

I-071 - ESTUDO DA REMOÇÃO DOS HERBICIDAS ATRAZINA E DIURON POR ADSORÇÃO UTILIZANDO A CASCA DA TANGERINA

Ana Carolina de Lima Barizão⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Mestranda em Biotecnologia Ambiental pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Doutorando em Engenharia Química na UEM.

Charleston de Oliveira Bezerra⁽²⁾

Engenheiro Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Luís Fernando Cusioli⁽³⁾

Engenheiro Químico pelo Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Doutorando em Engenharia Química na UEM.

Raquel Gutierrez Gomes⁽⁴⁾

Engenheira de Alimentos pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP). Mestre e Doutora em Engenharia Ciência e Tecnologia de Alimentos. Professora Doutora Efetiva pela Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Rosângela Bergamasco⁽⁵⁾

Engenheira Química pela Universidade Estadual de Maringá. Mestre em Ciências de Alimentos pela Universidade Estadual de Londrina. Doutorado sanduíche em Engenharia Química - Université de Montpellier II (Scien. et Tech Du Languedoc) e pela Universidade Estadual de Campinas. Professor Adjunto da UEM.

Endereço⁽¹⁾: Av. Colombo, 5790– Maringá- PR – CEP: 87020-900 – Brasil - Telefone: (44) 3011-4745 – Email: carolina.barizao@gmail.com

RESUMO

A saúde humana vem sendo ameaçada por altas concentrações de pesticidas, metais pesados, hidrocarbonetos e hidrocarbonetos clorados, gerados pelo desenvolvimento da indústria agroquímica. Devido ao aumento considerável de relatos envolvendo pesticidas, surge a necessidade de criar-se uma forma eficiente e de baixo custo para a remoção destes do meio ambiente. No entanto, a maioria dos pesticidas requer sistemas de tratamento mais efetivos devido à sua alta estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade. Considerando o problema exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar os parâmetros experimentais como a capacidade de adsorção da casca da tangerina, após tratamento químico, seguido de térmico no processo de biossorção dos herbicidas atrazina e diuron de águas contaminadas. O tratamento químico foi realizado com ácido clorídrico 0,1M e o tratamento térmico, à 300°C. Os ensaios de adsorção foram realizados variando-se os parâmetros massa de adsorvente, pH e tempo de agitação, para então se aplicar o planejamento experimental de Plackett e Burman com ponto central e gerar gráficos de superfície de resposta. Pôde ser observado nos gráficos que a massa utilizada bem como tempo de contato e o pH da solução afetaram significativamente a capacidade de adsorção de ambos os herbicidas. Resumidamente, constatou-se que o pH 10, massa de 0,5g de biossorvente e velocidade de agitação de 180 rpm foram os melhores parâmetros experimentais para a remoção do diuron em solução aquosa. Já para a remoção da atrazina, o planejamento fatorial estatístico apontou que o pH 4, massa de 0,5 g de biossorvente e velocidade de agitação de 180 rpm apresentaram os melhores resultados.

PALAVRA- CHAVE: Biossorção, Diuron, Herbicida.

INTRODUÇÃO

A agricultura intensiva envolve uma alta demanda de herbicidas e a presença dessas substâncias no ambiente está aumentando alarmantemente em todo o mundo, no entanto, uma vez que os herbicidas são geralmente persistentes no solo e na água, sua presença supõe um potencial risco nos ecossistemas naturais (Solís et al., 2016). Assim durante as últimas décadas, o desenvolvimento da indústria agroquímica aumentou intensamente devido à agricultura intensiva generalizada. Consequentemente, a saúde humana é ameaçada por altas

concentrações de pesticidas, metais pesados, hidrocarbonetos, hidrocarbonetos clorados, etc. (Oller et al., 2006).

Muito embora o controle químico de pragas tenha incrementado a produção agrícola e reduzido o índice de doenças para homens e animais, agentes químicos podem permanecer ativos no meio ambiente por longos períodos, afetando seriamente os ecossistemas, consequentemente representam um grande risco para a saúde pública, sendo necessários o monitoramento e a vigilância desses produtos em águas, solos, alimentos e ar (Flores et al., 2004). Portanto, devido ao aumento considerável dos relatos envolvendo pesticidas, surge a necessidade de criar-se uma forma eficiente e de baixo custo para a remoção destes do meio ambiente, no entanto a maioria dos pesticidas requer sistemas de tratamento mais efetivos devido à sua alta estabilidade química e/ ou baixa biodegradabilidade (Oller et al., 2006).

Considerando o problema exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar os parâmetros experimentais como a capacidade de adsorção da casca da tangerina, após tratamento químico seguido de térmico no processo de biossorção dos herbicidas atrazina e diuron de águas contaminadas.

MATERIAL E MÉTODOS

O biossorvente utilizado neste trabalho foi produzido a partir de cascas de tangerina após modificação química com ácido clorídrico 0,1M por 4h seguido de um tratamento térmico a 300 °C por 1h. Esse processo possui função de remover a matéria orgânica e inorgânica da superfície do adsorvente, produtos extraíveis como grupos funcionais que possam vir a interferir na interação do contaminante com a superfície do biossorvente (Akhtar, et. al., 2007). Posteriormente, as amostras da casca foram analisadas em Microscopia eletrônica de varredura (MEV), no equipamento Superscan SS 550 (Shimadzu).

As soluções de atrazina e diuron foram preparadas a partir de um produto comercial de atrazina e diuron (500 SC Nortox®), 25mL de solução de atrazina e diuron, ambas com concentração de 10 mg L⁻¹, foram colocadas em contato com o adsorvente sob agitação em mesa agitadora orbital (Tecnal TE-4200) a 180 rpm. As amostras foram retiradas e filtradas em membranas de acetato de celulose de 45µm após o tempo de contato desejado. As leituras da concentração final de atrazina e diuron foram realizadas em espectrofotômetro (Hach DR 5000) à 222 e 247nm, respectivamente.

A fim de se obter melhores condições dos parâmetros que influenciam significativamente no processo de remoção da atrazina e diuron de águas contaminadas, utilizou-se neste trabalho, o planejamento experimental de Plackett e Burman com ponto central.

Com esse objetivo, foram selecionados três parâmetros utilizados na biossorção: massa de adsorvente, pH e tempo de agitação. Como variável de resposta foi utilizado o parâmetro capacidade de adsorção do diuron e atrazina em solução aquosa obtido pela Equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Sendo, C₀ a concentração inicial, C_e a concentração em equilíbrio na solução (mg L⁻¹) após o tempo predeterminado, V o volume da solução de diuron e atrazina (L) e m a massa (g) de biossorvente utilizado.

Foram realizados 8 experimentos em duplicata e três experimentos com os pontos centrais para avaliar os três fatores que poderiam influenciar na capacidade de biossorção das cascas da tangerina modificadas para a remoção dos pesticidas estudados. Para cada variável foram escolhidos 3 níveis codificados: (-1) para menor valor, (0) para o ponto central e (+1) para o maior valor conforme Tabela 1. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Tabela 1. Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental

Variáveis	Níveis		
	(-1)	(0)	(1)
Massa (g)	0,1	0,3	0,5
pH	4	7	10
Tempo de Agitação (min)	60	90	120

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) da casca da tangerina em duas magnitudes (A) magnitude de 50 x (B) magnitude de 120 x.

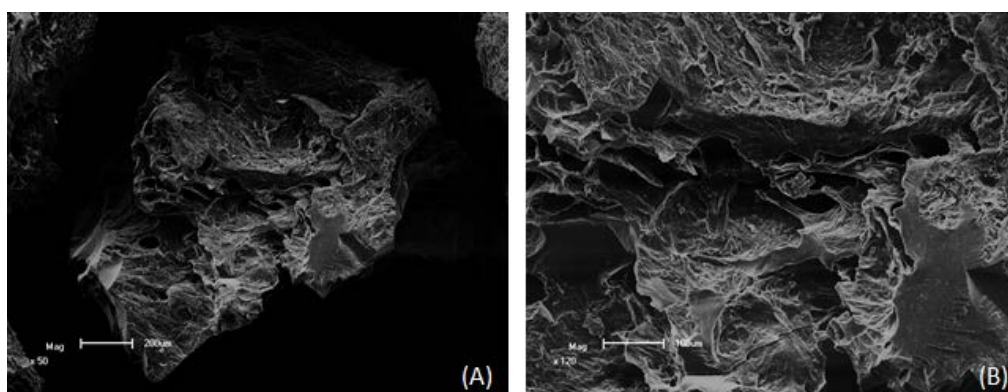


Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura das cascas de tangerina tratada.

Ao analisar a Figura 1, observou-se que os materiais apresentaram características morfológicas distribuídas com heterogeneidade e relativamente porosas que podem ser favoráveis para bioadsorção de espécies químicas metálicas ou orgânicas (Araújo et al., 2010; Reddy et al., 2011).

A partir dos dados experimentais obtidos do planejamento estatístico foi gerado um gráfico de superfície de resposta, no intuito de descrever o comportamento da capacidade de adsorção (q_e) com a variação do pH que representa o modelo estatístico do experimento realizado com velocidade de 180 rpm.

É possível observar na Figura 2 as superfícies de respostas da casca da tangerina para a bioadsorção da atrazina e na Figura 3 as superfícies de respostas da casca da tangerina para bioadsorção do diuron, que a área mais avermelhada no gráfico representa a resposta das melhores condições para o processo de bioadsorção do diuron, indicando ainda, que a massa utilizada bem como tempo de contato e o pH da solução afetou significativamente a capacidade de adsorção de ambos os herbicidas.

Nota-se que por meio de ambas superfícies de resposta que a medida que a massa do bioadsorvente aumentou, os valores para a capacidade de adsorção (q_e) diminuíram, mesmo com a concentração inicial constante do contaminante (10 mg L⁻¹).

O aumento significativo na porcentagem de remoção normalmente ocorre quando há um aumento na massa do adsorvente devido a maior disponibilidade de sítios de adsorção, entretanto não afetando positivamente a capacidade de adsorção, uma vez que eventualmente a porcentagem de remoção atinge 100%, não saturando os sítios de adsorção ainda disponíveis (Fan et al., 2017).

Isso também é atribuído ao efeito das interações entre as partículas, que leva a um aumento no comprimento do caminho de difusão e a uma diminuição da área superficial total do adsorvente (Zaghoulane-Boudiaf; Boutahala, 2011).

Analisando separadamente os processos de bioadsorção da atrazina (Figura 2) e diuron (Figura 3), nota-se que em pH 4 (Figura 2A) é possível maximizar a capacidade de adsorção com massa de aproximadamente 0,50 g de bioadsorvente.

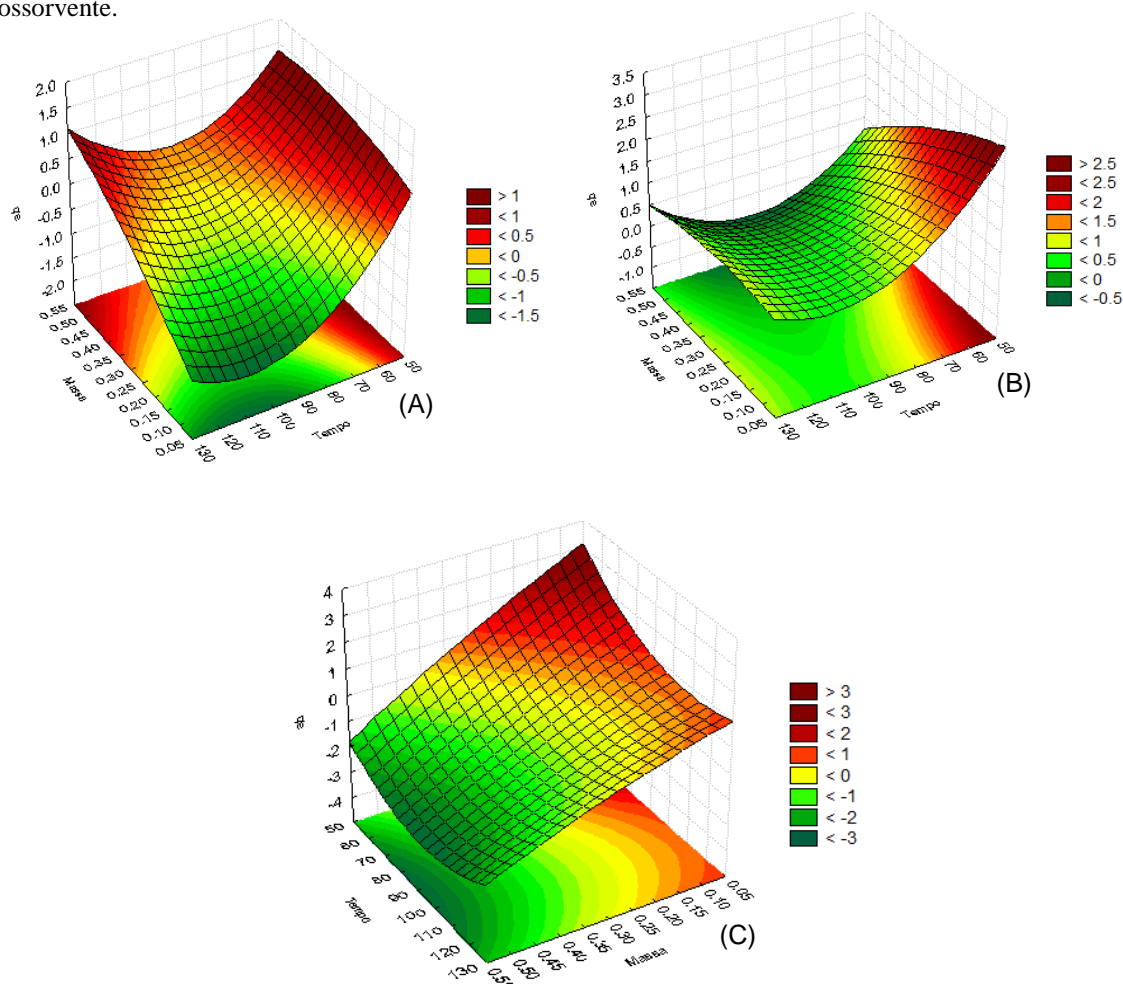


Figura 2. Superfícies de resposta do efeito da massa (g) e tempo (min) para a bioadsorção da atrazina nas cascas de tangerina tratadas pH 4 (A), pH 7 (B), pH 10 (C).

Já em pH 7 e pH 10 (Figura 2B e Figura 2C respectivamente), nota-se que a capacidade máxima de adsorção pode ser obtida com tempo de contato de apenas 50 minutos com massa de apenas 0,5g de adsorvente, porém é evidente que a melhor superfície de resposta, quando considerados os valores de q_e , é obtida em pH 10 pois é possível obter melhores adsorções.

É interessante notar que as superfícies de resposta apresentam um comportamento crescente, com exceção da Figura 2A, de modo que seja possível ainda maximizar a eficiência do processo de adsorção, com a diminuição da massa de bioadsorvente utilizada por exemplo.

Os melhores níveis de adsorção podem ser explicados pela formação de ligações de hidrogênio, entre os átomos de O, N e H da molécula dos herbicidas e grupos presentes na superfície do bioadsorvente. (Ertli; Marton; Földényi, 2004).

Maqueda et al., (2013) sugerem que as estruturas aromáticas planares e os substituintes que retiram os elétrons como Cl⁻, parecem favorecer a adsorção de pesticidas, possivelmente pela formação de um complexo dador-aceitador de elétrons entre moléculas de pesticidas e superfícies do adsorvente. Este complexo de superfície de aceitador de elétrons produz uma densidade de carga negativa no átomo de nitrogênio da molécula, que por sua

vez afeta a acidez da molécula adsorvida. Devido ao próton de amina ser mais ácido, este sofre uma desprotonação muito rápida para produzir o complexo correspondente de superfície aniônica.

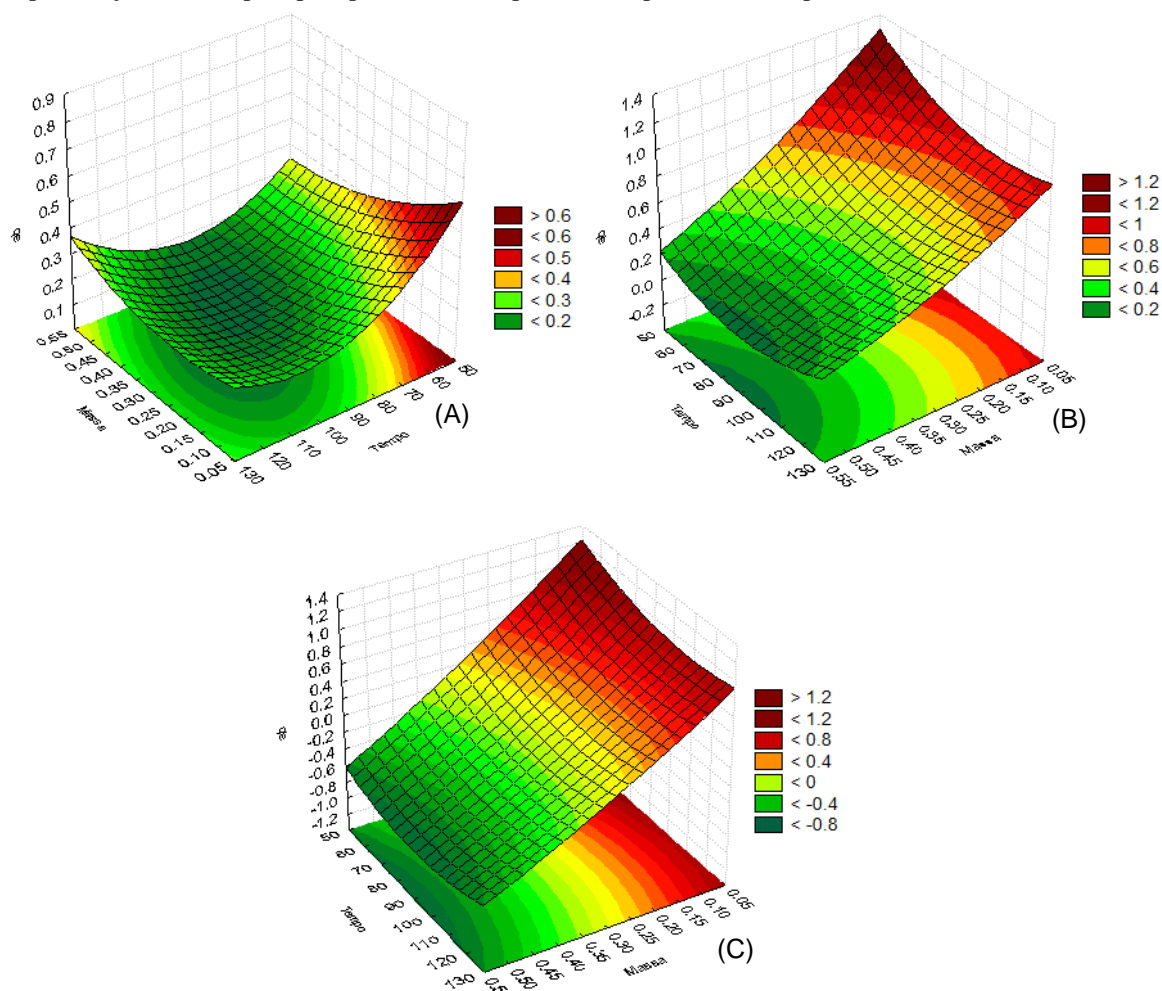


Figura 3. Superfícies de resposta do efeito da massa (g) e tempo (min) para a bioadsorção do diuron nas cascas de tangerina tratadas. pH 4 (A), pH 7 (B), pH 10 (C).

Comportamento similar é observado quando analisadas as superfícies de respostas para a bioadsorção do herbicida diuron, sendo necessário apenas 50 minutos para obtenção de maior capacidade de adsorção com massa de apenas 0,5g de adsorvente.

No estudo de sorção do herbicida diuron em 13 diferentes tipos de solos, Boivin, Cherrier e Schiavon (2005) constataram que o comportamento de sorção dessas moléculas do diuron depende do teor total de matéria orgânica presente no meio e concluíram que quanto menor o pH do solo, maior a adsorção do herbicida. Os autores atribuíram esse comportamento ao fato que em pH superiores a 5,30 a moléculas do diuron devem estar presentes em forma ionizada promovendo uma repulsão entre cargas eletro-negativas constituintes do solo e as das moléculas ionizadas do herbicida.

Mesmo comportamento também foi reportado por Liu et al., (2010) em seu estudo com 5 diferentes tipos de solos. Os autores concluíram que a disponibilidade dos locais de adsorção para as moléculas de diuron reduziu à medida que o valor do pH aumentou. Eles sugerem ainda que o favorecimento da adsorção ocorre com a protonação da superfície do adsorvente devido a diminuição do pH.

Para Cheng et al., (2014), a capacidade de sorção do diuron correspondem a interação entre grupos funcionais presentes na superfície do bioadsorvente com o contaminante, de modo que os grupos contidos em adsorvente

de origem orgânica são hidrofílicos, sendo capazes, portanto de reduzir a interação hidrofóbica e aumentar as forças de van der Waals entre diuron e a superfície. Além disso, os grupos funcionais da superfície promovem a interação π - π entre o anel aromático das moléculas do diuron e os planos basais da superfície.

Thevenot et al., (2009) relatam que a adsorção dos herbicidas está relacionada com a natureza da matéria orgânica envolvida, aumentando a afinidade entre o contaminante e o bioissorvente, este por sua vez é devido a área superficial e os grupos funcionais (anéis aromáticos, compostos hidroxílicos e grupos carboxílicos) presente no adsorvente, aumentando as interações não iônicas, como van der Waals e ligações π - π .

Fontecha-Cámara et al., (2007) em seu estudo dos parâmetros para a remoção do diuron de soluções aquosas utilizando carvão ativado, concluíram que a adsorção de moléculas orgânicas, diluídas em soluções aquosas, em materiais compostos de carbono é um processo complexo que dependem do diâmetro da molécula a ser adsorvida, bem como da área superficial e o volume de poros do adsorvente.

CONCLUSÕES

No presente estudo foi avaliado o processo de bioissorção do herbicida diuron e atrazina utilizando como bioissorvente as cascas da tangerina após um tratamento químico seguido de térmico. Constatou-se pelo planejamento fatorial estatístico que o pH 10, massa de 0,5g de bioissorvente e velocidade de agitação de 180 rpm foram os melhores parâmetros experimentais para a remoção do diuron em solução aquosa e para a remoção da atrazina de solução aquosa o planejamento fatorial estatístico que o pH 4, massa de 0,5 g de bioissorvente e velocidade de agitação de 180 rpm, apresentaram os melhores resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKHTAR, M.; HASANY, S. M.; BHANGER, M. I.; IQBAL, S. (2007), "Sorption potential of moringa oleifera pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions." *Journal Of Hazardous Materials*, v. 141, n. 3, p. 546-556.
- ARAÚJO, C. S. T., ALVES, V. N., REZENDE, H. C., ALMEIDA, I. L. S., de ASSUNCAO, R. M. N., TARLEY, C. R. T., SEGATELLI, M. G. and COELHO, N. M. M. (2010), "Characterization and use of Moringa oleifera seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents." *Water Science and Technology*, v. 62, n.9, p. 2198-2203.
- BOIVIN, A.; CHERRIER, R.; SCHIAVON, M. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere*, v. 61, n. 5, p. 668-676, 2005.
- CHENG, C. H. et al. Sorption properties for black carbon (wood char) after long term exposure in soils. *Organic Geochemistry*, v. 70, p. 53-61, 2014.
- ERTLI, T.; MARTON, A.; FÖLDÉNYI, R. Effect of pH and the role of organic matter in the adsorption of isoproturon on soils. *Chemosphere*, v. 57, n. 8, p. 771-779, 2004.
- FAN, S., WANG, Y. WANG, ZHEN, T., JIE, T., JUN, L. X. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *J. of Env. Chem. Eng.*, v. 5, n. 1, p. 601-611, 2017.
- FLORES, A. V., RIBEIRO, J. N. N., ANTONIO, A. Q., ELIANA, L. R. Organoclorados: um problema de saúde pública. *Ambiente & Sociedade*, v. 7, n. 2, p. 111-124, 2004.
- FORTECHA-CÁMARA, M. A. et al. Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. *Langmuir*, v. 23, n. 3, p. 1242-1247, 2007.
- MAQUEDA, C. et al. Adsorption of diuron on mechanically and thermally treated montmorillonite and sepiolite. *Applied Clay Science*, v. 72, p. 175-183, 2013.
- OLLER, I., GERNJAK, W., MALDONADO, M. I., PÉREZ-ESTRADA, L. A. SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. MALATO, S. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *J. of Hazardous Materials*, v. 138, n. 3, p. 507-517, 2006. 3
- REDDY, D. H. K., SESHIAH, K., REDDY, A. and LEE, S. "Optimization of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) biosorption by chemically modified Moringa oleifera leaves powder." *Carbohydrate Polymers*, v. 88, n. 3, p. 1077-1086, 2012.



12. SOLÍS, R. R., RIVAS, F. J., MARTÍNEZ-PIERNAS, A. A. Ozonation, photocatalysis and photocatalytic ozonation of diuron: Intermediates identification. Chem. Eng. Journal, v. 292, p. 72–81, 2016.
13. THEVENOT, M., DOUSSET, S., HERTKORN, N., SCHMITT-KOPPLIN, P., ANDREUX, F. Interactions of diuron with dissolved organic matter from organic amendments. Science of the Total Environment, v. 407, n. 14, p. 4297–4302, 2009.
14. ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M. Adsorption of 2,4,5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies. Chem. Eng. Journal, v. 170, n. 1, p. 120–126, 2011.