



I-211 - ADSORÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D (ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO) EM LEITO FIXO DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR (CAG)

Deivyson Roris de Freitas⁽¹⁾

Licenciado em Química pela Universidade Federal do Espírito Santo. Estudante de Bacharelado em Química pela Universidade Federal do Espírito Santo.

Marcus Andrade Covre

Biólogo pela Faculdade de Meio Ambiente e Saúde de Vitória. Especialista em Biotecnologia pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Edumar Ramos Cabral Coelho

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

Endereço⁽¹⁾: Rua Cabiúnas, 01 – Cobilândia – Vila-Velha – ES – CEP: 29111-430 – Brasil – e-mail: qui.stopa@gmail.com.

RESUMO

A adsorção em leito fixo de carvão ativado granular é uma das mais importantes alternativas para a remoção de contaminantes provenientes de atividades agrícolas, como os agrotóxicos. O objetivo deste trabalho foi determinar a curva de saturação da coluna de CAG pelo herbicida 2,4-D em meio líquido, tomando como base a concentração limite estabelecida pela portaria nº518 de 2004 do Ministério da Saúde. Para isso foi montada uma coluna de adsorção de carvão ativado granular para avaliar o comportamento do herbicida, em baixa concentração. Esta coluna possuía um diâmetro interno de 55mm, equipada com uma bomba dosadora, que permite o controle da vazão da solução contendo o herbicida. Os ensaios foram realizados em uma sala com aclimação de 25 ± 2 °C. Neste leito, foram realizados experimentos para aquisição de curvas de ruptura experimentais da adsorção de 2,4 - D de uma corrente aquosa, em um leito fixo de carvão ativado. O leito era composto por um carvão ativado granular (100 a 200 mesh). A altura do leito foi de 3 cm e a vazão de entrada foi de 3.3 ± 0.2 cm³.s⁻¹ com uma taxa de escoamento de 120 m³/m².dia, mantendo a concentração de 2,4 - D na alimentação em aproximadamente 2000 ppb. A quantificação dos resíduos de herbicida das amostras foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), e detector UV.

PALAVRAS-CHAVE: 2,4D; Carvão Ativado Granular; coluna; adsorção.

INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos são substâncias cada vez mais utilizadas no controle das pragas na agricultura que podem oferecer riscos à saúde humana e ao ambiente. O uso freqüente, e muitas vezes incorreto, oferece riscos como contaminação dos solos agrícolas, das águas superficiais e subterrâneas, dos alimentos e introdução na cadeia trófica dos seres vivos. Apresentando riscos para organismos terrestres e aquáticos, além de intoxicação humana pelo consumo de água e alimentos contaminados.

A definição do tratamento de água contaminada depende de fatores como a natureza dos poluentes, sua concentração, volume a tratar e toxicidade. Existem diferentes métodos físico-químicos e biológicos, que são usados para a remoção de agrotóxicos, seja independentemente ou em conjunto, tais como a oxidação química com ozônio, a fotodegradação, a combinação de ozônio com radiação UV, a degradação pelo reagente de Fenton, degradação biológica, a coagulação e a adsorção (VALENCIA, 2006.).

Este trabalho teve como objetivo determinar a curva de saturação da coluna de CAG pelo herbicida 2,4-D em meio líquido, tomando como base a concentração limite estabelecida pela portaria nº518 de 2004 do Ministério da Saúde.



MATERIAIS E MÉTODOS

Antes do ensaio de adsorção propriamente dito, foi necessário duas etapas prévias, a etapa de preparação dos componentes da coluna e a etapa de montagem da coluna de carvão ativado:

PRIMEIRA ETAPA: Lavagem

Nesta etapa, os componentes passaram por um processo de lavagem, para a retirada de materiais orgânicos ou outros tipos de contaminantes. Uma quantidade de areia foi lavada em água corrente até a remoção de toda sujeira possível de ser dissolvida. Em seguida a areia foi misturada a uma solução ácida (HCl 50% v/v) e deixada em repouso por uma hora, na solução. Após este período a areia foi lavada novamente em água corrente e em seguida em água destilada e foi posta na estufa a 110 °C até secar e em seguida na mufla a 300 °C para eliminar qualquer resíduo orgânico. Por fim foi guardada no dissecador até temperatura ambiente. Os seixos foram lavados em água corrente até a retirada de toda terra. Em seguida foi deixada de molho em solução de HCl 50 % por uma hora. Após serem bem lavados na água destilada, para remoção do ácido e sujeira, os seixos foram colocados para secar a temperatura ambiente e em seguida levadas a mufla a uma temperatura de 200°C para eliminar quaisquer resíduos orgânicos. Por fim foi guardada no dissecador até temperatura ambiente. O carvão foi colocado sob agitação mecânica, em água destilada, por um período de 24 horas. Durante este intervalo a água foi trocada três vezes para garantir a remoção de qualquer sujeira. Em seguida o carvão foi levado à estufa até secar, sob uma temperatura de 120 °C.

SEGUNDA ETAPA: Montagem da coluna.

Na saída do funil de separação, foi montado um sistema de controle de vazão utilizando mangueiras e um registro de PVC do tipo borboleta de ½ polegada.

A coluna foi então preenchida com água até a metade, o preenchimento da coluna foi realizado da seguinte forma: primeiramente a coluna foi preenchida com seixos até a altura de 5 cm. A areia, estando ela úmida, foi introduzida à coluna com ajuda de um cano de PVC e um funil até que a camada de areia preenchesse cerca de 3 cm de altura.

Durante todo o processo de empacotamento, a sedimentação foi auxiliada com um bastão de borracha que foi usado para pressionar a areia a fim de evitar o surgimento de bolhas e rachaduras na camada de areia e posteriormente, na de carvão. O empacotamento do carvão foi realizado da mesma forma que a da areia. Após o preenchimento de cerca 3 centímetros de C.A. uma camada de areia de 3 cm e uma camada de seixos, cerca de 2cm, foram colocadas sobre a camada de carvão. A coluna preenchida na **Figura 2**.



Figura 2. Coluna empacotada.



REALIZAÇÃO DO ENSAIO

O ensaio de adsorção de 2,4 D em regime contínuo foi realizado em uma coluna de adsorção de diâmetro interno de 70 mm e comprimento de 15 cm.

Uma solução de 2,4-D 2037,3µg/L foi preparada num volume total de 290L de água destilada e deionizada. A coluna foi alimentada com a solução de 2,4-D por meio de uma bomba peristáltica a uma vazão de 200 mL/min.

Com esta vazão, o tempo de ensaio foi de 26 horas, sendo que nos três primeiros minutos de contato foi coletada uma alíquota da solução filtrada, assim sendo seguidamente retirada amostras em um intervalo de 15 min., 30 min. e 60 min. Após 15 horas de ensaio foi retirada novamente uma amostra, a partir deste instante novas amostras foram coletadas a cada hora até o tempo total de 26 horas de ensaio. O esquema do sistema usado é visto na **Figura 3**.

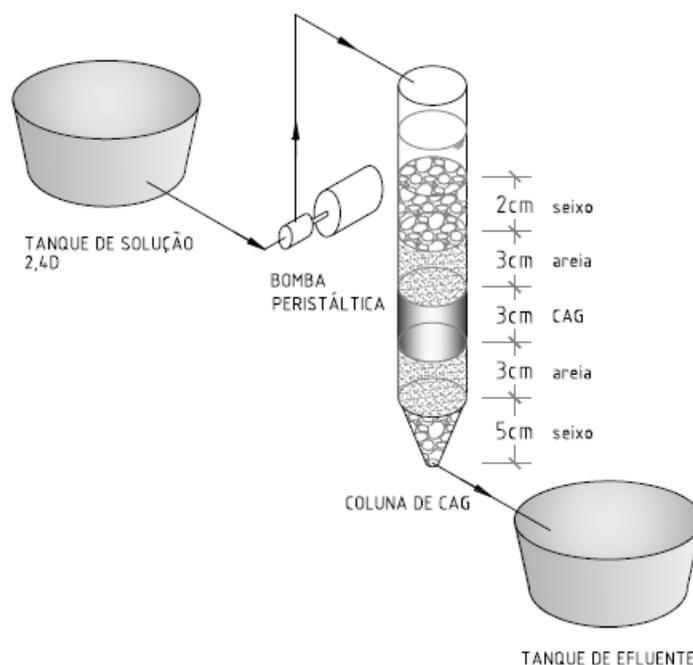


Figura 3. Esquema da coluna de adsorção.

O ensaio tem como finalidade de obter o tempo que o carvão leva para começar a liberar o 2,4 -D em um limite de 30µg/L. Espera-se obter, também, no ensaio a curva de Breakthrough ou de saturação do CAG e determinar a percentagem de remoção, a massa de herbicida removido, a capacidade de adsorção do herbicida 2,4 D no leito de carvão e o tempo de exaustão no que se atinge a máxima capacidade de adsorção, a partir de dados obtidos do ensaio de coluna. Na tabela 4 mostra todos os parâmetros utilizados no funcionamento da coluna de adsorção.



Tabela 4. Parâmetros adotados na Curva de Ruptura

Parâmetros	Carvão Granular
Concentração da solução ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2037,3
Massa do adsorvente (g)	90
Altura do leito de CAG (cm)	3
Diâmetro da Coluna (mm)	70
Massa especificar real ρ_r (g/cm^3)	1,67
Porosidade do leito	0,53
Vol. De solução do herbicida (L)	290
Vazão do fluxo cm^3/s	3,1 – 3,5
Tempo (min.)	1560
Temperatura	22±2

IDENTIFICAÇÃO DO 2,4D PELO MÉTODO DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE).

A quantificação do 2,4D das amostras coletadas na coluna foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), em um cromatógrafo da marca Shimadzu LC-20AT, coluna Shim-pack – Shimadzu (250 x 4,6 mm d. i.) rechada com C18, e detector UV.

Quadro 2. Reagentes, padrões e especificações

Produto	Especificação
Solvente puro grau cromatográfico	Acetonitrila (JT Baker)
Padrão de 2,4 D	Sigma Aldrich
Reagentes	Água ultra pura obtida de um sistema Milli-Q, Ácido fosfórico
Membranas filtrantes de acetato de celulose	porosidade de 0,45 μm – Millipore
Membranas filtrantes para solventes orgânicos	porosidade de 0,22 μm – Millipore
Cartuchos p/ extração C 18 com 500mg	Marca Supelco supelclean TM -LC18 SPE tubes
Fracos do tipo <i>vial</i> de vidro de 1,5 mL, com tampa de teflon, proveta graduada de vidro de 1000mL, frasco de vidro âmbar de 1 Litro, balão volumétrico de 25mL, balão volumétrico de 50 mL, micropipetas automáticas com volume variável de 1 a 10 uL, 10 a 100uL e de 100 a 1000uL e ponteiros descartáveis.	



Tabela 5. Discriminação de equipamentos necessários para a análise cromatográfica e condições operacionais utilizados para as análises do herbicida 2,4 D e seu metabólito.

Equipamento	Especificações
Cromatógrafo (fase móvel líquida)	Marca Shimadzu, modelo LC-20AT
Detector	Detector espectrofotométrico por arranjo de diodos, caminho ótico de 10 mm, modelo SPD-M20A, Shimadzu;
Coluna	Marca Merck - Lichrospher 100 rp-18 5um 250x4mm
Fase móvel	Acetonitrila:água (70:30) (isocrático)
Vazão da fase móvel	0,6mL min ⁻¹
Temperatura do forno	40°C
Intervalo de varredura	200 a 300 nm
Tempo de retenção dos analitos	2,4D: 6,60 min.
Volume de injeção da amostra	10µl

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No primeiro momento do ensaio de adsorção em leito fixo, foi utilizado um volume de solução de 2,4-D suficiente para um tempo de 12 horas de ensaio. Durante este intervalo de tempo, foram realizadas coletas da solução filtrada pela coluna e analisadas no Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência. Em nenhuma das coletas realizadas foi detectado o herbicidas, ou seja, o leito de carvão ativado conseguiu remover todo o herbicida.

Como objetivo era alcançar o tempo da capacidade útil do leito, ou seja, o tempo em que a concentração chega ao máximo permitido pela resolução CONAMA n° 357, 30 ppb, um novo ensaio foi realizado estendendo-se o tempo para cerca de 26 horas de ensaio. Nesse último ensaio obteve-se o seguinte gráfico mostrado na **figura 8**.

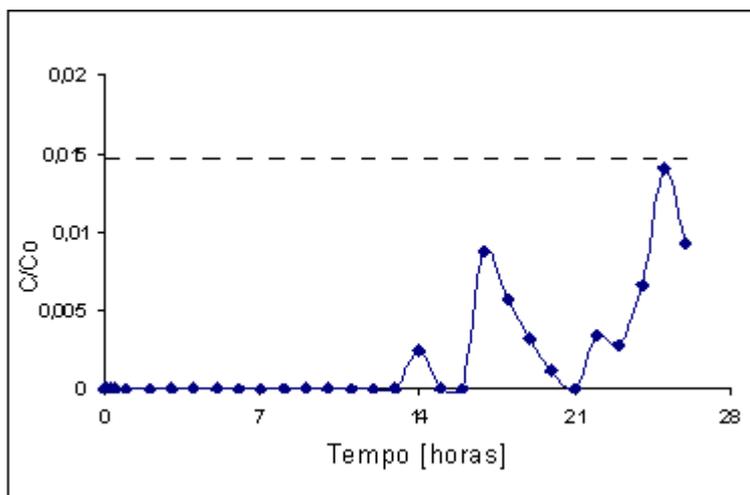


Figura 8. Curva de adsorção do CA-2 para a remoção do 2,4 D em leito fixo. Concentração inicial de 2,4-D de 2037,3 µg.L⁻¹; Massa do adsorvente de 90g; Volume da solução de 290L pH: 6,8, a 25°C.

A linha vermelha no gráfico representa a concentração adimensional de ruptura, de valor $C/C_0 = 0,01475$, que corresponde ao valor de 30 ppb. Observa-se que o formato da curva de ruptura varia muito, isto é, possui um perfil de padrão variável, isto pode ser observado pelo surgimento de três picos no intervalo de 12 e 22 horas, mas todos abaixo da linha de ruptura. O último pico aproxima-se bastante ao da concentração limite de 30ppb que, no entanto, logo começa a decrescer. Este comportamento inconstante do formato da curva de ruptura impede que a altura útil do leito seja obtida de acordo com BRINQUES, 2005.



CONCLUSÕES

No estudo da operação em leito fixo, a concentração do efluente não chega a alcançar o valor da concentração da alimentação, não atingindo o ponto de exaustão da coluna. O ponto de ruptura previsto de 30µg/L também não foi alcançado, mas a concentração do efluente manteve-se oscilando após 12 horas de ensaio. O comportamento não contínuo da curva de ruptura mostrado na **Figura 8** pode ser explicado pela presença de caminhos preferências na coluna que podem ter surgidos pela variação da pressão sobre o leito do carvão.

Apesar de não ter sido possível obter o tempo de ruptura, observou-se que o carvão ativado granular do endocarpo de coco obteve um ótimo desempenho para na remoção do 2,4-D em leito fixo, confirmando o seu desempenho nas isotermas de adsorção. Outros ensaios com tempo superior a 26 horas seriam necessários para obter uma curva de ruptura de comportamento contínuo e então obter o tempo de ruptura e o tempo de exaustão da coluna de CAG.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FINEP e ao CNPq pelo financiamento das pesquisas na rede PROSAB 5 e a Companhia Espírito Santense de Saneamento pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRINQUES, G. B., 2005. Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
2. BRASIL (2004). Leis Decretos, etc. Ministério da Saúde. Portaria 518/MS. 25 de março de 2004, Brasília, Brasil.
3. DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Rima: São Carlos, 2005. 1566p.
4. VALENCIA, C. A. Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. Rio de Janeiro, 2006. 116p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
5. VAZZOLER, H., 2005. *Estudo da Adsorção do Pesticida Atrazina de Diferentes Qualidades de Águas Utilizando como Adsorvente o Carvão Ativado*. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo.