, é interessante que esse solvente não seja contaminante no processo de análise e que apresente estabilidade. É importante também a seleção de solventes que possuam polaridades similares as dos analitos. A desvantagem desse método é a diluição dos analitos, que geralmente estão presentes em níveis traços, em uma grande quantidade de solvente.<sup>5</sup>

### **4.3 Biochar**

Com propriedades adsorventes, de granulação fina e porosa, alta porcentagem de carbono amorfo em sua composição, e relativamente resistente a decomposição, o biochar pode ser aplicado em diferentes amostragens. <sup>9</sup>

Naturalistas e geólogos, viajando pela Amazônia em meados de 1870, observaram manchas diferentes de solos na região de exploração, que eram escuros e profundos (Figura 1). O solo encontrado é rico em biochar (biocarvão) e hoje é objeto de estudo para muitas áreas científicas; o que não está claro é se esse processo de melhoria foi intencional ou acidental, mas o fato é que é possível sua aplicação para diferentes finalidades, incluindo como adubo na agricultura. O biocarvão possui a propriedade de preservar ou sequestrar o carbono por uma quantidade considerável de tempo, e uma estrutura periférica reativa que pode vir a atuar como uma matéria orgânica natural no ambiente, sendo bastante aplicado em áreas agrônomicas por conta desta característica.<sup>7,20</sup>



**Figura 1** – Exemplo do solo denominado como Terra Preta que se tornou objeto de estudo pelas suas características aplicadas imediatamente a agricultura.

Em sua estrutura periférica, ou externa, o biochar possui grupos funcionais reativos a diversos compostos, como por exemplo moléculas orgânicas, água, íons metálicos e macromoléculas inorgânicas. Esses grupos funcionais podem ser ácidos, ésteres, álcoois, cetonas, e etc. O seu principal processo de produção consiste na carbonização vegetal, a partir de um processo de pirólise (conversão termoquímica em atmosfera não oxidante) de materiais provenientes de biomassa vegetal. Esse processo depende da temperatura e do tempo de permanência do material no sistema e pode ser lento, intermediário ou rápido. São obtidos três produtos principais: uma fase líquida (bio-óleo), uma fase gasosa (gases de síntese) e uma fase sólida, que é o próprio biochar.<sup>7,8</sup> Um resumo desse processo pode ser visualizado na Figura 2.



**Figura 2** - Esquema representativo da produção de biocarvão, bio-óleo e biogás em laboratório a partir do farelo de mamona.<sup>6</sup>

O rendimento para cada fase do processo depende das condições usadas, por exemplo, a pirólise lenta permite um maior rendimento a fase sólida e esse diminui com a redução de temperatura, porque temperaturas mais elevadas provocam uma maior decomposição da biomassa.<sup>6</sup>

Em temperaturas de pirólise inferiores a 400°C, o biochar produzido possui uma estrutura relativamente desordenada, constituída predominantemente de carbonos alifáticos. Acima de 400°C ocorre um aumento na proporção de carbonos aromáticos, porém a estrutura ainda se encontra desordenada e amorfa. Acima de 600°C ocorre a remoção de hidrogênio e oxigênio, e como consequência o material possui um maior teor de carbono, com uma maior formação de estruturas aromáticas em temperaturas próximas a 800°C. A partir de 1000°C a estrutura passa a ser predominantemente de carbono e hidrogênio, podendo ser obtido grafite a partir da pirólise de biomassa em temperaturas maiores de 2500°C.<sup>7</sup> Os fatores que mais afetam a pirólise são: temperatura, taxa de aquecimento, tamanho da partícula, e gás de arraste.<sup>15</sup>

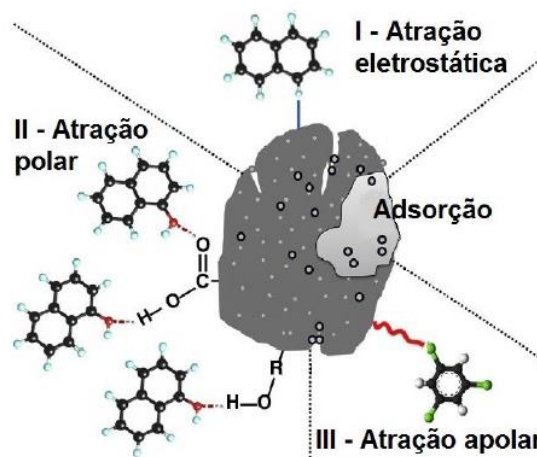
Um exemplo de biomassa (matéria orgânica recente, não fossilizada e biodegradável) que pode ser utilizada para a produção de biochar é o farelo de mamona, sendo a escolha da matéria-prima a ser pirolisada de grande importância para o produto que será gerado. A biomassa não pirolisada é composta principalmente por celulose, lignina e hemicelulose, que possuem temperaturas diferentes de decomposição, sendo a hemicelulose a primeira a ser decomposta e a lignina a última a terminar seu processo de degradação.<sup>7,15</sup> Por serem pirolisadas de maneira diferente, e em diferentes taxas, a temperatura de pirólise apresenta grande importância no processo de produção do biocarvão.

A mamona é uma planta da família das euforbiáceas que apresenta um alto grau de adaptação a solos arenosos, além de possuir resistência a seca, o que a torna

uma matéria-prima interessante para a região nordeste do Brasil. Porém em sua composição encontra-se a ricina, proteína localizada no endosperma de suas sementes que é mantida no farelo da mamona, e em sua torta. A ricina é uma toxina, considerada como um tipo de lecitina, que tem como mecanismo de toxicidade a inativação de ribossomos, estruturas celulares onde são produzidas as proteínas das células.<sup>3,4</sup>

Por conta de sua toxicidade, a utilização da mamona para a produção de biodiesel vem gerando uma enorme quantidade de resíduos, que necessitam de destinação adequada e sustentável, sendo a obtenção do biochar uma alternativa interessante para este resíduo, já que pode ser aplicado em remanejamento de solos, sequestro de carbono e produção de energia, além de aplicações que ainda estão sendo estudadas.<sup>4</sup>

A presença de diferentes grupos funcionais na estrutura do biochar possibilita diversos mecanismos de interação entre a sua superfície e compostos orgânicos ou inorgânicos.<sup>22</sup> Para os orgânicos as possíveis interações são atração/repulsão eletrostática, atração polar, atração não-polar, conforme apresentado na Figura 3.



**Figura 3** - Possíveis mecanismos de interação da superfície do biochar com compostos orgânicos.<sup>21</sup>

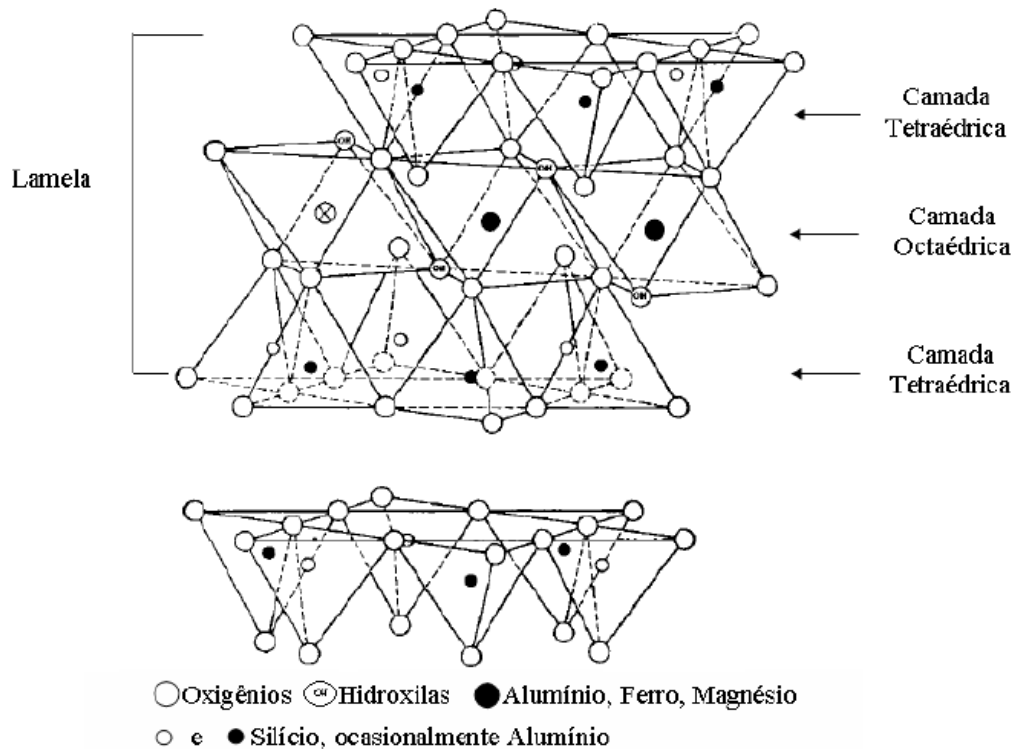
A superfície do material possui então características hidrofílicas, hidrofóbicas, propriedades de ácido e base, que são dependentes do material de origem para a sua produção e do processo de pirólise. As suas estruturas superficiais dependem diretamente do pH da solução na qual está inserido, já que em meio alcalino sua superfície estará negativamente carregada e em meio ácido positivamente carregada.<sup>8</sup>



Existem diferentes maneiras de aumentar a área superficial do material a partir de um processo de ativação, podendo ser químico e físico. Ativação física é frequentemente utilizada para diferentes carvões na indústria, e a pirólise do material é complementada com uma segunda fase, que consiste na gaseificação parcial a temperaturas superiores a 900°C, que oxida vapores e gases, produzindo poros mais acessíveis e melhores desenvolvidos. A ativação química consiste na interação do material com diferentes substâncias, como sais de zinco, ácido fosfórico e ácido nítrico. A ativação química é efetuada a menores temperaturas, combina carbonização e ativação (possui menor perda de carbono) e resulta em melhores resultados para a estrutura porosa do biochar. Porém, não são tão comumente utilizadas por conta da geração de poluição secundária. Os agentes utilizados possuem como objetivo a desobstrução dos poros existentes e também a criação de novos, que resultam em uma elevada área superficial. <sup>8</sup>

#### **4.4 Argilas modificadas**

Possuindo baixo custo e abundância, argilas são materiais de elevada ocorrência natural e bastante heterogêneos, onde sua composição dependerá de sua formação geológica e localização de extração. Em sua composição normalmente se encontram argilomineirais, matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, minerais amorfos e algumas impurezas, podendo ser compostas por somente um argilomineral ou vários deles. Os argilominerais são filossilicatos (silicato de estrutura cristalina em camadas) de alumina hidratadas, que podem conter ferro e magnésio, possuindo normalmente folhas tetraédricas de SiO<sub>4</sub> ordenadas de forma hexagonal condensadas com folhas octaédricas de alumínio (ou metais di e trivalentes), estrutura essa que pode ser verificada na Figura 4. Tais partículas possuem diâmetro médio abaixo de 2 µm.<sup>10,23,24</sup>



**Figura 4** – Estrutura cristalina de uma bentonita (argilomineral 2:1).<sup>12</sup>

Sua estrutura cristalina permite alta capacidade de troca catiônica, o que os tornam compatíveis com diversos materiais. Os argilominerais são classificados de acordo com a sua composição química e estrutura cristalina, sendo normalmente distribuídos em dois diferentes grupos, onde um deles é constituído por uma folha tetraédrica combinada com uma octaédrica, chamados de estrutura 1:1, e o segundo grupo é formado por duas camadas de folhas tetraédricas com uma octaédrica, classificado como estrutura 2:1.<sup>12</sup>

As propriedades que tornam as argilas aplicáveis em diversas áreas são a de inchamento, adsorção, plasticidade, entre outras. Os principais fatores que interferem em suas propriedades são: a composição mineralógica dos argilominerais e de não-argilominerais, a distribuição granulométrica das partículas, o teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, a natureza e a quantidade de componentes orgânicas. A granulometria é uma das propriedades mais importantes, já que a plasticidade e a permeabilidade do material são dependentes da dimensão e forma dos grãos.<sup>10,24</sup>

A bentonita é um material argiloso montmorilonítico, possuindo de 60 a 95% de montmorillonita na sua composição, proveniente de alteração de cinzas de granulometria fina, que possui a propriedade de aumentar substancialmente de

volume em meios aquosos (na presença de água ocorre afastamento entre suas cadeias). Possui estrutura cristalina 2:1 e é capaz de adsorver água e outras moléculas polares. Possui também elevada carga e área superficial, e alta capacidade de troca catiônica.<sup>10,25</sup>

Ajustando as propriedades físico-químicas da bentonita, como promovendo a troca de íons por sais quaternários de amônio, aumenta-se a possibilidade de aplicação dessas argilas em diferentes áreas. A realização dessa troca por sais quaternários de amônio que contém pelo menos uma cadeia com 12 átomos de carbono ou mais, a partir de bentonita sódica, resulta em bentonitas organofílicas, que possuem um maior grau de laminação, isto é, as partículas elementares da argila encontram-se separadas umas das outras, o que facilita a introdução de compostos orgânicos em sua estrutura. Após essa troca catiônica, as argilas possuem a propriedade de inchar em solventes orgânicos, e vem sendo estudadas devido a sua capacidade de remoção de diversos poluentes orgânicos em diferentes soluções.<sup>12,24</sup>

#### **4.5 Formaldeído**

Os efeitos decorrentes da presença de poluentes orgânicos na atmosfera podem ser divididos em duas categorias, diretos e indiretos. No caso dos diretos o próprio composto já apresenta características tóxicas; para os indiretos, são os produtos gerados (poluentes secundários) que apresentam propriedades danosas a saúde e/ou ao ambiente.

O formaldeído é um composto orgânico volátil (COV) carbonílico presente na troposfera, capaz de absorver luz na região próxima do ultravioleta, assim como o gás ozônio.<sup>1</sup> É encontrado naturalmente na forma gasosa, e em solução aquosa é incolor, e normalmente comercializado com concentração de 37% de formaldeído, para evitar sua polimerização. É possivelmente uma das primeiras espécies formadas pela reação de oxidação fotoquímica de hidrocarbonetos e promove a produção de ozônio, nitrato de peroxiacetila e radicais livres prejudiciais. Possui alta solubilidade em água, e por isso é possível encontrá-lo em concentrações significativas em água da chuva, névoa e neblina. Além disso, é considerado um agente mutagênico, potencialmente

carcinogênico, e irritante aos olhos. Sua produção mundial ultrapassa 1 bilhão de quilogramas por ano, sendo empregado na produção de plásticos, resinas, corantes, explosivos, entre outros. Está bastante presente em madeiras compensadas e aglomeradas, itens bastante populares na construção de moradias móveis.<sup>2</sup>

Associando a utilização de climatização artificial e uso de vários produtos contendo formol e acetona, salões de beleza possuem uma alta probabilidade da presença de formaldeído em seu ambiente, e apesar dele ser considerado um poluente químico, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) não estabelece nenhum padrão ou limite de exposição, porém preconiza que o uso de formol é permitido como conservante na concentração de 0,2% e como endurecedor de unhas na concentração de 5%.<sup>26,27</sup>

Devido a sua reconhecida toxicidade, é importante a determinação de formaldeído nas diferentes matrizes ambientais. Sua concentração máxima em ambiente fechado, estabelecida pela EPA, é de 0,1 ppm. Conseqüentemente, existem diversos métodos oficiais, abordando desde a coleta, até sua quantificação usando técnicas apropriadas. A EPA (*Environmental Protection Agency* – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) publicou procedimentos para a análise de amostras visando a determinação de diversos compostos orgânicos com potencial poluente, que inclui os compostos orgânicos voláteis e como consequência o formaldeído.<sup>2</sup>

#### **4.6 Naftaleno**

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) possuem como característica serem compostos de carbono e hidrogênio, com dois ou mais anéis aromáticos agregados, possuindo elétrons deslocalizados. O naftaleno é o HPA de menor massa molar, pois é constituído apenas de dois anéis aromáticos.

Apresentando característica apolar e lipofílica, o naftaleno possui uma considerável estabilidade, o que o torna persistente no ambiente. Sendo um sólido branco em temperatura ambiente, atinge a temperatura de sublimação facilmente. Tem solubilidade de  $3,17 \cdot 10^4 \text{ mgL}^{-1}$ , o que torna possível mesmo que em pequena concentração sua presença em água. Sua origem pode ser natural ou antropogênica.

Sendo naturalmente gerado por erupções vulcânicas e incêndios florestais, e antropologicamente gerado principalmente pela combustão incompleta de combustíveis fósseis (combustível não convertido totalmente em CO ou CO<sub>2</sub>), e atividades industriais diversas.<sup>4,5</sup>

HPAs são de modo geral imunossupressores, de alto nível de toxicidade, sendo associados a doenças carcinogênicas. Grandes exposições ao naftaleno podem causar danos no sangue e fígado, além de irritação aos olhos e obstrução de vias respiratórias. Por estarem presentes em diferentes matrizes ambientais e apresentarem elevada toxicidade, HPAs são altamente monitorados, principalmente ao redor de estradas. No caso do naftaleno, por possuir baixa massa molar e alta volatilidade, ele se apresenta em maior concentração na atmosfera em fase gasosa, quando comparado aos HPAs de maior massa molar, que estarão preferencialmente associados ao material particulado.<sup>4,5</sup>

#### 4.7 Métodos espectrofotométricos

A maioria dos gases de interesse ambiental podem ser absorvidos, em uma quantidade conhecida, por uma solução, que pode ser seguida por uma análise química ou física. Gases que possuem ligações covalente polares, geralmente possuem a propriedade de absorver nas regiões infravermelha e ultravioleta.<sup>3</sup> O método de espectrofotometria de absorção molecular no visível é também chamado de colorimetria. É baseado na medida de transmitância ou absorbância de soluções contidas em células que não absorvem nessa região, que serão relacionadas pela concentração das mesmas pela Lei de Beer-Lambert, representada pela equação (1), onde A é a absorbância, T é a transmitância,  $\epsilon$  é a absorvidade molar (propriedade da substância), b é o caminho ótico da amostra (caminho no qual ocorre a atenuação), e c é a concentração do analito em mol L<sup>-1</sup>.<sup>31</sup>

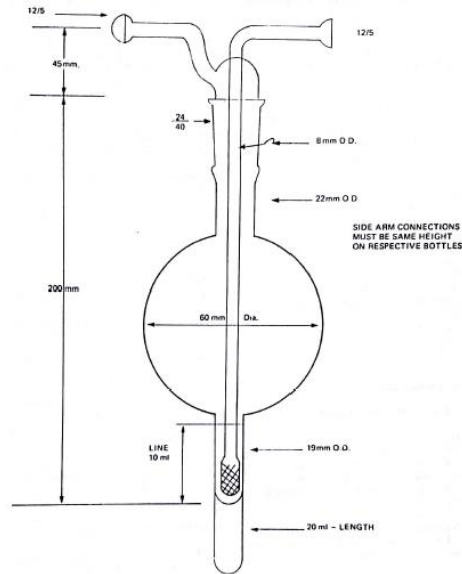
$$A = -\log T = \epsilon bc \quad (1)$$

Grupos aromáticos e cromóforos (substâncias com capacidade de absorver energia por causa dos elétrons presentes em sua estrutura) normalmente absorvem na região ultravioleta, o que torna a espectrofotometria conveniente para análises de amostras gasosas que podem ser coletadas diretamente em algum solvente. A partir

das medidas das absorvâncias de soluções com concentrações conhecidas do composto de interesse (soluções padrão), e interpolando esses valores em um gráfico, obtém-se uma reta de equação  $y = ax + b$ , onde  $a$  é o coeficiente angular,  $b$  o coeficiente linear,  $x$  representa os valores do eixo das abscissas (relacionada aos valores de concentração) e  $y$  do eixo das ordenadas (relacionada aos valores de absorvância). A partir dessa equação, que representa a relação entre concentração do analito e sinal (curva analítica), é possível encontrar valores de concentração para uma solução de uma amostra desconhecida e tratada da mesma maneira que as soluções padrão.<sup>31,32</sup>

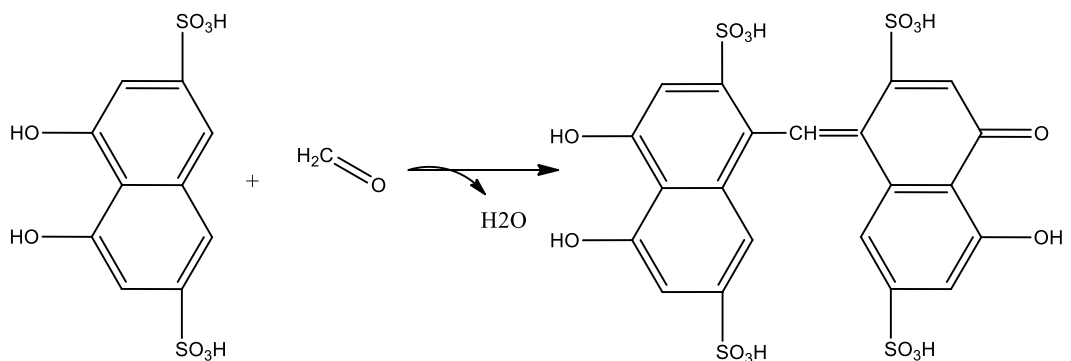
A grande maioria das análises químicas se baseiam na construção de uma curva analítica onde o gráfico resultante seria uma reta. Porém nem todos os pontos analisados estão dentro dessa reta, e o que é realizado é uma regressão linear para enquadrar os pontos na melhor reta possível. A análise de regressão fornece um meio de se obter esta linha de forma objetiva, e o método dos mínimos quadrados especificará a incerteza associado com a realização dessa regressão. Esse dado pode ser encontrado a partir de *softwares* analíticos, e quanto mais próximo de 1 for esse valor, melhor o ajuste da regressão linear.<sup>31,32</sup>

Diferentes métodos vêm sendo adotados para análise de compostos carbonílicos. É possível, a partir da utilização de *impingers* (frasco borbulhador presente na Figura 5) contendo o reagente reativo, a produção de uma coloração na presença de formaldeído, como na utilização de MBTH (3-methyl-2-benzothiazolone hydrazone), e ácido cromotrópico, que podem ser quantificados a partir de análises espectrofotométricas na região visível. Esses métodos, de acordo com a literatura, apresentam eficiência maior que 95%, produzindo produtos não-voláteis razoavelmente estáveis, e pequena concentração de impurezas, sendo a técnica com ácido cromotrópico utilizada por muitos anos pela EPA para análises quantitativas de formaldeído.<sup>30</sup>



**Figura 5** - Esquema representativo de um frasco borbulhador ou *wet impinger*.

Esse método consiste na reação do formaldeído com o ácido cromotrópico, formando um composto de coloração roxa (Figura 6) que é quantificado por espectrofotometria de absorção molecular em 580 nm. Possui pouca alteração por interferência com outros aldeídos, porém pode apresentar interferência a partir da presença de etanol, álcoois de maior peso molecular, olefinas, fenóis, etileno e propileno, hidrocarbonetos aromáticos, entre outros. O protocolo analítico consiste na utilização de *impingers* como materiais coletores, bombas de ar e dispositivos controladores de vazão, e um espectrofotômetro para medidas na região de ultravioleta-visível, sendo esse um método dinâmico. <sup>14,28</sup>



**Figura 6** – Mecanismo proposto da reação de ácido cromotrópico com formaldeído.<sup>14</sup>

O método atual utilizado pela EPA para a determinação de formaldeído na atmosfera (método TO-5). Ele consiste na utilização do 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH), que reagindo com o formaldeído produzirá um composto estável que pode ser quantificado espectrofotometricamente. Para amostragem, um cartucho preenchido com sílica-gel revestido com DNPH é colocado em contato com uma quantidade de volume conhecido de ar, em condições conhecidas de temperatura (10-100°C). Para eluição utiliza-se acetonitrila, para depois ser injetado no HPLC com detecção ultravioleta. A absorção máxima do composto de interesse é em 360 nm.<sup>36</sup>

Para o naftaleno os métodos mais comumente utilizados são aqueles que inclui a detecção de diferentes HPAs, e não exclusivamente naftaleno. O método TO13-A da EPA utiliza a combinação de um filtro de quartzo e um cartucho, contendo adsorvente, com posterior análise em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometria de massa (GC-MS). São muito utilizados também métodos espectrofotométricos, já que os anéis aromáticos nesses compostos apresentam absorção normalmente na região ultravioleta, não sendo necessária reação com outro composto para possibilitar detecção na região ultravioleta-visível. No caso da amostragem de HPAs, o material adsorvente utilizado influencia bastante no resultado. Normalmente são utilizadas espumas de poliuretano (PUF), porém para o naftaleno estudos mostram que a utilização de XAD-2 é mais adequada para HPAs mais voláteis, o que é o caso do naftaleno.<sup>39</sup>

## **4.8 Métodos de caracterização para adsorventes**

### **4.8.1 Espectroscopia de Infravermelho**

A radiação infravermelha está localizada entre a região visível e micro-ondas do espectro eletromagnético, sendo sua aplicação entre 100 e 10.000  $\text{cm}^{-1}$ , e a região mais estudada de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . É de bastante interesse para a síntese orgânica, pois independente da molécula em que está, determinados grupos funcionais apresentam bandas em regiões próximas, sendo facilmente identificados. Esse tipo de radiação é absorvida por moléculas e convertida a energias vibracionais ou



rotacionais, que são dependentes da massa dos átomos envolvidos, da força e da geometria da molécula. <sup>41</sup>

A espectroscopia de infravermelho é conhecida por ser como uma impressão digital das moléculas, já que cada uma tem seu espectro bem definido. A Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica relativamente rápida, de preparação de amostra simples, que permite uma análise qualitativa. <sup>5,8</sup>

Para o composto absorver a radiação infravermelha, a molécula deverá sofrer variações no seu momento dipolo que ocorrem durante seu movimento rotacional ou vibracional. Essa variação não é observada em moléculas homonucleares como Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, entre outros, ou seja, esses gases não absorvem radiação infravermelha.

As transições observadas na região média do infravermelho são as vibracionais e rotacionais-vibracionais, sendo essa última difícil de ser observada em líquidos e sólidos. Existem dois tipos de vibrações moleculares: de estiramento e deformação; a primeira envolve uma variação na distância interatômica ao longo do eixo de ligação entre dois átomos; a segunda causa mudança no ângulo de ligação entre dois átomos. Essas vibrações podem ser simétricas ou assimétricas. <sup>5,8,20</sup>

#### **4.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

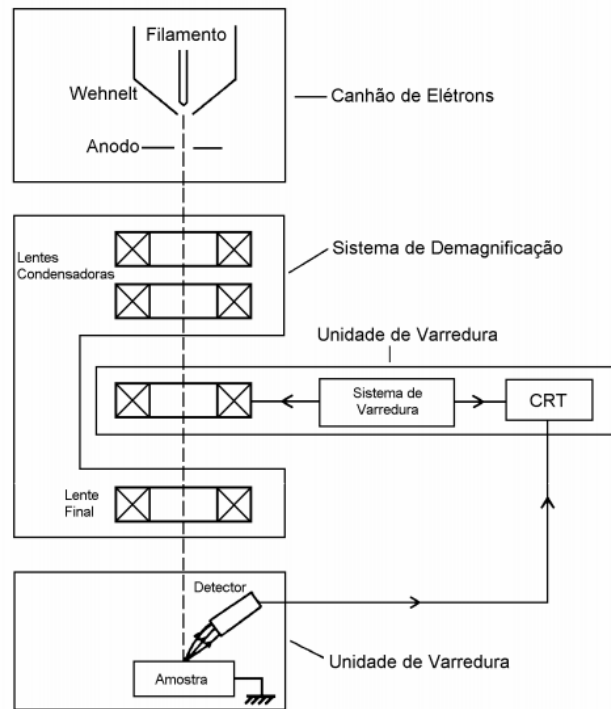
A análise da microestrutura dos materiais ajuda a correlacionar propriedades e defeitos dos materiais produzidos, informações essas essenciais para engenharia de materiais e ciência em geral. Na microscopia eletrônica essa análise é realizada a partir da irradiação por um feixe de elétrons, que interagem com a superfície da amostra e geram elétrons secundários, retroespalhados, raios-x característicos, fótons, etc., que fornecem informações interessantes da amostra, como sua morfologia. <sup>40, 41</sup>

No caso da microscopia eletrônica de varredura, os elétrons secundários e retroespalhados são os de maior interesse, onde no primeiro caso fornece de modo geral a imagem de topografia da superfície, resultando em imagens de alta resolução (5 nm até 1 nm), e no segundo caso fornece variação de composição. Os elétrons secundários são resultantes da interação da amostra com o feixe eletrônico, sendo de

baixa energia, formando imagem com alta resolução. Já os elétrons retroespalhados são aqueles que sofreram espalhamento elástico, resultantes de colisão elástica.<sup>40</sup>

Atualmente, equipamentos MEV possuem em sua grande maioria detectores de raios-x, que permite análise química da amostra, que permite a identificação de composição química de determinadas regiões do material, reconhecendo todos elementos da tabela periódica com exceção ao hidrogênio. A técnica EDS (espectroscopia por dispersão de energia) por exemplo considera a relação entre energia de um fóton e frequência eletromagnética, determinando a energia que o detector recebe do fóton, relacionando com o comprimento de onda de cada elemento. Essa análise considerada semiquantitativa, já que dificilmente a amostra será homogeneamente espalhada, então a repartição dos elementos no volume analisado e a geometria da superfície analisada não são capazes de prever esse comportamento heterogêneo.<sup>40, 41</sup>

Os equipamentos são compostos basicamente de coluna ótico-eletrônica que possuem o cachão de elétrons e sistema de desmagnificação, unidade de varredura, câmara de amostra, sistema de detectores e sistema de visualização da imagem, conforme visualizado na Figura 7. O canhão de elétrons é o responsável pela produção do feixe de elétrons, que será desmagnificado por lentes eletromagnéticas que focam em uma pequena região da amostra e são varridas para exploração da superfície da amostra, transmitindo o sinal do detector a uma tela, cuja varredura é sincronizada.<sup>40, 41</sup>



**Figura 7** – Esquema dos componentes de um MEV.<sup>40</sup>

O preparo da amostra consiste normalmente em montagem em suportes metálicos para então ser metalizada e então observada em equipamento. A necessidade da metalização existe para que ocorra condução dos elétrons e eles sejam dirigidos ao fio terra. Os íons metálicos utilizados são ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt). No recobrimento é utilizado o carbono, que é usado para recobrir regiões da superfície em que o ouro não cobre efetivamente, espalhando de forma mais uniforme as partículas da amostra.<sup>40, 41</sup>

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 Descontaminação de material e vidraria

Todo o material utilizado neste trabalho foi primeiramente lavado com detergente, e enxaguado com água de torneira, para retirar todo o resíduo de detergente presente no mesmo. Depois os materiais foram enxaguados novamente, pelo menos cinco vezes, com água Milli-Q Direct 8UV, e reservados até o seu uso.

### 5.2 Preparo de soluções

Relativo as análises envolvendo formaldeído, primeiramente foram preparadas as soluções aquosas de ácido cromotrópico 1%, solução de formaldeído  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ , solução tampão fosfato de potássio dibásico e fosfato de potássio monobásico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (tampão pH 7,0).

Para as análises de naftaleno, foram preparadas soluções com concentrações 5 e  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , em diclorometano, e foi preparada a mistura 1:1 de diclorometano/hexano.

Os reagentes utilizados neste trabalho encontram-se na Tabela 1. Para as diluições com água, foi utilizada água ultrapura Milli-Q Direct 8UV. Foram também utilizados Ácido Clorídrico P.A Biotec 37%, Ácido Nítrico P.A Biotec 65%, Formaldeído P.A Neon 37% e Hexano P.A Vetec.

Para o preparo das soluções, foram utilizados os seguintes procedimentos:

- Ácido cromotrópico 1%: Foram pesados 0,10 g de Ácido Cromotrópico P.A, sendo então solubilizado com água ultrapura em balão de 10 mL.
- Solução Tampão Fosfato pH 7  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ : Foram solubilizados 8,70 g de fosfato de potássio dibásico e 6,80 g de fosfato de potássio monobásico com água ultrapura em balão volumétrico de 500 mL. O pH da solução final foi ajustado a  $7,0 \pm 0,4$  adicionando ácido clorídrico 37%.

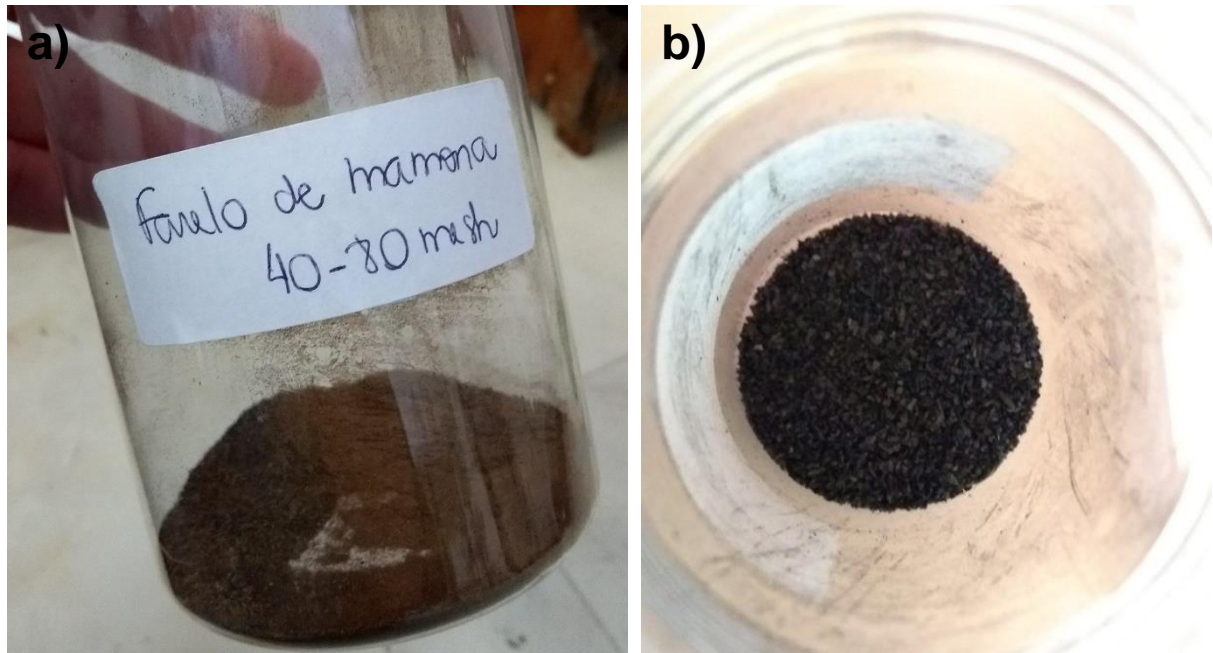
- Formaldeído 0,03 mol L<sup>-1</sup>: Diluiu-se 0,7 mL da solução de Formaldeído P.A 37% em balão de 250 mL utilizando-se da solução tampão fosfato pH 7 0,1 mol L<sup>-1</sup>.
- Naftaleno 500 mg L<sup>-1</sup>: Foram solubilizados 0,050 g de naftaleno em balão de 100 mL com diclorometano.
- Naftaleno 5 mg L<sup>-1</sup>: Diluiu-se 0,1 mL da solução de Naftaleno 500 mg L<sup>-1</sup> em balão de 10 mL com diclorometano.
- Naftaleno 10 mg L<sup>-1</sup>: Diluiu-se 0,2 mL da solução de Naftaleno 500 mg L<sup>-1</sup> em balão de 10 mL com diclorometano.
- A mistura de solventes hexano:diclorometano foi preparada a partir de medidas de volume em proveta, utilizando 100 mL de cada solvente.

**Tabela 1** – Reagentes utilizados para o preparo das soluções com suas respectivas marcas e graus de pureza.

Reagente	Marca	Pureza (%)
Acetona	Vetec	99,8
Ácido Cromotrópico P.A	Alphatec	98,5
Ácido Sulfúrico P.A	Alphatec	95,0-99,0
Diclorometano	Vetec	99,9
Fosfato de Potássio Dibásico P.A	Reatec	98,0
Fosfato de Potássio Monobásico P.A	Reatec	99,0
Metanol	Vetec	99,9
Naftaleno P.S.	Vetec	98,5

### 5.3 Preparação amostras de Biochar

O biochar foi preparado no Laboratório de Processos e Projetos Ambientais (LabPPam), coordenado pelo professor Dr. Antonio Salvio Mangrich, da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Como biomassa foi usado farelo de mamona e a partir da sua pirólise, sob condições de concentração baixa de oxigênio, foi obtido o material de interesse. Nas Figuras 8a e 8b é possível verificar a amostra de farelo de mamona antes do processo de pirólise e depois do processo de pirólise.



**Figura 8a)** Farelo de mamona utilizado para a produção do biocarvão **(b)**

A biomassa utilizada foi moída em moinho de bolas (bp Engenharia CB2-T), durante o período de 1 hora, com o objetivo de garantir homogeneidade das partículas. Em seguida, a amostra foi peneirada para obter granulometria entre 40 e 80 mesh. A pirólise foi realizada a partir de 10 g da biomassa previamente homogeneizada, que foi colocada em suporte interno (tubo de vidro com dimensões de 31,5 cm de comprimento, 7,0 cm de diâmetro interno) de um forno (EDG FT-40), conforme Figuras 9a e 9b. Em uma das extremidades, o tubo possuía uma saída para compostos gasosos (biogás). O tempo de permanência no forno foi de 60 min, a 400°C, com rampa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>.



**Figura 9a)** – Reator de vidro utilizado no interior do forno de pirólise, onde foi adicionada a biomassa selecionada. **b)** Forno EDG FT-40 utilizado para o processo de pirólise do farelo de mamona

#### 5.4 Método para determinação de Formaldeído

Para a determinação de formaldeído, o método utilizado foi o NIOSH 3500 (National Institute for Occupational Safety and Health), que consistiu na adição de 4 mL da solução a ser analisada em balão volumétrico de 10 mL, com posterior adição de 0,1 mL da solução de ácido cromotrópico 1%, completando essa solução com ácido sulfúrico concentrado. Essa solução foi então aquecida a aproximadamente 95°C, em chapa aquecedora, por 15 min. Após a mesma atingir temperatura ambiente, foram

registrados espectros das soluções em espectrofotômetro de absorção molecular no ultravioleta-visível (Varian Cary50), na região de 200 nm a 800 nm.<sup>33</sup>

Para avaliar a viabilidade da aplicação do método de análise citado, foram registrados espectros de soluções de formaldeído nas concentrações 2,5 e 5 mg L<sup>-1</sup> e solução tampão pH 7 (branco). Foi construída uma curva analítica com soluções em diferentes concentrações (0,04, 0,25, 1, 2 e 5 mg L<sup>-1</sup>), para a quantificação do formaldeído, preparadas a partir de diluições de uma solução de formaldeído 1 g L<sup>-1</sup> com solução tampão fosfato pH 7 (0,1 mol L<sup>-1</sup>). Para a confirmação do comprimento de onda ótimo para a quantificação do formaldeído, fez-se uma varredura na região de 200 nm a 800 nm, para confirmar o pico máximo de absorção de luz no comprimento de 580 nm.

Por serem solventes que possivelmente seriam utilizados para a dessorção do formaldeído adicionado ao biochar, foram feitos testes com o método para determinação de formaldeído nos solventes água, metanol, e ácido acético puros, verificando se os mesmos apresentariam sinal na região de 580 nm. Foram adicionados 4 mL de cada solvente de interesse em diferentes balões volumétricos de 10 mL e foram repetidos os procedimentos citados anteriormente, adicionando-se ácidos cromotrópico e sulfúrico, com posterior aquecimento.

## **5.5 Método para determinação de Naftaleno**

Foram registrados espectros de absorção de 200 a 800 nm, de soluções de naftaleno em concentrações 5 e 10 mg L<sup>-1</sup>, para a verificação do comprimento de onda máximo para a construção da curva analítica do composto em diclorometano. Após realização da varredura, foi construída a curva analítica, em 275 nm, a partir dos padrões preparados, com concentrações de naftaleno 5, 6, 7, 8, 9 e 10 mg L<sup>-1</sup>.

## **5.6 Descontaminação dos materiais adsorventes**



### **5.6.1 Descontaminação Biochar**

Foram testados diferentes tempos (5, 10 e 15 min) e solventes para a lavagem do material (mistura 1:1 de hexano/diclorometano, tampão fosfato pH 7,0 e água).

O procedimento de lavagem utilizado consistiu na pesagem de 0,1 g de biochar, e a adição de 5 mL do solvente. As soluções heterogêneas foram levadas para a centrifuga, modelo FANEM Baby 206-R, onde foram testados os diferentes tempos, em rotação de 2500 rpm. Após o ciclo, foram retirados os sobrenadantes e reservados para análise no espectrofotômetro de absorção molecular no ultravioleta-visível (UV-Vis), Varian Cary50. Foram registrados espectros na faixa de 200 nm a 800nm. Após lavagem, o biochar foi colocado em estufa a 60°C por 24 horas.

As lavagens realizadas com tampão foram depois reservadas para reagir com ácido cromotrópico e avaliar o espectro em 580 nm. Para comparação foi realizado um branco aplicando método de determinação de formaldeído 5.4 em solução tampão pH 7 e comparando com o sobrenadante com também posterior reação com ácido cromotrópico.

### **5.6.2 Descontaminação da Argila Modificada**

A argila modificada utilizada foi a NOVACLAY 028 – Ioto Internacional, disponibilizada pela professora Dra. Danielle Carolina Schnitzler, responsável pelo Laboratório de Estudos em Matrizes Ambientais Solo, Sedimento e Água (LEMASSA) da UTFPR.

Foi testada a lavagem da argila adicionando em 0,1 g, 5 mL de diferentes solventes, como solução 1:1 diclorometano/hexano, hexano, diclorometano, água ultrapura. Em sequência foram realizados ciclos de 10 min em centrifuga e analisado o sobrenadante em espectrofotômetro de absorção molecular no ultravioleta-visível (UV-Vis). Como o sobrenadante apresentou-se turvo, foi necessária a realização de um procedimento de filtração para a análise do sobrenadante de lavagem, para evitar efeito de espalhamento na leitura do espectro. A filtração foi realizada utilizando filtro PTFE 0,22 µm em sistema de bomba a vácuo modelo Buchi Vacuum pro V-100.

## 5.7 Adsorção do Formaldeído no Biochar

Foram adicionados em 0,1 g do biochar descontaminado, 30 mL de solução 5 mg L<sup>-1</sup> de formaldeído, em um erlenmeyer que foi posteriormente fechado, para evitar perdas por volatilização. Essa solução foi agitada esporadicamente (de 10 em 10 min manualmente) e de hora em hora retirada uma alíquota de 4 mL da solução sobrenadante para determinação de formaldeído, por 5 horas. O objetivo desse experimento era observar o tempo de estabilização do sistema para a realização da isoterma de adsorção.

Para dessorção do formaldeído do biochar, foi realizado o mesmo procedimento de lavagem utilizado para a descontaminação inicial, com ciclos de 15 min com solução tampão, depois de nova contaminação realizada em mesa agitadora a 135 rpm, realizada por contato de biochar (0,1 g) com solução de formaldeído 5 mg L<sup>-1</sup> (30 mL) e retirada de alíquota para avaliação de adsorção depois da quarta hora de experimento.

Os espectros foram comparados com um branco, que consiste em 4 mL da solução tampão pH 7 aplicados ao método de determinação de formaldeído.

Foi também avaliada a possível diminuição da concentração de formaldeído por outros meios além da adsorção, a partir da adição de 30 mL de solução 5 mg L<sup>-1</sup> de formaldeído em erlenmeyer, sendo esse sistema fechado e levado para agitação em mesa agitadora a 135,0 rpm por 4 horas.

## 5.8 Ativação do Biochar e Adsorção do Formaldeído

O biochar foi ativado a partir da adição de 50 mL de Ácido Nítrico 50% em 1 g de material, em balão de fundo redondo, anexado a um sistema de refluxo, sob agitação e temperatura de 60 °C promovidos sob chapa de aquecimento. Após essa etapa, essa mistura foi filtrada e lavada até atingir pH próximo a neutralidade. Posteriormente a ativação, o material foi seco em estufa por 24 h a 65°C. Depois de seco, foi testada a interação do material com o tampão, adicionando 30 mL da solução

tampão fosfato pH 7,0 ao biochar ativado preparado, e agitando por 15 min em mesa agitadora a 135,0 rpm. Os sobrenadantes foram avaliados quanto a presença ou ausência de formaldeído de acordo com o método utilizado no item 5.3.

Foi repetido o método de contaminação por adsorção de formaldeído em biochar descrito no item 5.5 para o biochar ativado preparado, sendo registrados os espectros de 200 nm a 800 nm dos sobrenadantes retirados de hora em hora sob agitação realizada por mesa agitadora a 135,0 rpm, por 4 h.

## **5.9 Caracterização dos adsorventes**

As caracterizações do biochar (B), biochar contaminado (BC) com formaldeído, biochar ativado (BA), biochar ativado contaminado (BAC) com formaldeído, argila modificada (A), e argila modificada contaminada (AC) com naftaleno foram realizadas empregando-se técnicas de Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS). Para a caracterização da argila foi realizada uma contaminação da mesma colocando-a em contato com solução de naftaleno 10 mgL<sup>-1</sup> por 5 horas sob agitação em mesa agitadora a 135 rpm.

### **5.9.1 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

As análises FTIR foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, em equipamento Varian 640-IR, pertencente ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia.

As amostras foram homogeneizadas com brometo de potássio (KBr), previamente seco em mufla a 280°C por 8 h, em almofariz e prensadas em prensa

manual, a 8 ton m<sup>2</sup> por 3 min. A proporção da amostra e de agente dispersante foi de aproximadamente 1%, adicionando 1mg de amostra para 100 mg de KBr. Foram registrados espectros na região de 4300 a 400 cm<sup>-1</sup>.

### **5.9.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)**

Para a caracterização morfológica e composicional, foi utilizado Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV – EDS) Zeiss EVO MA15, com imagens geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando voltagem de 20 KV, equipamento disponibilizado pelo Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica da UTFPR.

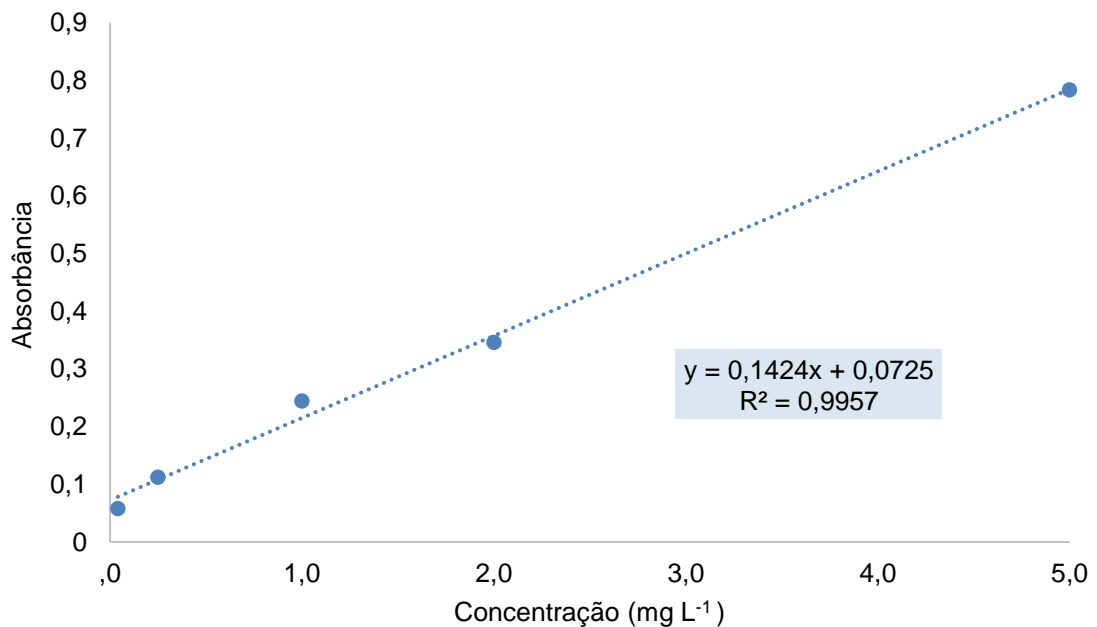
As amostras foram preparadas montando-as em suporte de alumínio de diâmetro 10 mm, com fita adesiva de carbono, formando a camada condutora a partir da interação por 2 min do alvo de ouro puro e íons argônio, que resultou em uma película depositada sobre a amostra de espessura de aproximadamente 15 nm.

As imagens de ampliação 1000X e 7500x foram geradas partindo do princípio de funcionamento de elétron secundário e de elétron retro-espalhado. A porcentagem dos elementos foi determinada através de espectrômetro de dispersão de energia.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

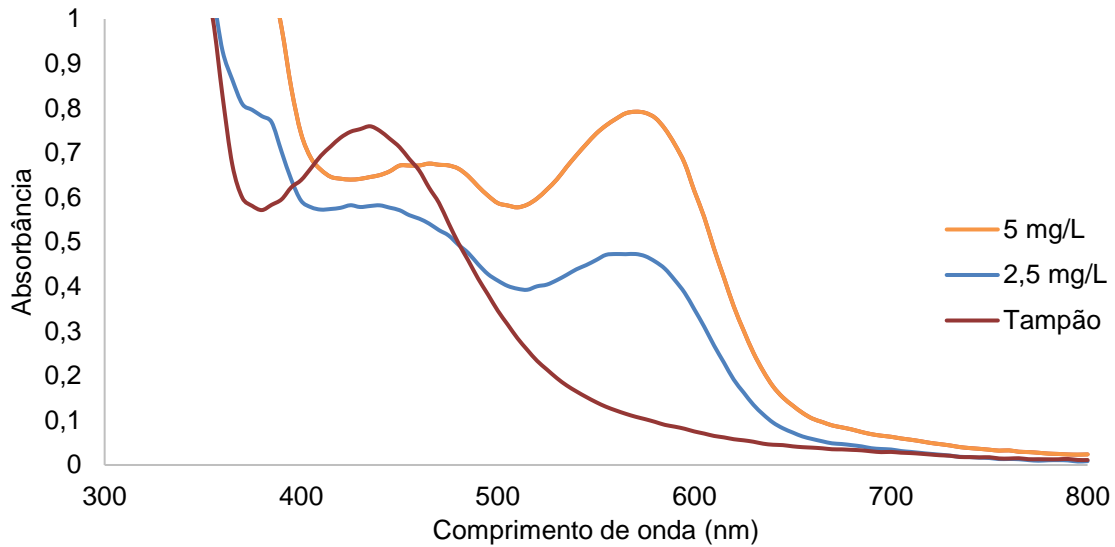
### 6.1 Método para determinação de Formaldeído

Os resultados da curva analítica estão dispostos na Figura 10 e apresentaram coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9957$ , o que indica uma boa linearidade para a equação da reta  $y = 0,1424x + 0,0725$  ( $y$  = absorbância e  $x$  = concentração de formaldeído).



**Figura 10** – Curva analítica para Formaldeído em tampão fosfato pH 7 ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) em comprimento de onda 580 nm.

A Figura 11 ilustra os espectros de absorção da solução tampão e de soluções de formaldeído  $2,5$  e  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ . É possível observar bandas de absorção máxima em comprimento de onda de 580 nm, como proposto pelo método. <sup>33</sup>



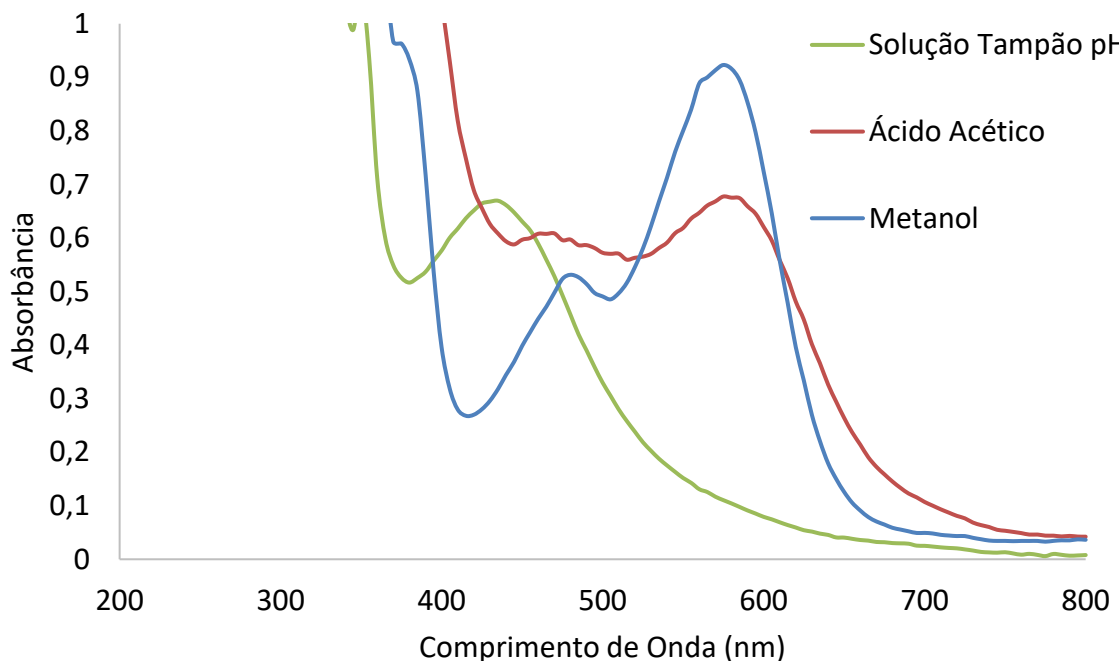
**Figura 11** – Espectros de absorção de soluções de formaldeído 5 e 2,5 mg L<sup>-1</sup>, e comparação com a solução tampão

É possível observar que quando reage com o tampão, o ácido cromotrópico possui coloração que absorve em comprimento de onda igual a 435 nm, o que não representa interferência para o método adotado. A medida que o formaldeído é reagido com o ácido cromotrópico adicionado em excesso, verifica-se uma diminuição na banda em 435 nm para um aumento na banda de absorção em comprimento de onda 580 nm. Na Figura 12 é possível observar a coloração da solução na presença e na ausência de formaldeído.



**Figura 12** – Coloração da solução na presença de formaldeído (solução roxa) e coloração da solução na ausência de formaldeído (coloração amarela).

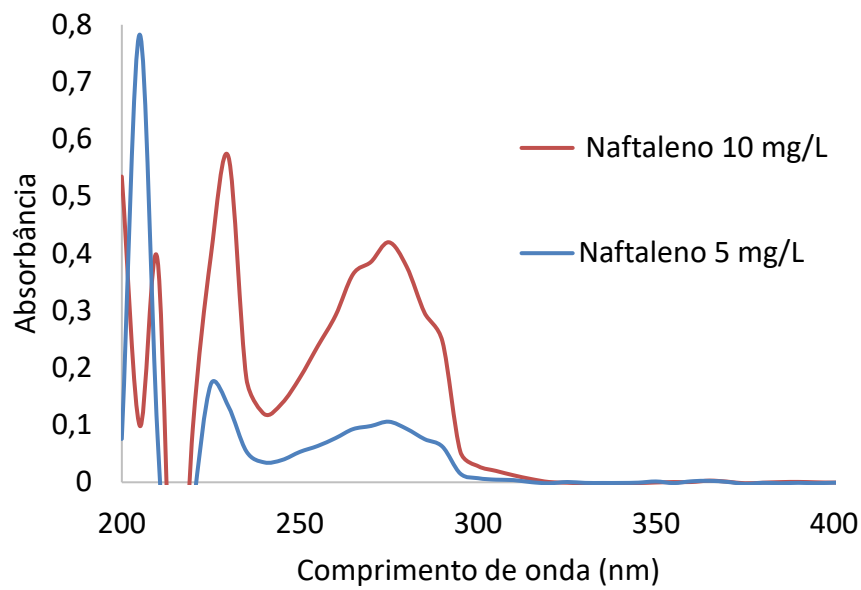
Os resultados obtidos comprovam a eficácia do método na determinação de padrões de formaldeído em água. Porém, como busca-se a adsorção de formaldeído em biochar ou Argila, foi testada a possibilidade de utilização de diferentes solventes, além de água e do tampão fosfato (utilizado para construção de isotermas de adsorção). Os solventes testados foram ácido acético e metanol, pois os mesmos não se apresentavam como possíveis interferentes ao método, como a acetona e outros álcoois.<sup>33</sup> Na Figura 13 é possível observar o espectro de absorção dos solventes anteriormente citados. A partir do gráfico foi possível observar bandas em comprimento de onda de 580 nm, que comprometeriam a possível determinação de formaldeído no caso de utilização desses solventes como eluentes.



**Figura 13** – Espectros de absorção do Metanol, Ácido acético, e solução tampão fosfato pH 7,0.

## 6.2 Método para determinação de Naftaleno

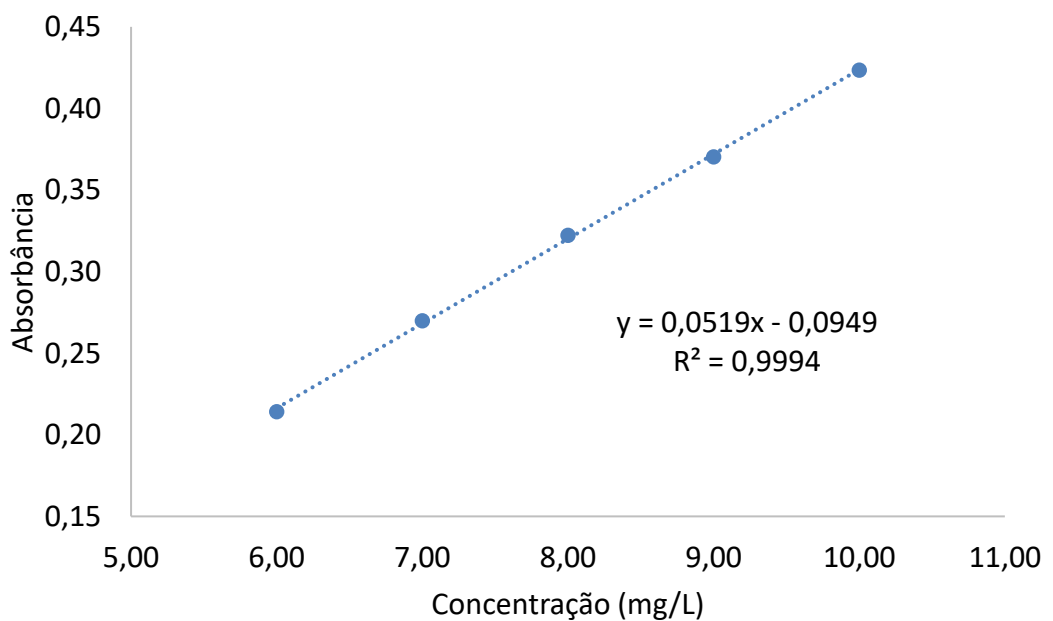
Para a determinação de naftaleno não foi necessária a adição de nenhum reagente, pois o mesmo já possui absorção na região ultravioleta. O espectro de absorção dos padrões de naftaleno de 5 e 10 mg L<sup>-1</sup> podem ser observados na Figura 14.



**Figura 14** – Espectros de absorção de soluções de naftaleno em diclorometano 5 e 10 mg L<sup>-1</sup>

Pode-se observar que os comprimentos de onda onde a absorbâncias foram maiores são 275 nm e 230 nm..

A curva analítica construída com diferentes concentrações de naftaleno, em 275 nm, está ilustrada na Figura 15.



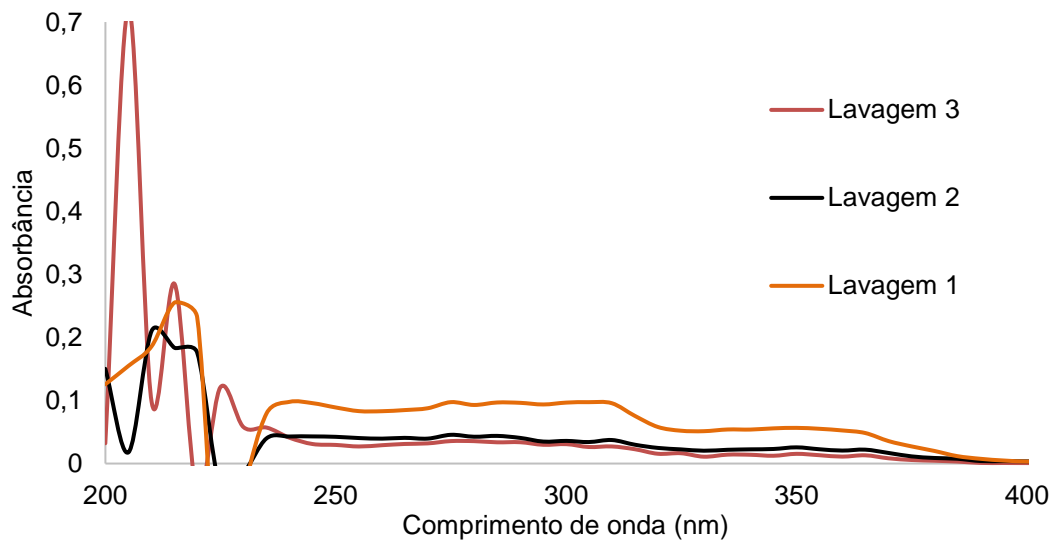
**Figura 15** – Curva analítica de soluções de Naftaleno em diclorometano em comprimento de onda de 275 nm.



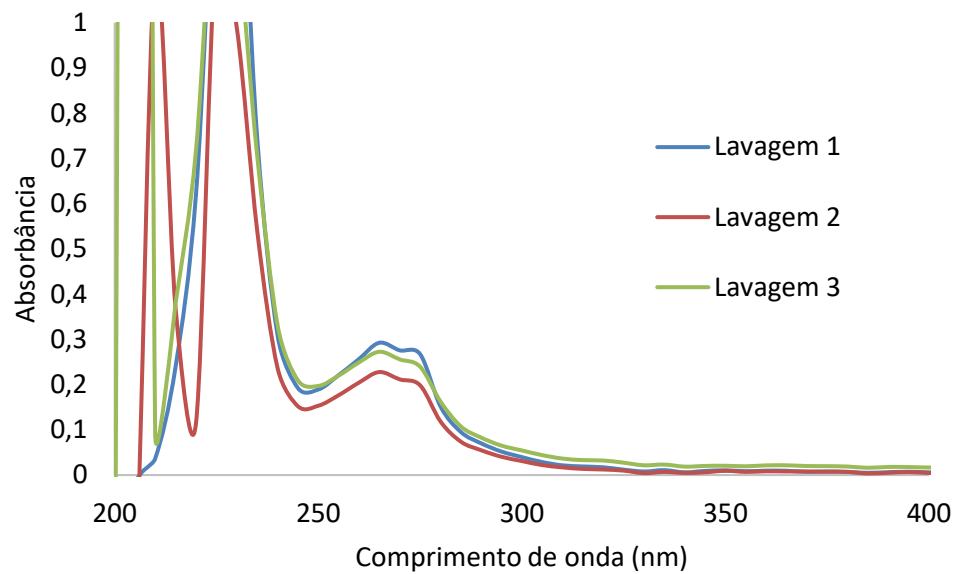
Foram obtidos melhores resultados na construção da curva em 275 nm, descartando o valor de 5 mg L<sup>-1</sup>, pois o mesmo afetou a linearidade da reta. A equação  $y = 0,0519x - 0,0949$ , que relaciona absorvância (eixo y) e concentração de naftaleno (eixo x) apresentou coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9994$ , o que demonstra que o método utilizado pode ser eficiente para a quantificação de naftaleno, considerando essa faixa de concentração avaliada.

### 6.3 Lavagem Biochar para análise de Naftaleno e Formaldeído

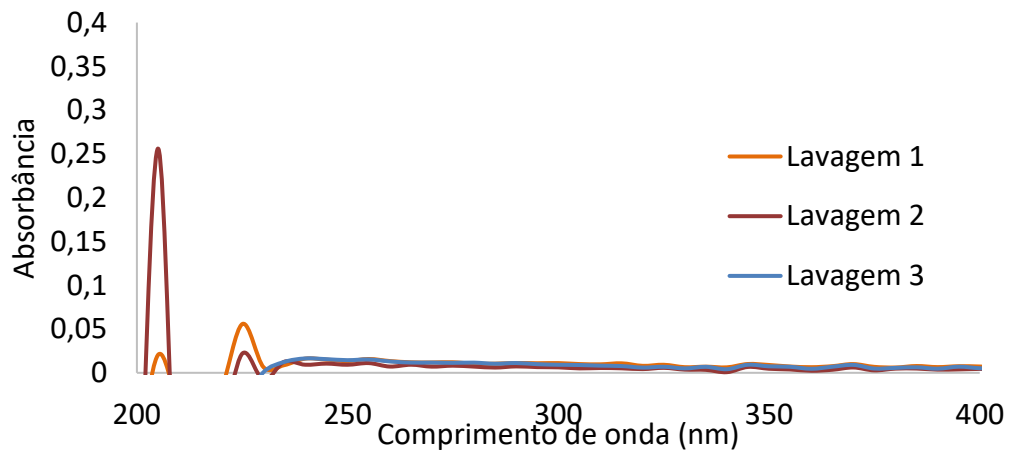
O primeiro solvente analisado foi uma mistura de diclorometano e hexano 1:1, e os resultados obtidos para as três lavagens, em tempos de 5, 10 e 15 min, encontram-se nas Figuras 16, 17 e 18 respectivamente.



**Figura 16** – Espectros de absorção das lavagens realizadas com solvente 1:1 diclorometano/hexano em ciclos de 5 min.



**Figura 17** – Espectros de absorção das lavagens realizadas com solvente 1:1 diclorometano/hexano em ciclos de 10 min.

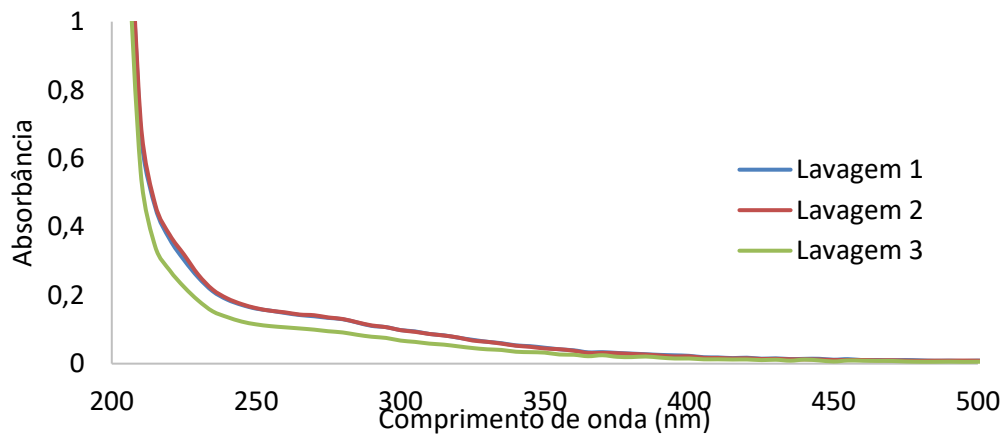


**Figura 18** – Espectros de absorção das lavagens realizadas com solvente 1:1 diclorometano/hexano em ciclos de 15 min.

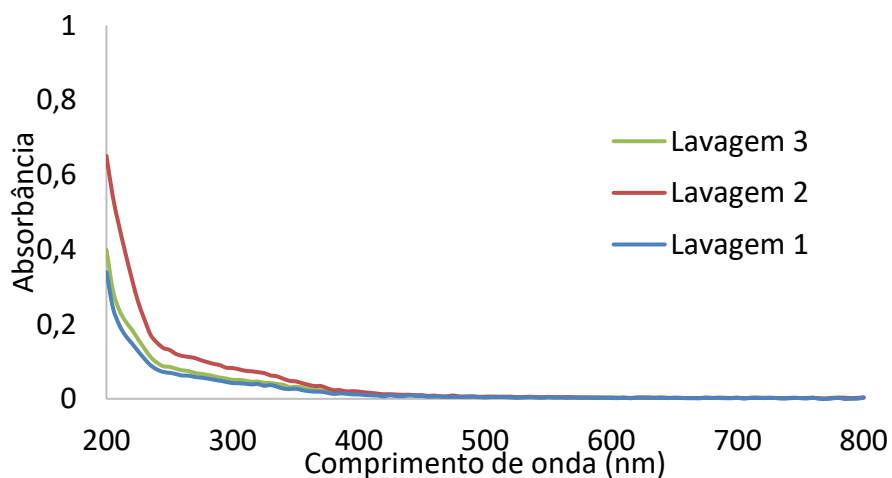
Nos ciclos de 15 min foi possível observar que os espectros apresentaram menor interferência na região de análise do naftaleno após terceira lavagem, sendo os ciclos de 15 min mais adequados para a lavagem do material. Os ciclos de 10 min apresentaram bandas em 230 e 265 nm, regiões que interfeririam na análise de naftaleno, que possui comprimentos de onda máximos quando em diclorometano em 230 e 275 nm. Mesmo que pequena a interferência, quando analisados os espectros das soluções de lavagem em ciclos de 15 min, é possível perceber pequenas bandas na região de 230 nm. O biochar é um material bastante heterogêneo, que possui

diversos grupos em sua região periférica, que nesse caso podem estar se deslocando para o solvente em questão e gerando sinais em comprimentos de onda de 200 a 400 nm.

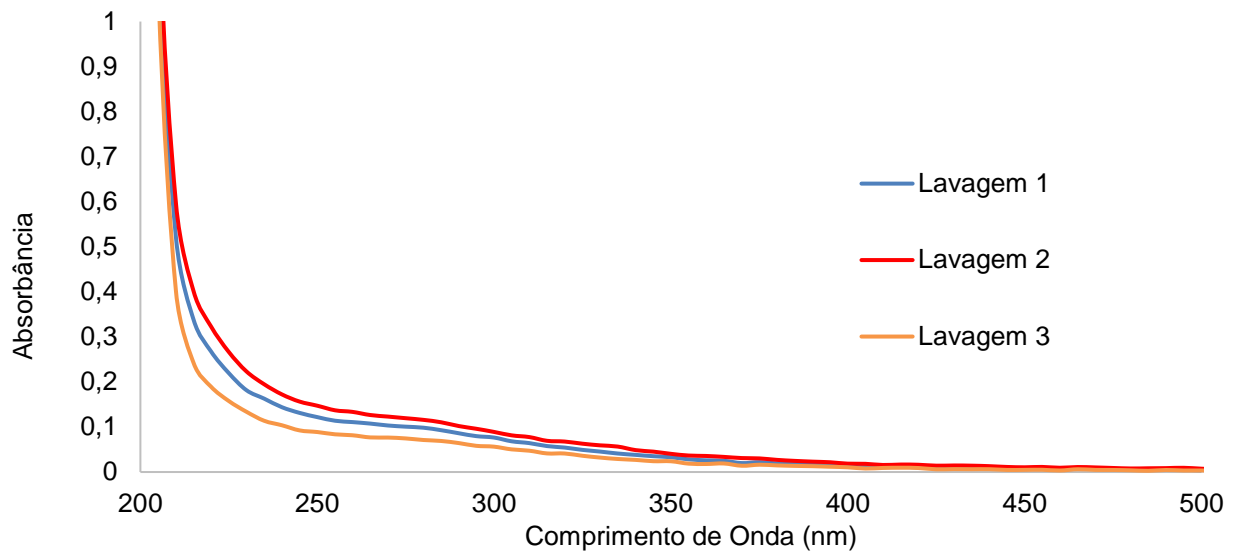
Foi também testada a lavagem do biochar com solução tampão fosfato pH 7, cujos espectros estão representados nas Figuras 19, 20 e 21 para os ciclos de 5, 10 e 15. O mesmo biochar utilizado para as análises de ciclos de 15 min foi novamente analisado para novos 15 min, buscando observar se uma maior quantidade de ciclos iria proporcionar menos interferência no método de determinação de naftaleno. Esses espectros são observados na Figura 22.



**Figura 19** – Espectros de absorção das lavagens (1, 2 e 3) realizadas com tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando-se de ciclos de 5 min.

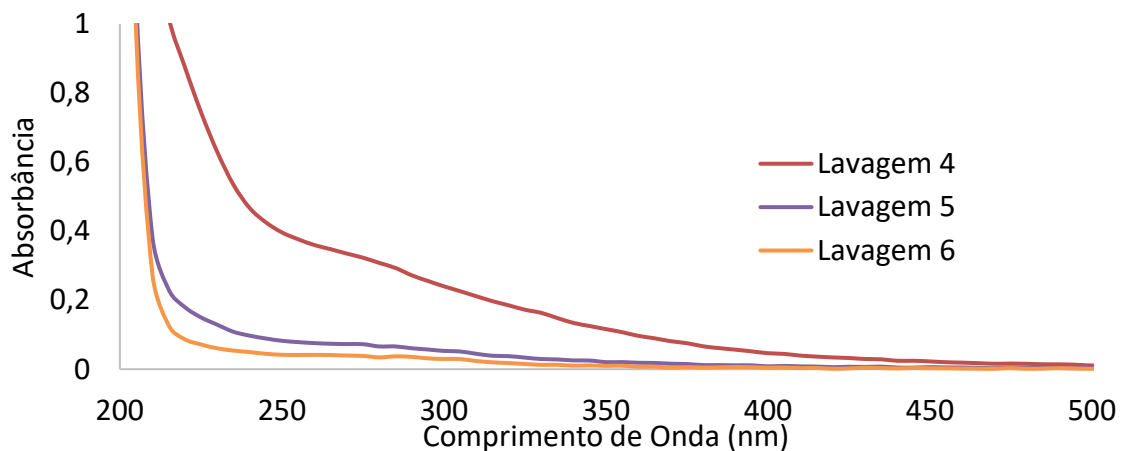


**Figura 20** – Espectros de absorção das lavagens (1, 2 e 3) realizadas com Tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando-se de ciclos de 10 min.



**Figura 21** – Espectros de absorção das lavagens (1, 2 e 3) realizadas com Tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando-se de ciclos de 15 min.

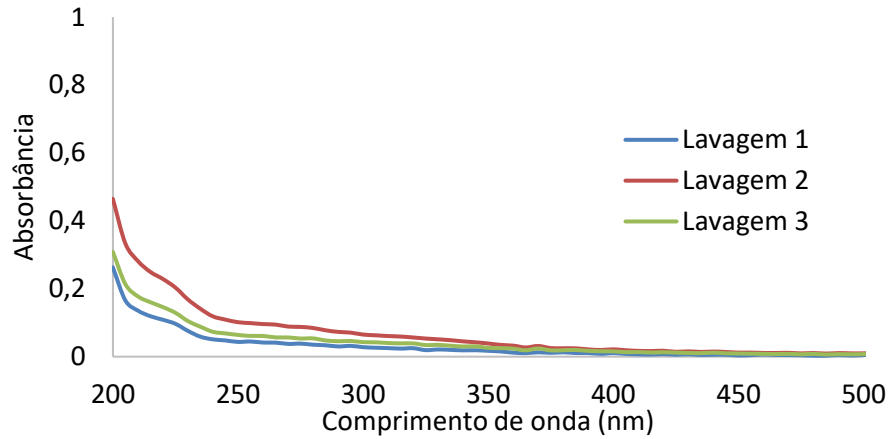
**Z**



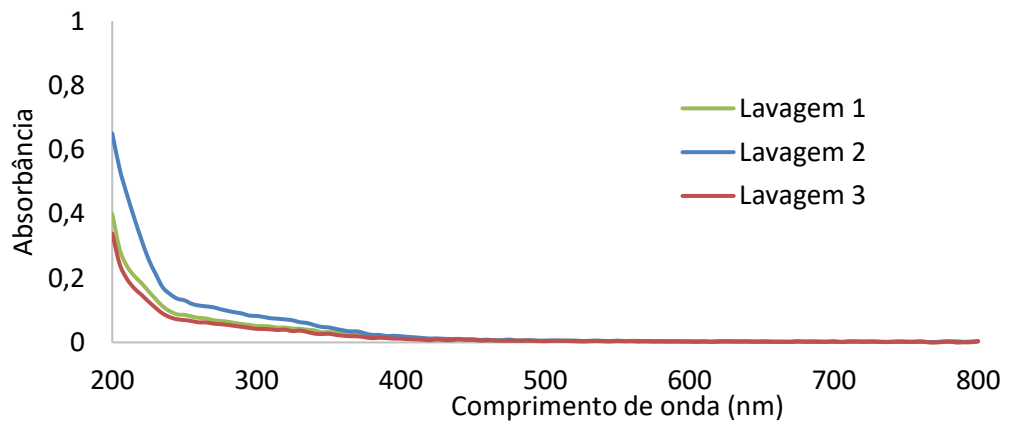
**Figura 22**– Espectros de absorção das lavagens (4, 5 e 6) realizadas com Tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando-se de ciclos de 15 min.

Apesar da última lavagem apresentar sinal muito próximo ao solvente, descartou-se o uso do biochar para análise de naftaleno, já que as lavagens com ambos os solventes poderiam apresentar interferência no método de determinação do analito. As lavagens realizadas com tampão mostraram que após a secagem em estufa, possivelmente ocorre alguma degradação do material ou interação do mesmo com a atmosfera, que gera sinal quando realizada a lavagem na região de 200 a 400 nm.

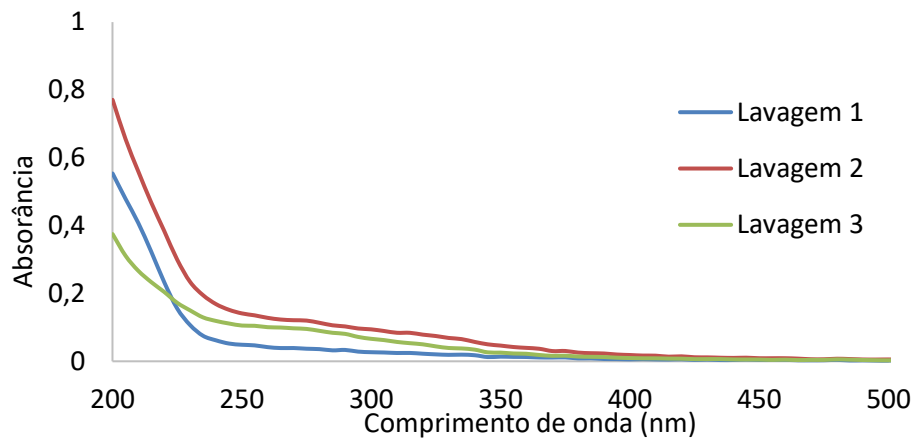
As lavagens realizadas com água, em ciclos de 5, 10 e 15 min, estão apresentadas nas Figuras 23, 24 e 25, respectivamente.



**Figura 23** – Espectros de absorção das lavagens realizadas com água, utilizando ciclos de 5 min.



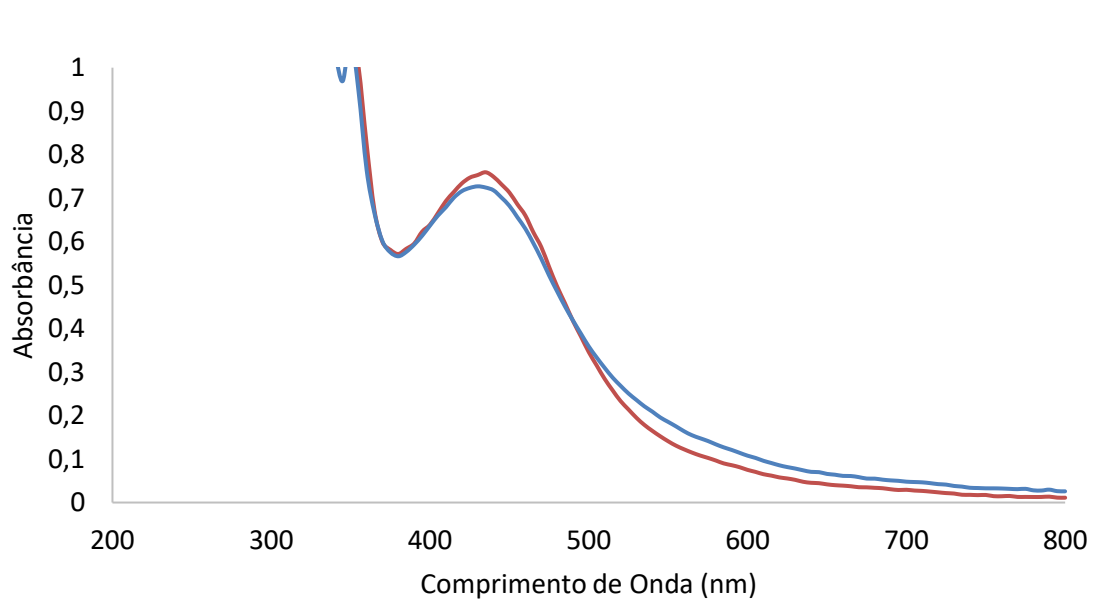
**Figura 24** – Espectros de absorção das lavagens realizadas com água, utilizando ciclos de 10 min.



**Figura 25** – Espectros de absorção das lavagens realizadas com água, utilizando ciclos de 15 min.

As lavagens utilizando-se de água resultaram em espectros similares aos encontrados para solução tampão, descartando-se a utilização deste solvente para futuras análises de naftaleno.

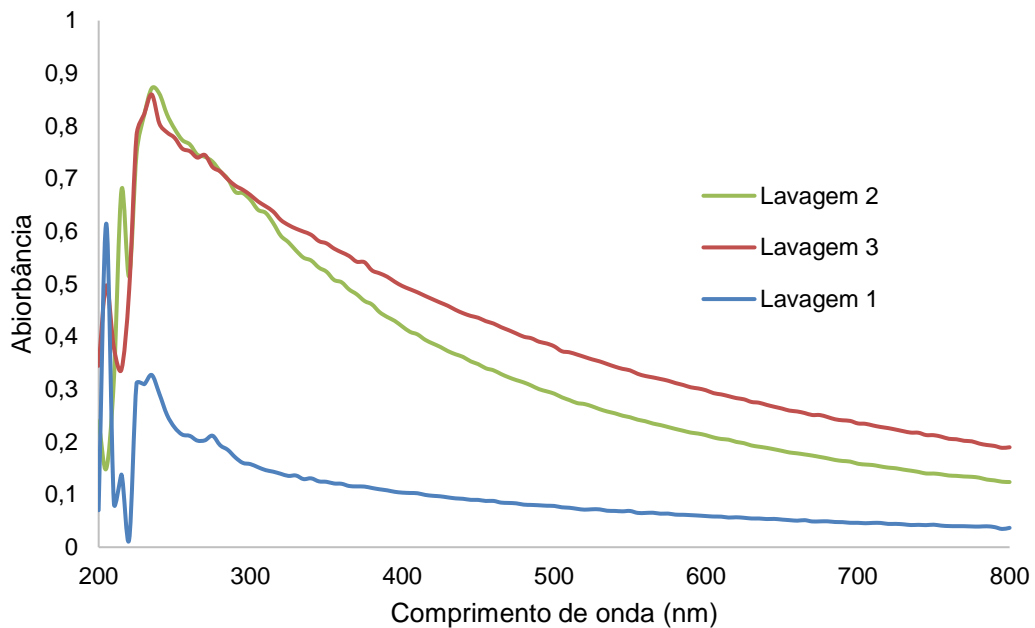
Para as lavagens realizadas em tampão, reagiu-se o sobrenadante com ácido cromotrópico, a fim verificar uma possível contaminação no biochar. Na Figura 26 é possível observar que o sobrenadante e o branco não apresentaram sinal em 580 nm, apresentando espectros bastante semelhantes, permitindo assim o uso do tampão para determinações de formaldeído.



**Figura 26** – Comparação dos espectros de absorbância de lavagem do biochar com posterior aplicação do método de análise no sobrenadante (azul), com o mesmo método aplicado na solução tampão utilizada para a lavagem - tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (laranja).

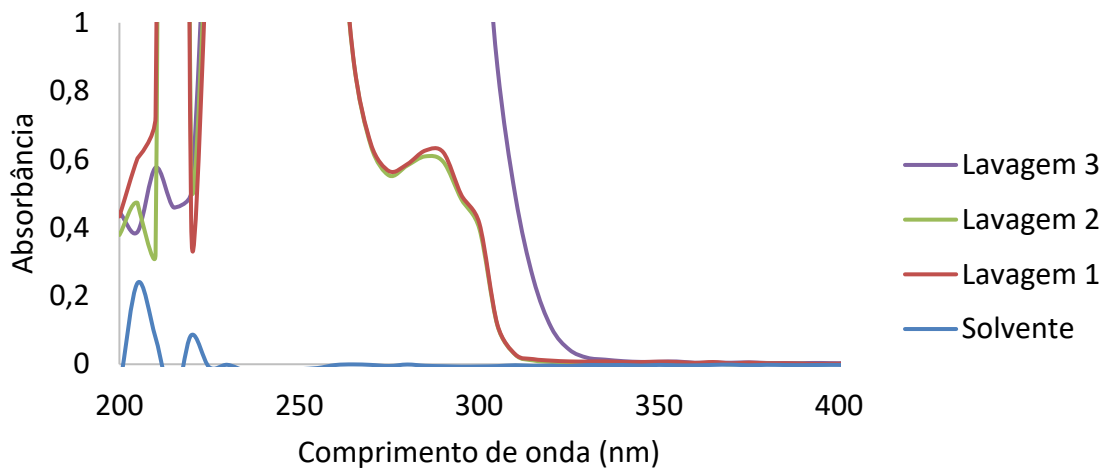
## 6.4 Descontaminação da Argila Modificada

A Figura 27 ilustra os resultados da lavagem da argila utilizando como solvente uma mistura 1:1 hexano/diclorometano, em ciclos de 10 min na centrífuga.



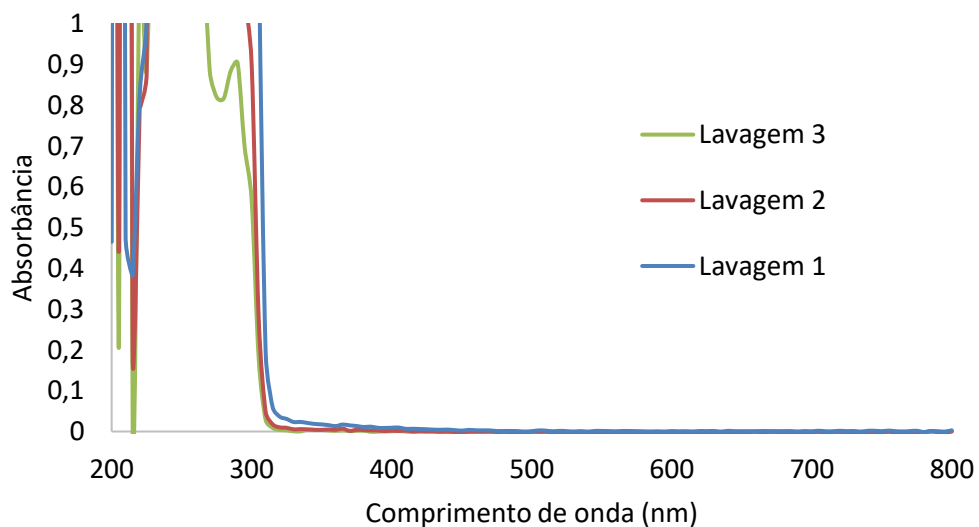
**Figura 27** – Espectros de absorção do processo de lavagem da argila, realizada em ciclos de 10 min na centrífuga em 0,1 g de Argila em 5 mL do solvente 1:1 hexano/diclorometano.

Como a solução sobrenadante apresentou coloração turva, houve um espalhamento no espectro de absorção das lavagens, sendo necessária a filtração da solução sobrenadante anteriormente a análise. Os registros dos espectros da lavagem da argila em ciclos de 10 min na centrífuga, com posterior filtração, encontram-se na Figura 28.



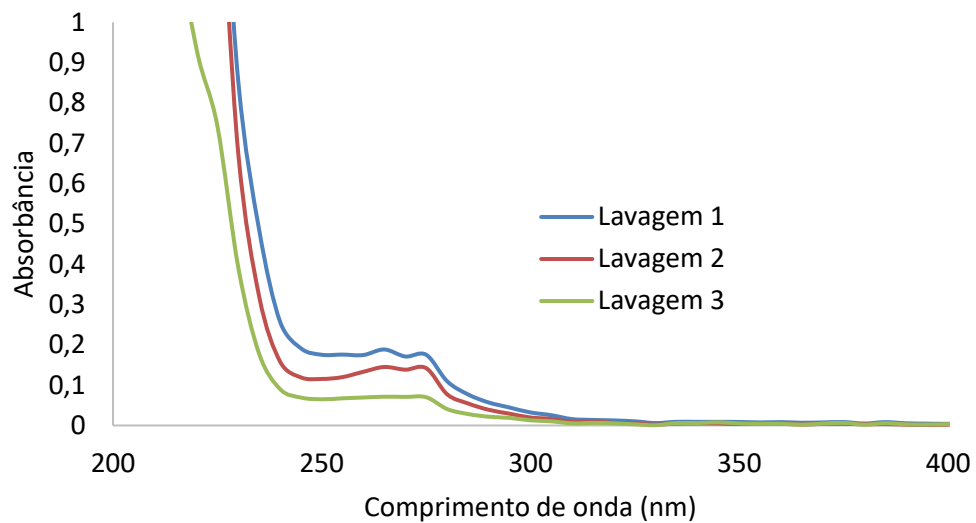
**Figura 28** – Espectros de absorção do processo de lavagem da argila, realizada em ciclos de 10 min na centrífuga com solvente 1:1 hexano/diclorometano, após filtração.

Para determinação de naftaleno, por conta do analito possuir bandas de absorção na região de 200 a 300 nm, a lavagem do material não poderá ter sinais entre essas faixas de comprimento de onda, para que não haja interferência no método. Na Figura 28 é possível observar que depois de 3 lavagens com a mistura 1:1 de hexano/diclorometano, apareceu um sinal intenso nessa faixa de comprimento de onda, o que descarta a possibilidade de utilização deste solvente para futura dessorção de naftaleno da argila modificada. Foram então testados os solventes diclorometano e hexano separadamente, podendo observar seus espectros de absorção, depois de ciclos de 10 min, nas Figuras 29 e 30 respectivamente.



**Figura 29**– Espectros de absorção do processo de lavagem da argila, realizada em ciclos de 10 min na centrífuga em 0,1 g de argila em 5 mL do diclorometano, após filtração.



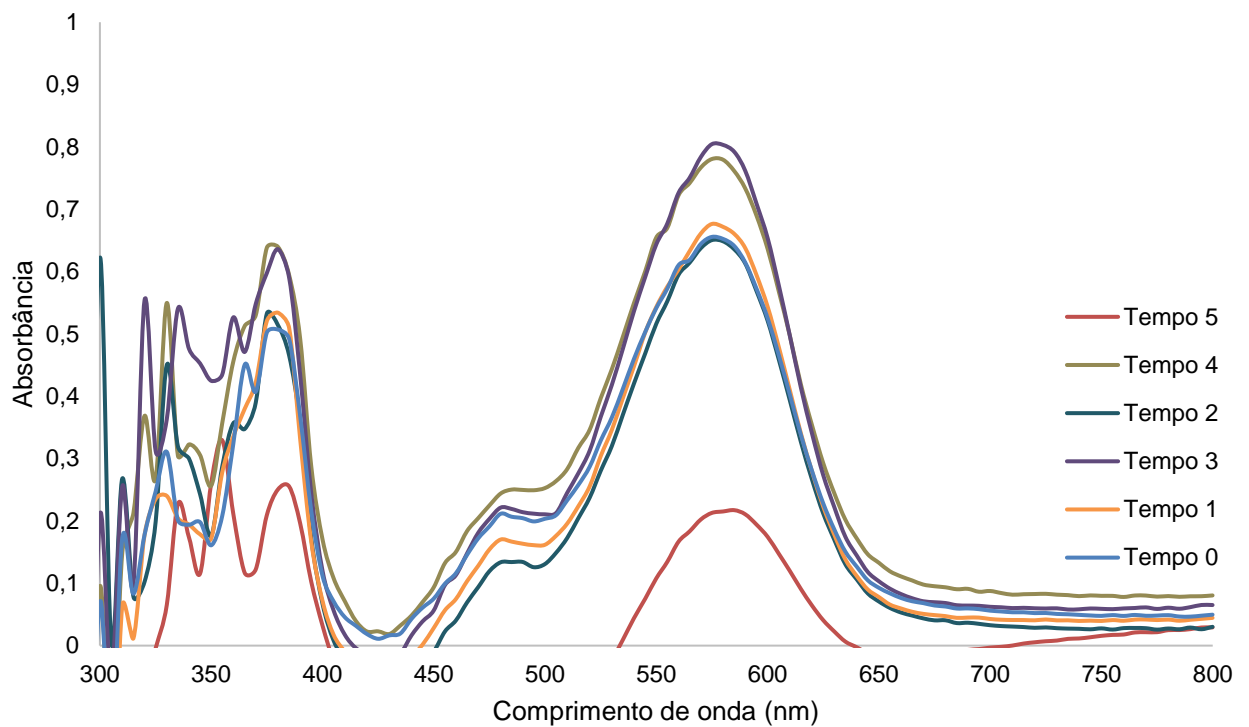


**Figura 30** – Espectros de absorção do processo de lavagem da argila, realizada em ciclos de 10 min na centrífuga em 0,1 g de argila em 5 mL do hexano, após filtração.

Para os solventes testados, não foi encontrado nenhum solvente ou mistura de solventes que possibilitariam a utilização da argila como amostrador de naftaleno. Não foi testada a possibilidade de amostragem de formaldeído com a argila, pois a mesma é hidrofóbica e não interage com a água, e o método para a determinação de formaldeído é realizado em água e o padrão de formaldeído disponível é 37% em água, ou seja, a mesma não teria afinidade com a solução preparada.

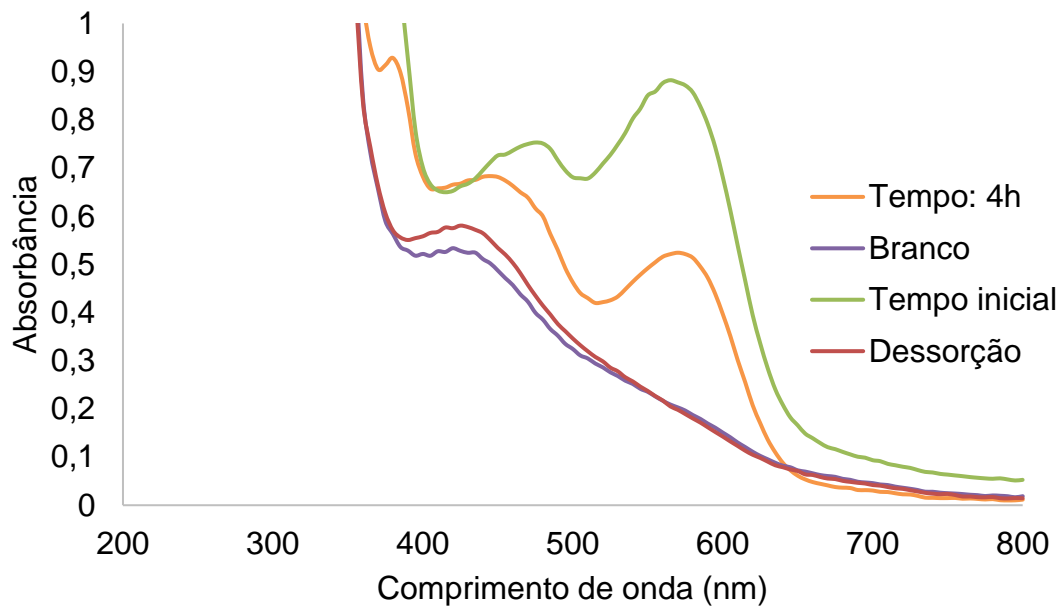
### 6.5 Adsorção do Formaldeído no Biochar

Primeiramente foi observado a cada 1h o espectro de absorção da solução de formaldeído  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , buscando verificar a ocorrência de adsorção do analito no biochar. Foi observado que depois de 5 horas o sinal em 580 nm apresentou significativa diminuição, o que indicaria a adsorção de formaldeído no biochar, espectro esse observado na Figura 31.



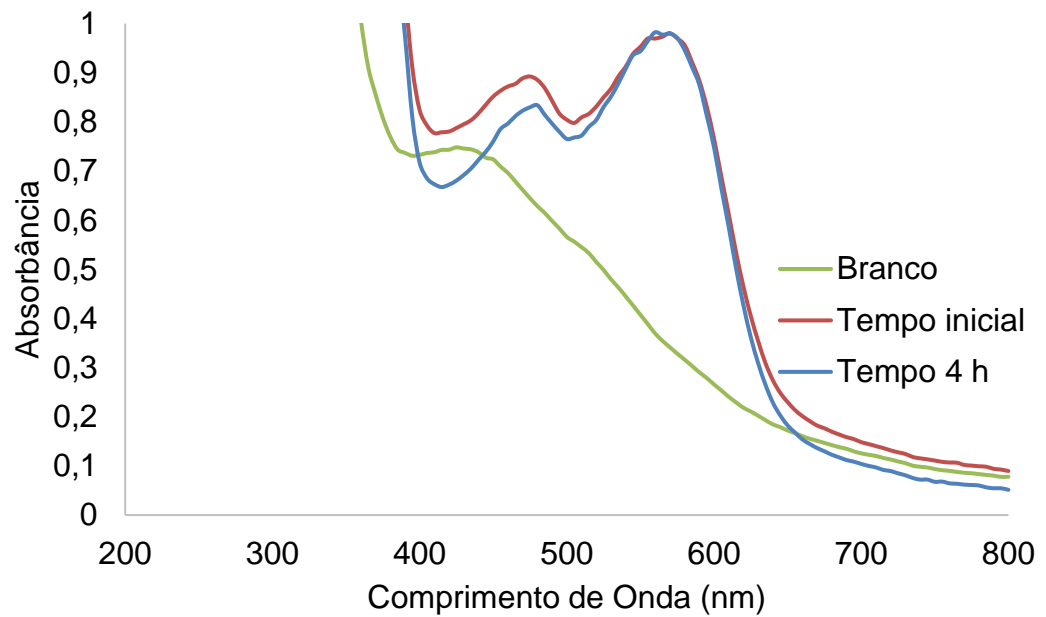
**Figura 31** – Espectros de absorção do processo de adsorção de formaldeído em biochar com agitação manual de 10 em 10 min e coleta de amostra a cada 1 hora.

Não foi possível observar uma diminuição proporcional do sinal em 580 nm com o tempo, indicando possível contaminação ou algum erro experimental. Foi então realizada uma nova adsorção, partindo de uma concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  novamente, porém agora em mesa agitadora, retirando apenas uma alíquota depois de 4 horas de experimento, com posterior lavagem do material com solução tampão para observar a dessorção do formaldeído no material. É possível então observar uma queda no sinal do formaldeído depois da quarta hora, na Figura 32, o que indicaria a adsorção, porém quando realizada a lavagem, a solução sobrenadante não apresentou sinal em 580 nm, tendo espectro bem semelhante com o branco, indicando três possibilidades: possível polimerização do formaldeído, formaldeído reage com o material, solvente utilizado não promove a dessorção do analito.

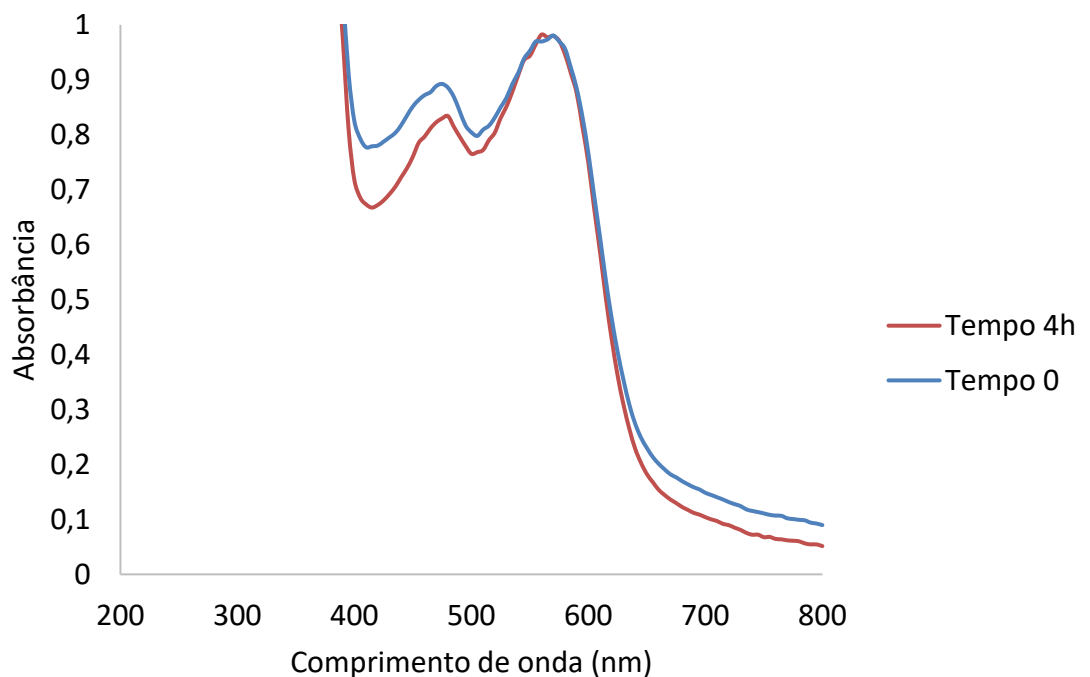


**Figura 32** – Espectros de absorção do processo de adsorção realizado com agitação em mesa agitadora em 135 rpm, com tempo final de 4h e concentração inicial de formaldeído de 5 mg L<sup>-1</sup> e primeira lavagem realizada após a contaminação (dessorção).

O formaldeído apresenta alta possibilidade de polimerização, por isso foi avaliada a possível polimerização do formaldeído com um processo de adsorção sem agitação, e com a agitação de uma solução de formaldeído sem a presença do biochar. Os registros de espectro de ambos os experimentos podem ser observados nas Figuras 33 e 34 respectivamente.



**Figura 33** – Espectros de absorção do processo de adsorção realizado sem agitação, com tempo final de 4h e concentração inicial de formaldeído de 5 mg L<sup>-1</sup>



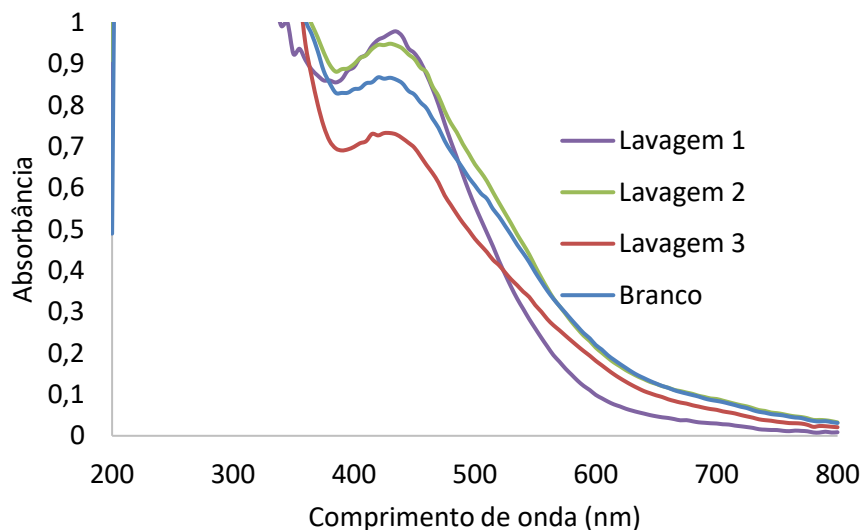
**Figura 34** – Espectros de absorção de solução de formaldeído 5 mg L<sup>-1</sup> antes e depois de agitação por 4 h em mesa agitadora.

Foi possível observar que sem agitação o processo de adsorção não foi detectado, o que poderia indicar uma possível polimerização do formaldeído pelo processo de agitação. Porém, quando a solução de formaldeído 5 mg L<sup>-1</sup> foi agitada

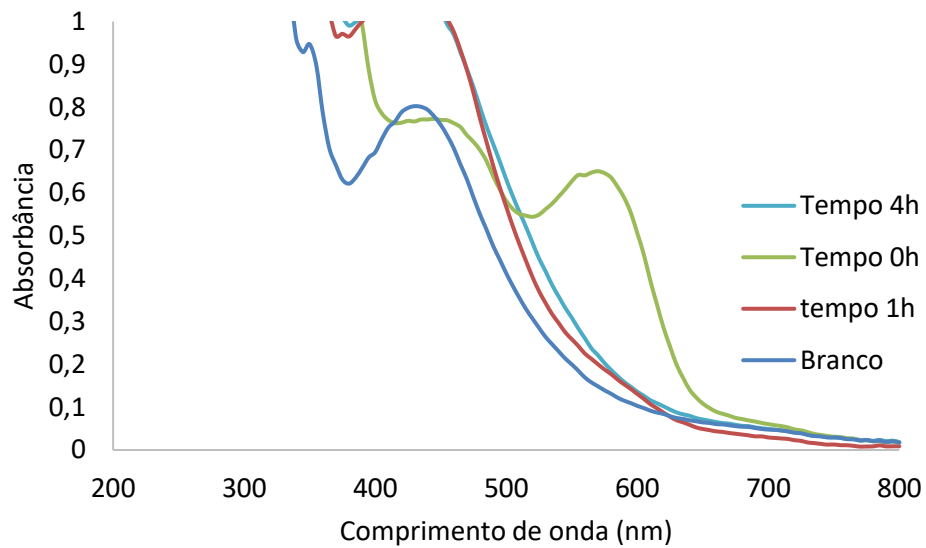
na ausência do biochar, não foi observado nenhuma diminuição do sinal em 580 nm, conforme Figura 34, concluindo-se que a diminuição do sinal em 580 nm, presente nas Figuras 31 e 32, não ocorreu por polimerização, e sim por adsorção ou reação com o material adsorvente.

## 6.6 Ativação do Biochar e Adsorção do Formaldeído

Imediatamente após o contato com a solução de ácido nítrico para a ativação do biochar, a mesma adquire coloração escura e  $\text{NO}_2$  passa a ser formado. Após o processo de ativação, a lavagem do biochar ativado com água foi realizada até a água de lavagem apresentar pH 6,15, o valor de pH mais próximo de neutralidade possível depois da utilização de 988 mL de água. Os espectros da lavagem do biochar ativado com tampão em ciclos de 15 min encontram-se na Figura 35, onde observa-se que não há a presença de bandas na região de 580 nm. Na Figura 36 observam-se os espectros de absorção de uma solução de formaldeído sob agitação com biochar ativado, em tempos diferentes. É possível observar que em comparação ao espectro de absorção do biochar sem ativação, que a solução absorveu todo o formaldeído presente, indicando um possível aumento da capacidade adsorvente do material.

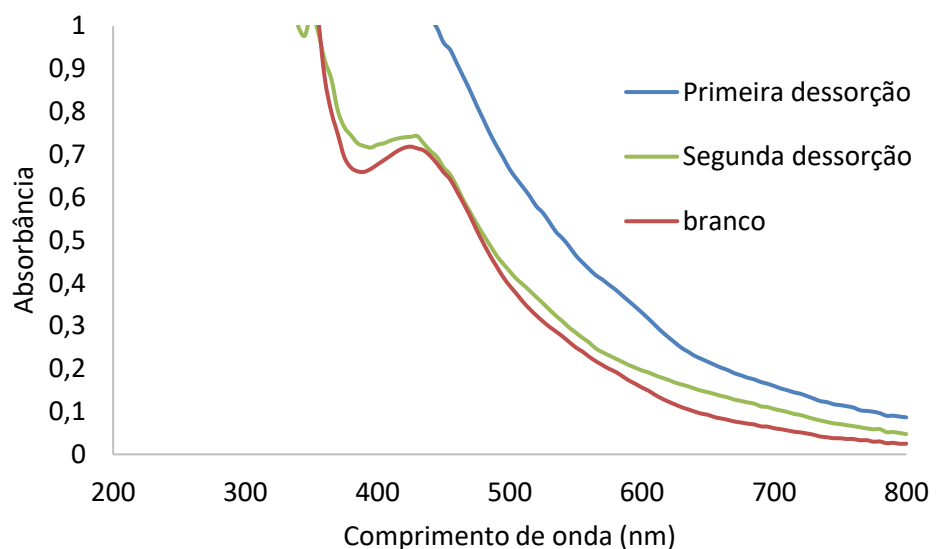


**Figura 35** – Espectros de absorção do processo de lavagem do biochar ativado com solução tampão pH 7 em ciclos de 15 min em mesa agitadora.



**Figura 36** – Espectros de absorção do processo de adsorção de formaldeído com agitação e coleta de amostra depois de 1 hora e 4 horas.

Para a dessorção do analito foram realizadas duas lavagens em ciclos de 15 min com solução tampão. Observa-se que não há bandas em comprimento de onda 580 nm, o que indica que o formaldeído não foi dessorvido do material, conforme espectros de absorção mostrados na Figura 37.



**Figura 37** – Espectros de absorção do processo de dessorção de formaldeído com agitação em ciclos de 15 min.

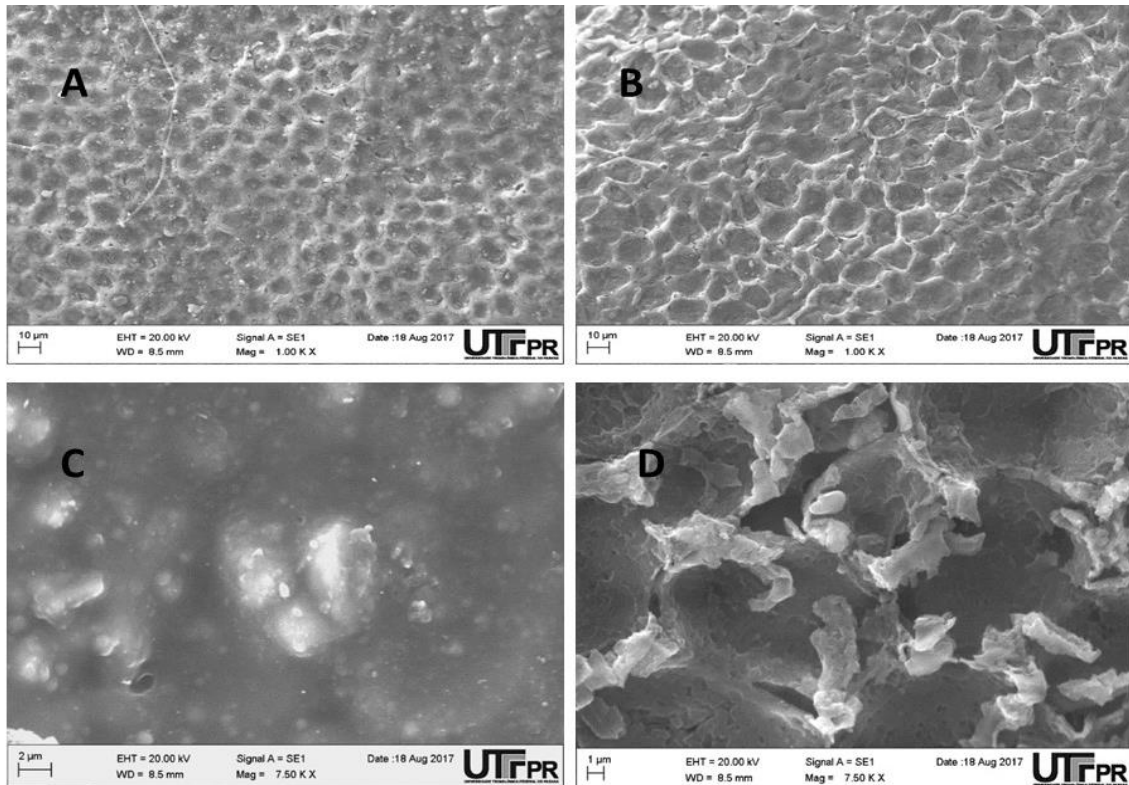
Apesar da ativação do biochar ter se mostrado eficiente na adsorção de formaldeído, no processo de dessorção não houve melhora aparente. Para o processo

de amostragem é necessária que essa dessorção seja total, possível então de quantificar o composto de interesse. Nesse sentido, outros estudos deverão ser posteriormente realizados, modificando os solventes, a fim de otimizar essa etapa do procedimento.

## **6.7 Caracterização dos adsorventes**

### **6.7.1 MEV e EDS**

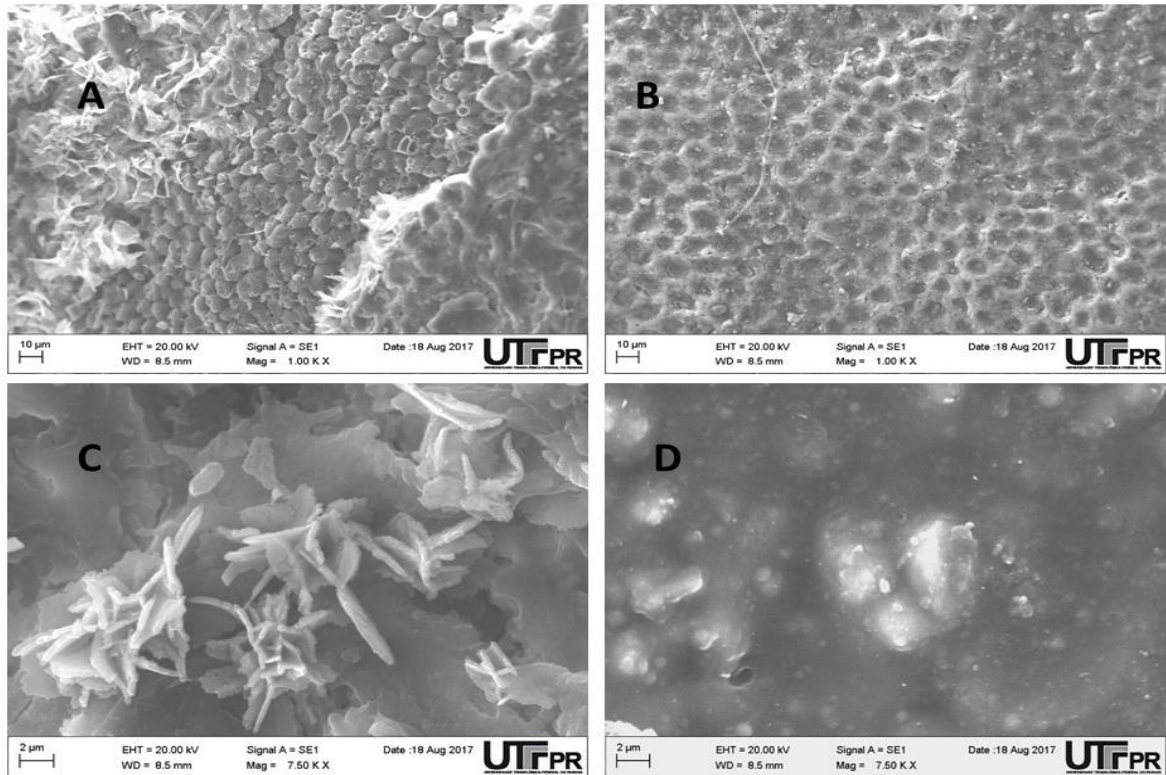
Nas Figuras 38-a e 38-b estão ilustradas as micrografias de varredura, com ampliação de 1000x para o biochar e o biochar ativado, respectivamente. É possível observar visível aumento dos poros do biochar ativado, quando comparado ao biochar comum, evidenciando que o processo de ativação utilizado foi bem-sucedido. Já nas Figura 38-c e 38-d são observadas as imagens 7500x para o biochar e o biochar ativado, respectivamente. Nesse aumento é possível observar que o material é irregular e possui partículas de diferentes tamanhos e morfologia, para ambos os materiais, sendo possível observar melhor na imagem do biochar ativado.



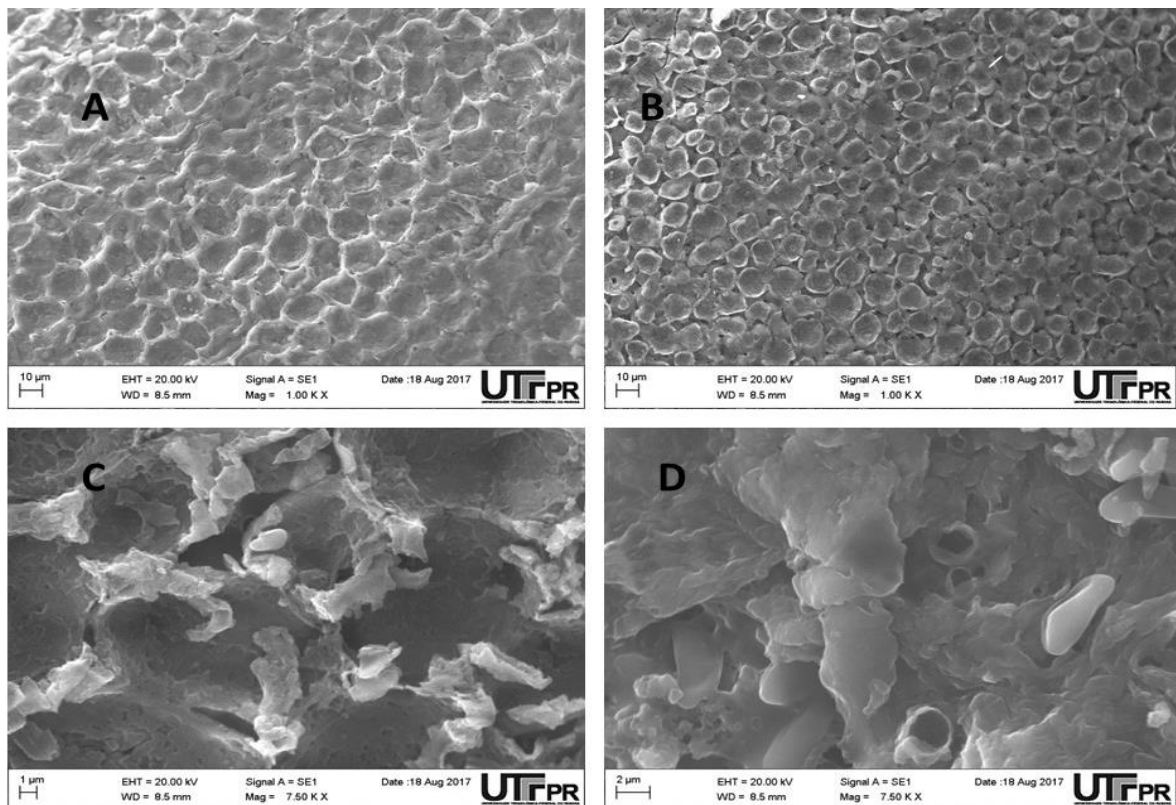
**Figura 38** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 1000x para o biochar (A) e o biochar ativado (B) e ampliação de 7500x para o biochar (C) e o biochar ativado (D).

Na Figura 39 é possível comparar as diferenças morfológicas entre o biochar e o biochar contaminado com formaldeído. O mesmo para a Figura 40, que compara o biochar ativado e o biochar ativado contaminado. No biochar contaminado é possível observar uma maior heterogeneidade de partículas, apresentando estruturas de morfologias diferentes e tamanhos diferentes, quando comparado ao biochar sem contaminação. Já no caso do biochar ativado, quando contaminado o mesmo apresentou visivelmente poros menores.





**Figura 39** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 1000x para o biochar contaminado (A) e o biochar (B) e ampliação de 7500x para o biochar contaminado (C) e o biochar (D).



**Figura 40** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 1000x para o biochar ativado (A) e o biochar ativado contaminado (B) e ampliação de 7500x para o biochar ativado (C) e o biochar ativado contaminado (D).

As composições mássicas do biochar, biochar ativado, biochar ativado contaminado, e biochar contaminado estão presentes na Tabela 2.

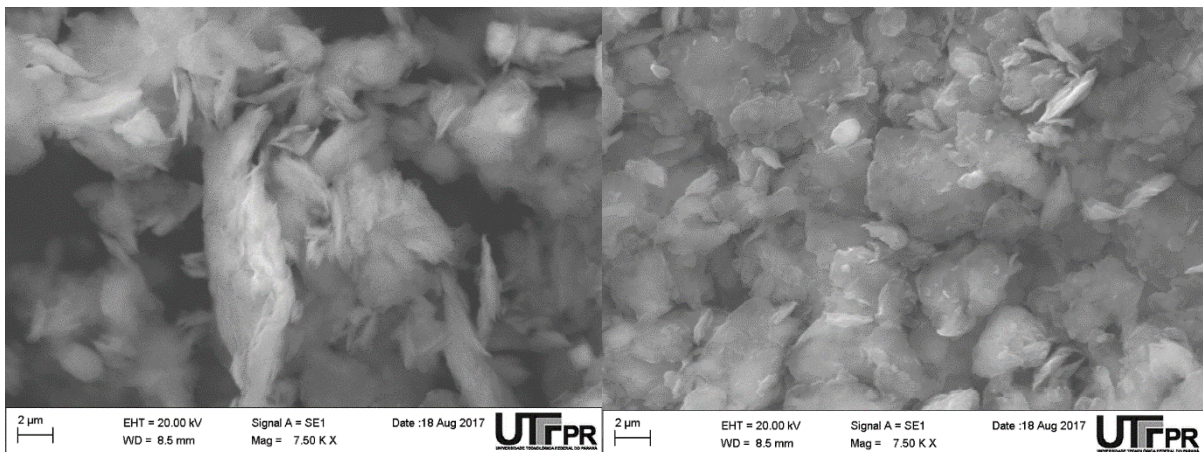
**Tabela 2** Composição mássica de cada elemento na análise de EDS para o biochar, biochar ativado, biochar contaminado e biochar ativado contaminado, sendo os pontos 1 selecionados no aumento de 7500x e os pontos 2 selecionados em aumento de 1000x.

Composto	Pontos	B (%)	BA (%)	BC (%)	BAC (%)
C	1	40,99	55,19	61,73	44,74
	2	32,03	46,15	32,38	48,39
	MÉDIA	36,51	50,67	47,05	46,56
N	1	ND	8,85	ND	10,74
	2	ND	11,40	ND	-
	MÉDIA	ND	9,92	ND	5,37
O	1	28,99	31,73	33,31	35,04
	2	41,34	36,13	35,29	31,08
	MÉDIA	35,16	33,93	34,30	33,06
Cl	1	0,61	0,16	ND	ND
	2	0,43	ND	ND	ND
	MÉDIA	0,52	0,08	ND	ND
K	1	3,16	17,13	3,20	4,73
	2	0,95	5,38	10,00	19,93
	MÉDIA	2,05	11,25	6,60	12,33
Al	1	0,79	ND	0,18	1,11
	2	0,27	0,28	0,21	0,27
	MÉDIA	0,53	0,14	0,19	0,69
Si	1	2,55	ND	0,24	2,86
	2	0,51	0,52	ND	ND
	MÉDIA	1,53	0,26	0,12	1,43
S	1	0,70	ND	0,51	0,23
	2	0,72	0,16	0,70	0,33
	MÉDIA	0,71	0,08	0,61	0,28
Mg	1	2,45	ND	ND	0,23
	2	3,93	ND	2,45	ND
	MÉDIA	3,19	ND	1,22	0,11
P	1	2,80	ND	0,31	ND
	2	1,37	ND	2,80	ND
	MÉDIA	2,08	ND	1,55	ND
Fe	1	0,60	ND	ND	0,34
	2	-	ND	ND	ND
	MÉDIA	0,30	ND	ND	0,17
Ca	1	16,35	ND	0,51	ND
	2	18,44	ND	10,65	ND
	MÉDIA	17,39	ND	5,582	ND

O biochar ativado apresenta uma menor quantidade de elementos presentes em comparação ao biochar anterior a ativação. Como a ativação foi realizada com ácido nítrico, possivelmente são formados nitratos solúveis, a partir de uma lixiviação ácida, no processo de ativação de compostos como magnésio, cálcio, ferro, alumínio

e entre outros que estavam presentes no biochar in natura e agora são ausentes do biochar ativado. Não foram encontradas diferenças significativas entre os materiais adsorventes e os mesmos contaminados quanto a sua composição, já que os valores de porcentagem variam bastante de acordo com o ponto escolhido para análise, sendo essa uma análise de caráter mais qualitativo. A composição encontrada para o biochar é condizente com aquela normalmente relatada na literatura, usando como matéria-prima biomassa vegetal. <sup>8</sup>

As imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura da argila e da argila contaminada com naftaleno encontram-se na Figura 41. A composição delas geradas por EDS se encontra na Tabela 3.



**Figura 41** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 7500x para a argila (esquerda) e argila contaminada (direita).

As imagens de microscopia mostram a estrutura morfológica da bentonita sendo constituída de partículas não uniformes e de composição heterogênea, como mostra a composição mássica da argila gerada por EDS. Em sua composição encontra-se majoritariamente oxigênio e silício, possuindo também sódio, magnésio, alumínio, cloro, cálcio e ferro. A argila contaminada apresenta composição mais agrupada, provavelmente ocasionada a partir da adsorção e inchamento ocasionado pelo contato com o material orgânico.

**Tabela 3** Composição mássica de cada elemento na análise de EDS para a argila, e argila contaminada.

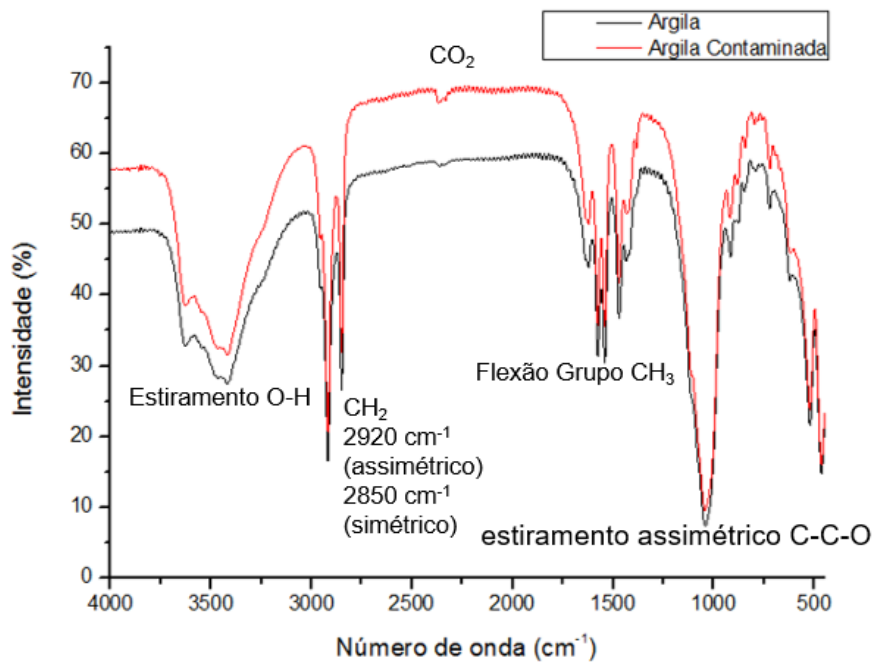
Composto	Pontos	A (%)	AC (%)
O	1	54,28	47,20
	2	55,51	-
	MÉDIA	54,89	47,20
Na	1	2,69	2,95
	2	1,99	-
	MÉDIA	2,34	2,95
Mg	1	1,81	1,81
	2	1,70	-
	MÉDIA	1,75	1,81
Al	1	8,33	9,02
	2	7,96	-
	MÉDIA	8,15	9,02
Si	1	23,19	25,36
	2	21,74	-
	MÉDIA	22,46	25,36
Cl	1	1,99	3,82
	2	1,52	-
	MÉDIA	1,75	3,82
Ca	1	5,34	6,68
	2	7,32	-
	MÉDIA	6,33	6,68
Fe	1	2,38	3,16
	2	2,26	-
	MÉDIA	2,32	3,16

As imagens de microscopia mostram a estrutura morfológica da bentonita sendo constituída de partículas não uniformes e de composição heterogênea, como mostra a composição mássica da argila gerada por EDS. Em sua composição encontra-se majoritariamente oxigênio e silício, possuindo também sódio, magnésio, alumínio, cloro, cálcio e ferro. A argila contaminada apresenta composição mais agrupada, provavelmente ocasionada a partir da adsorção e inchamento ocasionado pelo contato com o material orgânico.

### 6.8.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho para a argila e argila contaminada com naftaleno encontram-se na Figura 42. Não foi observada nenhuma diferença significativa entre os espectros para atribuir alguma mudança nas funções

orgânicas da estrutura da argila a partir da contaminação. Os espectros revelaram vibrações de estiramento estrutural hidroxílico em região próxima a  $3630\text{ cm}^{-1}$ . Já as bandas presentes em  $2920\text{ cm}^{-1}$  (assimétrico) e  $2850\text{ cm}^{-1}$  (simétrico) são correspondentes aos modos vibracionais do grupo  $\text{CH}_2$ . Em  $1470\text{ cm}^{-1}$  vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$ . A banda em  $2349\text{ cm}^{-1}$  não é gerada pelo material e sim pelo  $\text{CO}_2$  presente no ar. <sup>42</sup>



**Figura 42** – Espectros FTIR para as amostras de argila e argila contaminada

No caso do biochar, em consequência da ausência de formaldeído no processo de dessorção, foi analisada a possibilidade de reação com o material adsorvente e o formaldeído, ao invés do processo de adsorção. Porém, nos espectros de biochar, biochar ativado, biochar ativado contaminado e biochar contaminado não foram observadas nenhuma alteração funcional a partir dos espectros no infravermelho presentes nas Figuras 43, 44 e 45 que comparam a estrutura do biochar e do biochar ativado (Figura 43), biochar e biochar contaminado (Figura 44), e biochar ativado e biochar ativado contaminado (Figura 45).

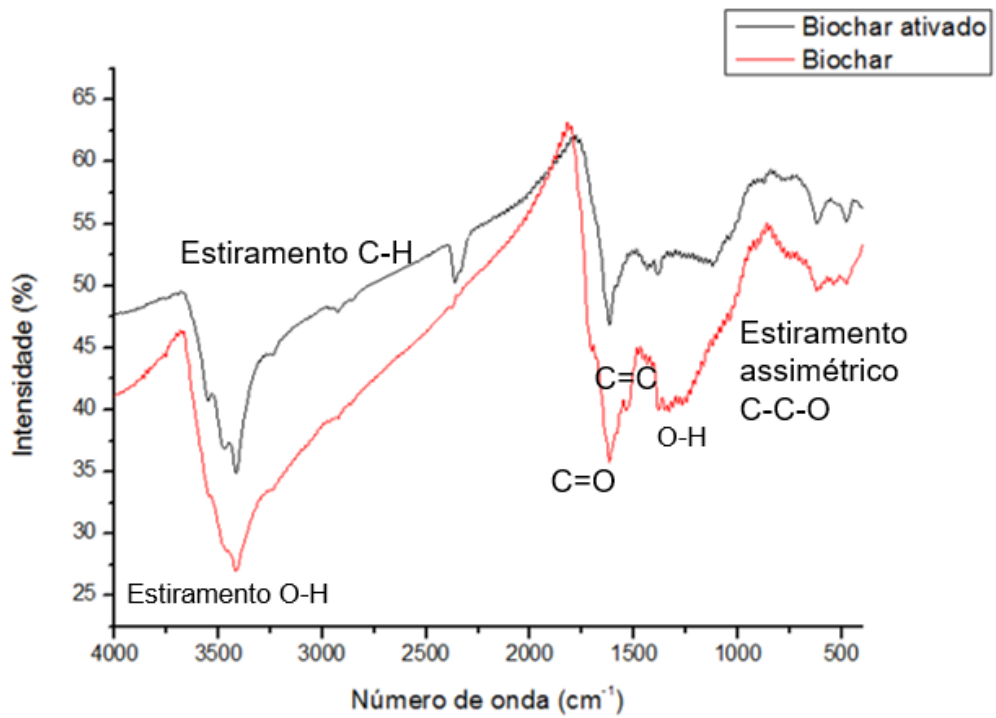


Figura 43– Espectros FTIR para as amostras de biochar e biochar ativado.

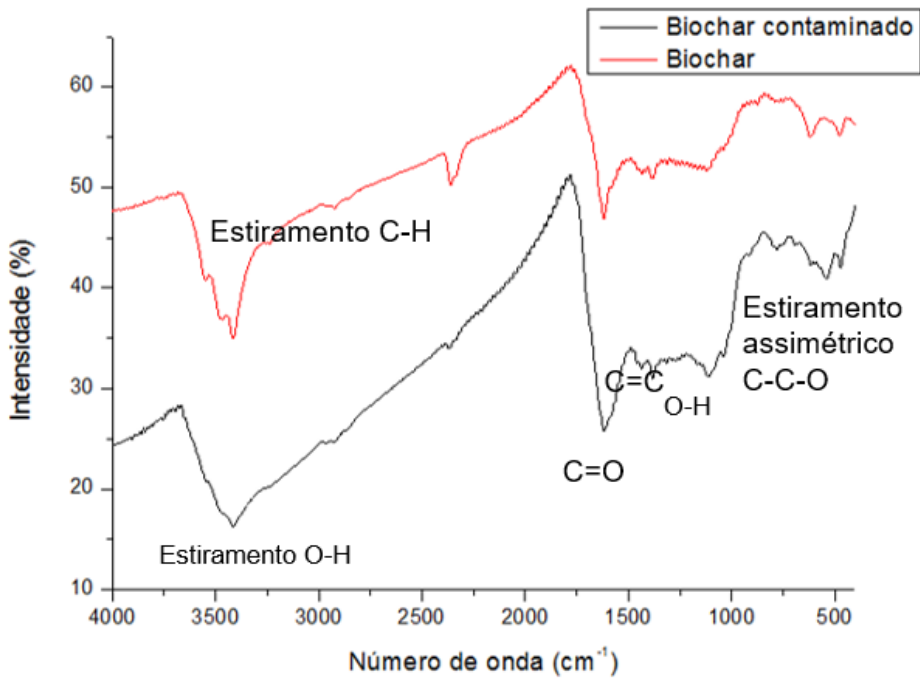
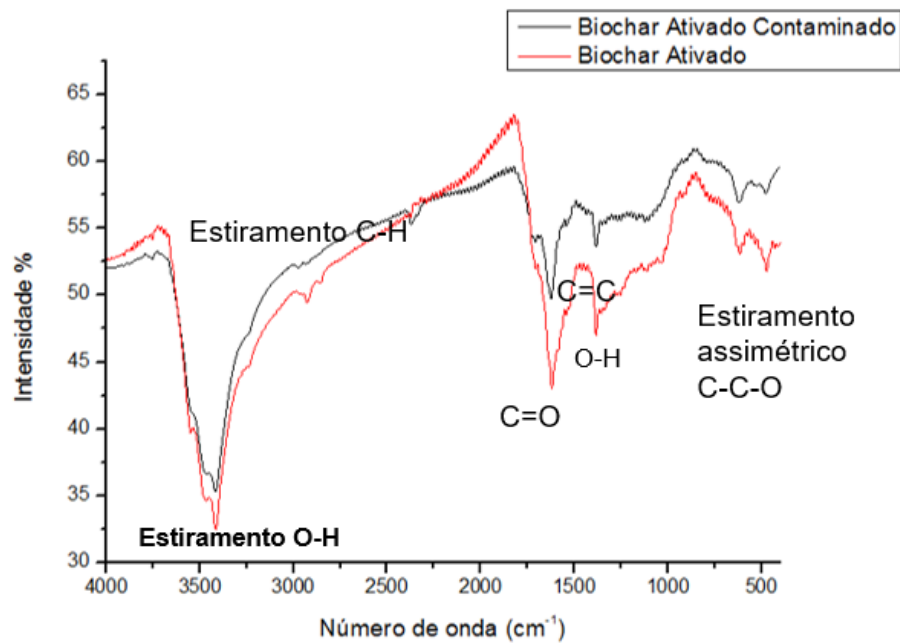


Figura 44– Espectros FTIR para as amostras de biochar contaminado e biochar.



**Figura 45** – Espectros FTIR para as amostras de biochar ativado contaminado e biochar ativado.

Em  $3400\text{ cm}^{-1}$  é possível observar uma banda referente ao estiramento da ligação OH. Já as pequenas bandas em  $2800\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento C-H, também presentes em  $880\text{ cm}^{-1}$ . Entre  $1800$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  existem bandas de C=O (grupos carboxílicos ou carbonílicos) ou bandas referentes a estiramento C=C observado em anéis aromáticos. Banda presente também em  $1440\text{ cm}^{-1}$  referente a estiramento C=C. Entre  $1400$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  bandas referentes a grupos hidroxilas e entre  $1000$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  referente a estiramento assimétrico C-C-O.<sup>8</sup> Não foi observada nenhuma alteração das funções orgânicas ocasionada pela contaminação do material, o que possivelmente apontaria a necessidade de utilização de outro solvente no processo de dessorção do biochar, já que a força do solvente utilizado não foi o suficiente para a dessorção do formaldeído no biochar.

## 7 CONCLUSÃO

Apesar dos métodos de determinação para o naftaleno e o formaldeído apresentarem resultados positivos, é necessária a utilização de solventes adequados, de modo a não gerar interferência quando em contato com o material, e apresentar a capacidade de dessorção dos analitos para futura quantificação. No caso do Biochar, a solução tampão fosfato pH 7,0 e a água se mostraram aplicáveis na análise de formaldeído, não apresentando bandas de absorção na região de 580 nm no processo de lavagem e após adição de reagentes. Após o processo de adsorção, comprovado pela diminuição da banda em 580 nm depois de agitação do biochar na presença de formaldeído, o processo de dessorção do composto do material a partir desses solventes não se mostrou eficiente. Para análise de naftaleno, foi descartada a utilização de biochar pois todos os solventes analisados apresentaram sinal em bandas próximas a do naftaleno, em 230 e 275,5 nm.

A ativação do biochar utilizando Ácido Nítrico se mostrou bem-sucedida, quando comparada a sua adsorção com a do biochar sem ativação. Sua imagem gerada por microscopia eletrônica de varredura apresentou poros maiores, o que evidencia seu maior poder adsorptivo. A análise dos espectros de FTIR não gerou nenhuma conclusão sobre a mudanças nas funções orgânicas, quando comparado o biochar com o biochar ativado, o biochar com biochar contaminado e o biochar ativado com o biochar ativado contaminado. Porém, a análise EDS evidenciou a presença de nitrogênio em biochar ativado após o contato com o ácido nítrico, e a estrutura heterogênea desses materiais.

Não foi encontrado para a argila um procedimento de lavagem que não apresentasse possíveis interferentes ao processo de análise, quando considerado o naftaleno. A utilização de formaldeído para a argila foi descartada pela mesma possuir características organofílicas. A caracterização do material não apresentou nenhuma diferença estrutural quando comparada com a argila contaminada com naftaleno.



## 8 TRABALHOS FUTUROS

- Testar diferentes solventes para a dessorção dos analitos
- Avaliar a utilização de um método diferente para a determinação de formaldeído que seja compatível com a utilização de outros solventes
- Avaliar a argila para métodos de análise de compostos entre 300 e 800 nm
- Gerar padrões gasosos de formaldeído e naftaleno
- Testar os amostradores para coleta e determinação dos padrões gasosos

## REFERÊNCIAS

- 1 WAYNE, R. P. **Chemistry of atmospheres: an introduction**. 3<sup>rd</sup> edition. New York: Oxford, 2000.
- 2 MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. 9<sup>a</sup> edição. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- 3 COTTA, J. A. **Aplicação de vermicompostagem para a biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. USP - São Paulo, 2008.
- 4 SILVA, T. E. **Síntese e caracterização de redes metalorgânicas para adsorção do hidrocarboneto policíclico aromático naftaleno**. Itajubá, 2017.
- 5 CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5<sup>th</sup> edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- 6 COELHO, L. H. G. **Desenvolvimento de métodos para coleta e determinação de poluentes em fase gasosa da atmosfera utilizando amostragem por difusão com membranas capilares microporosas**. São Paulo, 2009.
- 7 GARLAND, C. W.; NIBLER, J. W.; SHOWMAKER, D. P. **Experiments in Physical Chemistry**. 8<sup>th</sup> edition. New York: McGraw-Hill, 2008.
- 8 REZENDE, E. I. P.; ANGELO, L.C., DOS SANTOS, S. S.; MANGRICH, A.S. **Biocarvão (biochar) e Sequestro de Carbono**. Revista Virtual de Química. 2011, v.3, p. 426-433, 2011.
- 8 KALINKE, C. **Avaliação da Potencialidade Eletroanalítica de Bipchar, Obtido em Diferentes Temperaturas, em Eletrodos Modificados para Determinação de Espécies de Interesse**. Curitiba, 2015.
- 10 MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL J. A.; CARDOSO, A. L. **Caracterização dos Produtos Líquidos e do Carvão da Pirólise de Serragem de Eucalípto**. Química nova. v. 30 (4) , p. 873-878, 2007
- 11 BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D.; T. J. A. MELO, T. J. A. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional**. Cerâmica 52, pág. 264-268, 2006.
- 12 TORRES, J. C. L. **Obtenção de emulsões asfálticas convencionais e modificadas com argilas e nanoargilas**. Natal, 2013.
- 13 AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES A. C.; GUARINO, A. W. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Química nova. vol.25, p. 1145-1154, 2002

14 LEON, A. T.; NUNES, D.G.; RUBIO, J.. **Remoção de íons de Metais Pesados com Bentonitas Modificadas**. Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental – Departamento de Engenharia de Minas - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001. VI SHMMT / XVIII ENTMME – 2001 – Rio de Janeiro/Brazil.

Disponível em: [http://www6.ufrgs.br/lm/attachments/219\\_Remocaoions5a.pdf](http://www6.ufrgs.br/lm/attachments/219_Remocaoions5a.pdf)&gt;  
Acesso em: 02. Jun. 2016.

15 SANTOS, G. L.G.; **Desenvolvimento e aplicação de método de dessorção química para determinação de BTEX em ar ambiente de postos de combustíveis utilizando cromatografia a gás**. Salvador, 2014.

16 LODGE JR., J. P. **Methods of air sampling and analysis**. 3<sup>rd</sup> edition. Michigan: Lewis, 1989. p. 274-278

17 PACIONI, T. R. **Gaseificação de Biochars de bagaço de maçã e de borra de café com CO<sub>2</sub>: estudo cinético**. Florianópolis, 2013

18 SILVEIRA, J. R.; LONGHIN, S. R. **Identificação da presença de substâncias químicas geradoras de dioxinas em resíduos laboratoriais**. Enciclopédia Biosfera. v.10, n.10, p.3723-3735, 2014

19 HERRINGTON, J. S.; HAYS, M. D. **Concerns regarding 24-h sampling for formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein using 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)-coated solid sorbents**. Atmospheric Environment, v.55, p.179-184, 2012

20 HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. 7<sup>a</sup> edição. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

21 LIN, F.; ZHU, G.; SHEN, Y.; ZHANG, Z.; DONG, B. **Study on the modified montmorillonite for adsorbing formaldehyde**. Applied Surface Science, v.356, p.150-456, 2015.

22 MANGRICH, A.; MAIA, C. M. B. F.; NOVOTNY, E. H. **Biocarvão: As terras pretas de índios e o sequestro de carbono**. Ciência Hoje, v.74, p.48-52, 2011

23 MENEZES, D. R.; COSTA, R. G.; ARAUJO, G. G. L. **Parâmetros sanguíneos, hepáticos e ruminais de ovinos alimentados com dietas com farelo de manona destoxificado**. Pesquisa Agropecuária Brasileira. v.47, n.1. Brasília, 2012

24 PACIONI, T. R. **Gaseificação de Biochars de bagaço de maçã e de borra de café com CO<sub>2</sub>: estudo cinético**. Florianópolis, 2013

25 AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. **Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review**. Chemosphere, v.99, n.1, p.19-33, 2014.

26 FERREIRA, M. J. D. **Argiominerais puro e quimicamente modificados como adsorventes para corantes catiônicos**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

27 ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D. ; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. **Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1:Comportamento mecânico.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n.1, p. 38-45, 2006.

28 DE OLIVEIRA, G. A. R.; SAMPAIO, J. A.; BALTAR, C. A. M. **Modificação superficial de uma bentonita com um sal quaternário de amônia.** XVI Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2015.

29 AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 1529, de 26 de março de 2013. **Diário Oficial da União.** Brasília, DF.

Disponível em:  
<[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0015\\_26\\_03\\_2013.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0015_26_03_2013.html)>  
Acesso em: 02. Jun. 2016.

30 CORRÊA, S. M.; SODRÉ, E. D.; ARBILLA, G.; MARQUES, M. **Principais carbonilas no ar de locais públicos no Rio de Janeiro.** Química Nova, v.31, p.248-253, 2008.

31 CARDOSO, A. A.; PITOMBO, L. R. M. **Alguns métodos para a preparação de misturas padrões de gases e vapores.** Química nova, v. 12, p. 148-154, 1989.

32 TECKENTRUP, A.; KLOCKOW, D. **Preparation of Refillable Permeation Tubes.** Analytical Chemistry. v. 50, p. 1728, 1978.

33 U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC).** Center for Environmental Research Information, Cincinnati, 1999.

34 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.** 6ª ed. São Paulo: Bookman, 2009.

35 HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa.** 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

36 MELYMUK, Lisa. **Current Challenges in Air Sampling of Semivolatile Organiz Contaminants: Sampling Artifacts and Their Influence on Data Comparability.** Environmental Science and Technology. v.48, p. 14077-14091, 2014.

37 SILVA JUNIOR, C. R.; SOLCI, M. C.; PINTO, J. P.; FREITAS, A. M. **Emissão atmosférica de formaldeído e acetaldeído proveniente da combustão do diesel/biodiesel.** 49º Congresso Brasileiro de Química. Associação Brasileira de Química. Porto Alegre, 2009

Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2009/trabalhos/5/5-183-6378.htm>;  
Acesso em: 02. Jun. 2016.

38 LIU, Y.; YANG, M.; WU, Y.; WANG, H.; CHEN, Y.; WU, W. **Reducing CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> emissions from waterlogged paddy soil with biochar.** J Soils Sediments, v.11, p.930-939, 2011.

39 U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **TO-11A.** Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Cincinnati, 1999.

40 MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura.** Universidade Federal de Santa Catarina – LABMAT.

41 TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.** Química Nova. v.24, n.6, p.808-818, 2001.