

## I-344 – ESTUDO COMPARATIVO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR COM GRANULOMETRIA ORIGINAL E REDUZIDA

**Lorena Frasson Loureiro<sup>(1)</sup>**

Tecnóloga em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

**Edumar Ramos Cabral Coelho**

Engenheira Civil pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Fernando Ferrari, 514 – Campus Universitário Goiabeiras – Vitória/ES - CEP. 29075-910 - Brasil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA)/Centro Tecnológico (CT) – UFES. Tel/fax.: +55 (27) 3335-2677 - e\_mail: lorenafrasson@yahoo.com.br

### RESUMO

Este trabalho teve como objetivo comparar a eficiência de remoção do herbicida 2,4-D em carvão ativado granular na sua granulometria original (08x30 mesh) e após ter sua granulometria reduzida ( $\leq 325$  mesh), por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando água destilada.

O motivo pelo qual inicialmente se utilizou água destilada e deionizada foi avaliar a eficiência do carvão ativado em adsorver o herbicida sem que houvesse qualquer outro interferente que pudesse competir com o 2,4-D. O pH da solução foi ajustado para valores/condições reais de operação de uma ETA da Região Metropolitana da Grande Vitória, a partir do diagrama de coagulação elaboração em trabalhos anteriores.

A pesquisa utilizou carvão ativado vegetal fornecido por fabricante brasileiro. O CAG foi utilizado na sua granulometria original (08x30 mesh), onde foi denominado de CA-1, e na granulometria menor que 325 mesh, denominado de CA-2.

A moagem do carvão ativado granular não interferiu de forma significativa na capacidade de adsorção do carvão ativado.

**PALAVRAS-CHAVE:** 2,4-D, carvão ativado, isotermas de adsorção.

### INTRODUÇÃO

A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é função da pressão (quando gases) ou da concentração (quando líquidos) e da temperatura. Quando em um processo a capacidade de adsorção varia com a pressão à temperatura constante, é possível a obtenção de curvas denominadas isotermas (CLAUDINO, 2003).

De acordo com Crittenden *et al.* (2005), as isotermas de adsorção são usadas para expor uma quantidade conhecida de adsorvato em um volume fixo de líquido a várias dosagens de adsorvente em temperatura constante. Os autores ainda definem o adsorvato como a substância que sofre adsorção e o adsorvente como o sólido que adsorve a substância.

Segundo Oxenford e Lynkins Jr. (1989) *apud* Coelho e Vazzoler (2005), as isotermas de adsorção têm uso extensivo para descrever o comportamento da adsorção e a capacidade de adsorção em vários processos de remoção de compostos orgânicos em água. As isotermas são comumente usadas para selecionar o melhor adsorvente em relação a outros, estimar a vida útil do adsorvente e testar a sua capacidade de adsorção.

Esse trabalho utilizou o carvão ativado como adsorvente e o herbicida 2,4-D como adsorvato. O uso das isotermas de adsorção nesse trabalho foi fundamental para comparar a capacidade de adsorção do herbicida 2,4-D pelo carvão ativado granular (CAG) em sua granulometria original e reduzida (moído), já que algumas normas para realização de análises de isotermas determinam que o carvão ativado deve ser moído até que 95% da amostra atinja granulometria menor ou igual a 325 mesh com a finalidade de garantir que as mesmas condições de teste sejam utilizadas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa utilizou CAG derivado da casca de coco fornecido por um fabricante brasileiro. O CAG foi utilizado com sua granulometria original (08x30 mesh) e reduzida ( $\leq 325$  mesh), sendo denominados CA-1 e CA-2, respectivamente.

### DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

#### Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Saneamento (LABSAN) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) e seguiram a norma 3860-98 (2003) da American Society of Testing and Materials (ASTM).

Antes de realizar o ensaio de adsorção foi necessário determinar o tempo de equilíbrio da mistura (carvão + 2,4-D), preparar a solução de 2,4-D e elaborar a curva de calibração.

#### Determinação do tempo de equilíbrio

De acordo com Crittenden *et al.* (2005), 7 dias é o tempo suficiente para que a mistura entre em equilíbrio. Logo, adotou-se este tempo nos ensaios de adsorção do carvão estudado.

#### Preparo da solução aquosa de 2,4-D

Foram preparadas duas soluções de 2,4-D com concentrações distintas: 200 e 100 mg/L. A solução de concentração igual a 200 mg/L foi preparada para elaborar a curva de calibração, cujo procedimento está descrito no item a seguir, e a solução de concentração igual a 100 mg/L foi preparada para a realização dos ensaios de isotermas de adsorção, descrito mais adiante.

Uma quantidade mínima de tampão fosfato pH 6,86, preparado segundo a APHA (2005), foi adicionada nas duas soluções. O volume de tampão adicionado foi exatamente o necessário para que as soluções alcançassem o pH 6,86. Para descobrir a quantidade de tampão necessária, foram adicionadas pequenas quantidades às soluções e foram medidos os pHs até que eles atingissem o valor desejado.

#### Curva de calibração

As concentrações utilizadas para a elaboração da curva de calibração foram: 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 50,0; 65,0; 85,0; 100,0; 115,0 mg/L de 2,4-D. Estas concentrações foram obtidas a partir da diluição da solução de concentração igual a 200 mg/L de 2,4-D. Em seguida, as soluções foram inseridas em cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico e lidas em espectrofotômetro UV/Visível (Ultrospec 1000/ Amersham Pharmacia Biotech) no comprimento de onda de 284 nm. Foi usada água destilada para o branco, já que a quantidade de tampão fosfato utilizado na solução de 200 mg/L foi muito pequena. Os valores de absorvância (detecção) correspondentes às diferentes concentrações foram anotados e, em seguida, a curva de calibração (detecção versus concentração (mg/L)) foi elaborada em programa estatístico.

#### Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção teve como adsorvato o herbicida 2,4-D e como adsorvente os carvões ativados CA-1 e CA-2. O método utilizado foi o bottle-point que consiste num método em batelada (SNOEYINK, 1999 *apud* COELHO; VAZZOLER, 2005).

Após o preparo da solução de 2,4-D com concentração igual a 100 mg/L e pH igual a 6,86, foi medida a absorvância desta solução no espectrofotômetro UV/Visível (Ultrospec 1000/ Amersham Pharmacia Biotech) em comprimento de onda igual a 284 nm para se determinar exatamente a concentração inicial da solução a partir da curva de calibração elaborada. Foi utilizada água destilada para medir o branco e cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. Em seguida, foram adicionadas diferentes massas do mesmo carvão ativado em oito frascos âmbar com capacidade de 250 mL, e posteriormente foram colocados 100 mL da solução em cada frasco, sendo que um dos frascos foi utilizado como controle para verificar se houve degradação do herbicida durante o período de agitação e, por isso, não recebeu carvão ativado. As massas do CA-1 e do CA-2 utilizadas

no ensaio de adsorção foram: 0,050; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250; 0,300; 0,350 g. Após receberem as diferentes massas de carvão ativado e o mesmo volume da solução de 2,4-D, os frascos foram lacrados e colocados em um shaker, com capacidade para oito frascos, a 150 RPM, em temperatura constante de  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$  e abrigados da luz por um período de 7 dias. A Figura 1 mostra o shaker utilizado nos ensaios de adsorção.



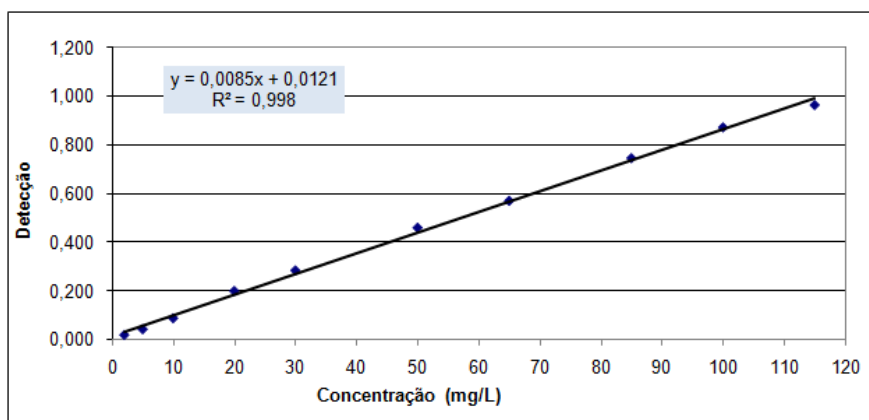
**Figura 1 - Shaker utilizado nos ensaios de adsorção**

Depois do período de agitação as amostras foram filtradas em sistema de vácuo utilizando filtro de membrana com porosidades de  $0,45\ \mu\text{m}$  e  $0,22\ \mu\text{m}$ . As amostras com concentrações residuais de 2,4-D foram analisadas logo após a filtração no espectrofotômetro UV/Visível (Ultrospec 1000/ Amersham Pharmacia Biotech) utilizando as mesmas condições já descritas para medir a absorbância da solução de concentração igual a 100 mg/L de 2,4-D. A partir dos valores obtidos de concentração inicial e concentrações finais (residuais) pode-se obter a massa adsorvida, a porcentagem de remoção do herbicida e elaborar o gráfico de isotermas de adsorção pelo modelo de Freundlich.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Curva de calibração

A curva de calibração apresentou um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,998 e coeficiente de correlação ( $r$ ) igual a 0,999. Esses parâmetros estatísticos mostraram que os resultados obtidos a partir da curva de calibração são confiáveis, pois quanto mais próximos de 1, maior será a dependência entre os valores dos eixos x e y. O Gráfico 1 apresenta a curva de calibração elaborada para o herbicida 2,4-D.



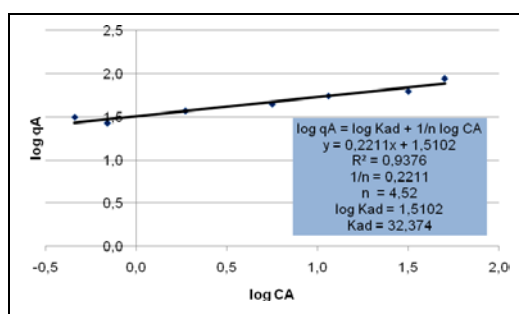
**Gráfico 1 - Curva de calibração do herbicida 2,4-D**

### Isotermas de adsorção

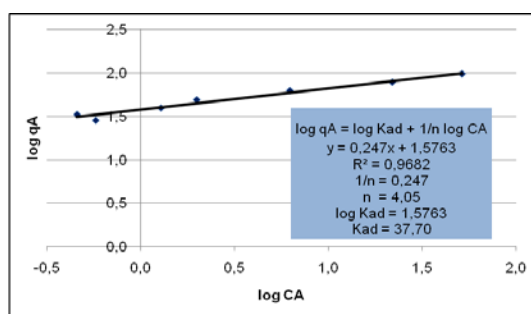
A Tabela 1 apresenta os parâmetros  $1/n$  e  $K_{ad}$  da isoterma de Freundlich, assim como os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e de correlação ( $r$ ) e o Gráfico 2 mostra a regressão linear do modelo de Freundlich nos ensaios de adsorção em CA-1 e CA-2.

Tabela 1 - Parâmetros da isoterma de Freundlich dos carvões CA-1 e CA-2

Carvão	Matéria Prima	Parâmetros da isoterma de Freundlich		Coeficiente de determinação ( $R^2$ )	Coeficiente de correlação (r)
		1/n	Kad		
CA-1	Casca de coco	0,221	32,37	0,9376	0,9683
CA-2	Casca de coco	0,247	37,70	0,9682	0,9840



(2a)



(2b)

Gráfico 2 – Regressão linear para os resultados do ensaio de adsorção em carvão ativado segundo o modelo de Freundlich - CA-1 (2a) e CA-2 (2b)

As constantes  $n$  e  $Kad$  caracterizam o processo de adsorção. A constante  $n$  está relacionada com a força de ligação entre os agentes da adsorção, ou seja, entre o CAG e o 2,4-D e a constante  $Kad$  relaciona-se com a capacidade do CAG em reter o 2,4-D (BRASIL; BRANDÃO, 2005). O expoente  $n$  dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (MEZZARI, 2002), e quanto maior o valor de  $Kad$ , maior a capacidade de adsorção da substância pelo carvão. Valores de  $Kad$  entre 0 e 24 classifica a adsorção como pequena, entre 25 e 49 como média, entre 50 a 149 como grande e maior que 150 como elevada (IBAMA, 1990 *apud* FALONE; VIEIRA, 2004).

A Tabela 1 mostra que não houve diferença significativa no processo de adsorção do 2,4-D pelo CA-1 e CA-2, pois tanto o CA-1 quanto o CA-2 obtiveram valores de  $n$  no intervalo de 0 a 10, o que caracterizou o processo de adsorção como favorável e valores de  $Kad$  entre 25 e 49, o que caracterizou a adsorção como média.

## CONCLUSÃO

A moagem do carvão ativado granular não interferiu de forma significativa na capacidade de adsorção do carvão.

Apesar do CA-2 ter sido moído e ter apresentado granulometria de carvão ativado em pó (menor ou igual a 325 mesh), ele não se comportou como tal, pois precisou da mesma massa do CA-1 para ter uma boa eficiência de remoção do adsorvato nos ensaios de isotermas. Geralmente carvões ativados em pó necessitam de massas menores que os carvões ativados granulares nos ensaios de adsorção.

A eficiência de remoção do 2,4-D no CA-1 e CA-2 foi, respectivamente, 99,52 e 99,54%, ambos em 300 mg de carvão.

## AGRADECIMENTO

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida para dedicação exclusiva à pesquisa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION: *Standart Methods Examination of Water and Wastewater*, 21<sup>th</sup> Edition, U.S.A, Washington D. C., American Water Works Association, 2005.
2. ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique – D 3860-98. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standards on activated carbon*. Philadelphia, 2000.
3. BRASIL, C.P.; BRANDÃO, C.C.S. Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Anais..., Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 2005.
4. CLAUDINO, A. *Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes*. 2003. 101 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
5. COELHO, E.R.C.; VAZZOLER, H. Capacidade de adsorção frente as isoterma de Langmuir e Freundlich para atrazina em materiais zeolíticos e carbonosos utilizados em tratamento de água na remoção de matéria orgânica natural e sintética. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Anais..., Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 2005.
6. CRITTENDEN *et al.* *Water Treatment: Principles and Design*. 2 ed. MWH, 2005.
7. MEZZARI, I. A. *Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas*. 2002. 117 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
8. FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. *Quimica Nova*, vol. 27, n. 6, 2004.