



I-213 - ESTUDO DE ADSORÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D EM CARVÕES ATIVADOS DESTINADOS AO TRATAMENTO DE AGUA

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

O presente trabalho teve como objetivo avaliar dois carvões ativados (CAs) de origens diferentes, os carvões foram caracterizados quando as suas capacidades de adsorção do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), por meio de ajuste ao modelo de isoterma de Freundlich. Nos CAs foram realizadas as análises de caracterização e ensaios de adsorção do herbicida. Foram realizados ensaios com soluções contaminadas, de concentração conhecida, misturadas a diferentes massas de carvões ativados até atingir o equilíbrio de adsorção. A quantificação do herbicida foi feita por espectrofotometria no UV-VISÍVEL. Considerando os parâmetros analisados das isotermas e da caracterização, pode-se julgar que o CA da casca de coco apresenta maior capacidade adsorviva que o CA do babaçu, apesar do herbicida 2,4-D apresentar uma maior afinidade pelo outro carvão.

PALAVRAS-CHAVE: 2,4D; Isoterma; Carvão ativado em pó, Tratamento de água.

INTRODUÇÃO

O problema de proteger o ambiente da poluição e da contaminação causada por diversos tipos de efluentes está agora no centro das atenções de todo o mundo. Centenas de milhões de toneladas de diversas substâncias químicas que atuam como uma fonte de danos para a saúde das pessoas, da vida vegetal e microorganismos úteis são despejadas para a hidrosfera, no qual as concentrações de impurezas nocivas já excedem os seus níveis de concentração máxima admissível.

Os processos convencionais de tratamento de água não são eficientes para a remoção de diversos agrotóxicos, inclusive o 2,4D. No Brasil, a Portaria 518/2004 estabelece a concentração de 30 µg/L como valor máximo permitido. Portanto, torna-se necessária a utilização de técnicas que possibilitem a remoção destas substâncias que apresentam risco à saúde humana entre estas a adsorção em carvão ativado.

A adsorção com carvão ativado é a tecnologia mais utilizada na purificação de águas contaminadas por agrotóxicos e outros compostos químicos. A capacidade do adsorvente em remover os poluentes dependerá dos seguintes fatores: as propriedades do adsorvente (geometria, tamanho molecular, polaridade, hidrofobicidade, solubilidade na água), condições da dissolução (pH, temperatura, concentração do poluente, força iônica e solutos competitivos), as características do carvão (área superficial, distribuição do tamanho do poro, distribuição de grupos funcionais na superfície) (Valencia, 2002).

A seleção de carvão ativado deve ser feita de forma cuidadosa para que se possa empregá-lo na remoção de um composto específico, portanto a caracterização do carvão é uma etapa importante do processo tal como a avaliação da sua capacidade de adsorção.



O presente trabalho busca determinar o melhor carvão ativado - provenientes de duas matérias primas: a do endocarpo do coco e do babaçu – para ser utilizado em uma instalação piloto, do tipo convencional, em colunas de carvão ativado granular para os filtros. Então, para a escolha do carvão destinado ao tratamento de água contaminada por agrotóxicos, foi necessário fazer as seguintes caracterizações: adsorção de nitrogênio (análise da microporosidade, isoterma BET, área superficial), composição química superficial, análise imediata, índice de iodo, de modo a formar uma base de conhecimento dos adsorventes.

MATERIAIS E MÉTODOS

HERBICIDA

O 2,4-D é um herbicida pertencente ao grupo químico do Ácido ariloxialcanóico possui fórmula molecular $C_8H_6Cl_2O_3$ e é usado no combate de ervas daninhas, suas aplicações são feitas em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagens, soja, sorgo e trigo. O nome oficial, Ácido 2,4-diclorofenoxidoacético, podendo ser chamado também de 2,4-D (nome comum); LV6; DMA; DMA 4; BH 2,4-D; U-46; U-5043. Comercialmente o 2,4-D é encontrado na forma de um sal amina, 2,4-D-dimetilamina ou de um éster butílico do 2,4-D. Na pesquisa foi utilizado como padrão de Ácido 2,4-diclorofenoxidoacético, Sigma Aldrich Chemical. Pureza 98%.

Quadro 1. Propriedade Físico-química do 2,4-D.

Solubilidade em água	0.3 g/l (25 °C)	Ponto de fusão	134 - 137 °C
Massa molar	221.04 g/mol	Densidade	1.42 g/cm ³ (25 °C)
Ponto de Ebulição	160 °C (0.53 hPa)	Pressão de vapor	< 0.01 hPa

CARVÕES

Neste trabalho foram usadas duas amostras de carvões ativados comerciais de origem vegetal. O carvão ativado tipo GLD440B carvão vegetal ativado do babaçu – identificado como CA-1 - fornecido pela empresa Activbras Industrial Ltda. O carvão ativo BAHACARBON - identificado neste trabalho como sendo o CA-2 - consiste em um carvão vegetal ativado do endocarpo do coco, fornecido pela empresa Bahiacarbon Agro Industrial Ltda.

Para a caracterização dos carvões, utilizou-se a granulometria inferior a 325 mesh. Para isso os carvões passaram por um processo de moagem utilizando um moinho de bola, cujo tambor de moagem mede 27 ± 1 cm de diâmetro e 31 ± 1 cm altura. Foi moído, aproximadamente, 150g de carvão ativado à seco, num tempo de 4h. A moagem do carvão foi feita utilizando 2Kg de bolinhas de cerâmicas cujo diâmetro é de $11,3 \pm 0,1$ mm.

Na caracterização dos carvões ativados foram realizadas as seguintes análises físico-químicas: área superficial específica BTE N_2 , densidade aparente, índice de iodo, índice de azul de metileno, teor de umidade, teor de cinza, materiais voláteis, carbono fixo e pH.

Foi utilizado o modelo BET, desenvolvido para multicamadas, sendo o mais utilizado para o cálculo da área específica. Para a determinação da área superficial específica BET, as amostras de carvão foram enviadas ao Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos-LMC, localizado no Prédio de Laboratórios de Física e Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo. Foi utilizado o equipamento Autosorb-1 da Quantachrome com N_2 como adsorvato a 77K. A determinação da densidade aparente do carvão ativado foi feita seguindo a norma MB 3413 da ABNT e realizada no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo.

O número de iodo é um indicador relativo da porosidade em um carvão ativado. Ela não proporciona necessariamente uma medida da capacidade do carvão em absorver outras espécies, mas pode ser utilizado como uma aproximação da superfície. O ensaio para obter o número de iodo foi realizado de acordo com a norma ASTM D 4607 – 94. Segundo a metodologia, as concentrações residuais de iodo foram determinadas por titulação volumétrica com tiosulfato de sódio, o número de iodo foi determinado pelo ajuste à equação de



Freundlich, sendo o número de iodo, definido como a quantidade de iodo adsorvido em mg por g de carvão quando a concentração de iodo total no equilíbrio é de 0,2 N.

Assim como o número de iodo, o índice de azul de metileno é um indicador relativo da porosidade em um carvão ativado. O procedimento foi realizado seguindo as sugestões de Moreno no trabalho, Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno, apresentado no VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica.

Para preparar a solução de azul de metileno, foi utilizado azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ (99,95%), $PM=385,9g/mol$, Merck, USA) em tampão. Construiu-se uma curva de calibração para quantificar o Azul de metileno, após a adsorção. Uma solução estoque de 4,8 g/L foi preparada em solução tampão fosfato pH 7,0, em seguida volumes de 15,6mL, 6,25mL, 3,12mL, 2,5mL, 1,25mL, 0,62mL, 0,3mL, 0,16mL foram retirados e diluídos a 25 mL para preparar as concentrações de 3g/L, 1,2g/L, 0,6g/L, 0,48g/L, 0,24g/L, 0,12g/L, 0,06g/L, 0,03g/L, respectivamente. Estas soluções foram lidas no espectrofotômetro ULTROSPEC 1000/AMERSHAM PHARMACIA BIOTECH UV/VISÍVEL. Construiu-se então uma curva com os valores de absorbância versus as concentrações do azul de metileno. Para os testes do Índice de azul de metileno (IAM), massas de cada CA, entre 0,10 a 0,40g foram pesadas em frascos Erlenmeyer de 50 mL, e a estes foram adicionados uma solução contendo 1,2 g/L de azul de metileno. Os frascos foram selados e mantidos sob agitação constante a 25°C até o tempo de equilíbrio. Em seguida as soluções foram filtradas e as concentrações remanescentes foram obtidas por espectrofotometria a 665nm. Os dados experimentais obtidos foram ajustados ao modelo de adsorção de Freundlich.

A determinação do teor de umidade do carvão ativado segue o método de secagem em estufa da norma D 2867/04 da American Society of Testing and Materials (ASTM) e foi realizado no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, LABSAN-UFES, a determinação do teor de cinza, materiais voláteis, carbono fixo e pH também foi realizado segundo a norma ASTM e sendo caracterizadas também no LABSAN-UFES.

ENSAIO DE ADSORÇÃO

A técnica utilizada para os ensaios de adsorção em carvão ativado por isoterma seguiu a norma D 3860-89a da American Society for Testing and Materials (ASTM), adaptada. Nos ensaios de adsorção utilizou-se uma solução tampão fosfato com o herbicida 2,4-D com grau técnico de 98% de pureza (Sigma Aldrich). O experimento foi conduzido com a concentração de 2,4-D à 150mg/L (pH 6,8), obtida de uma solução estoque de 500mg/L. Os ensaios foram realizados à temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C, em frascos âmbar de 250 ml com volumes totais de mistura de 100 ml, sob mesa agitadora orbital com 150 rpm. O tempo de contato foi de 4 horas, definido através de ensaios preliminares.

As massas dos carvões ativados utilizadas nos ensaios variaram entre 15,0 e 150mg. Após o período de agitação as amostras foram imediatamente filtradas, utilizando membrana com abertura de poro de 0,45µm para a separação do material suspenso. Em seguida, as amostras foram analisadas em espectrofotometria. Os ensaios foram realizados em duplicata.

A quantificação do herbicida foi feito no espectrofotômetro Ultrospec 1000/ Amersham Pharmacia Biotech UV/Visível em cubetas de 1 cm, no comprimento de onda de 284nm.

ENSAIO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO UTILIZANDO A ÁGUA FILTRADA DA ETA - PILOTO.

Assim como no ensaio de adsorção utilizando água destilada, foi realizado um ensaio utilizando a água proveniente de uma instalação piloto para o carvão ativado que teve a maior capacidade de adsorção do herbicida e, conseqüentemente, utilizado no filtro da ETA - Piloto. Todos os passos para o ensaio de adsorção foram seguidos de acordo com a metodologia anterior.

AJUSTE DOS DADOS PELO MODELO DE EQUILÍBRIO DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que considera a adsorção em multicamadas, é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas, sendo baseado na distribuição do soluto entre a fase sólida e líquida no equilíbrio. Geralmente, é o modelo mais utilizado em estudos de adsorção com carvão



ativado porque descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção (Di Bernardo e Dantas, 2005). Os dados foram então adequados de acordo com a de Freundlich.

$$\frac{X}{M} = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação 1.}$$

ou a forma linear

$$\log \frac{X}{M} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 2.}$$

Onde os coeficientes $1/n$ e K_{ad} são obtidos experimentalmente e de acordo com estes é que se poderá caracterizar a adsorção dos herbicidas com os diferentes tipos de carvão utilizados como adsorvente, já que estas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos de adsorção e a capacidade de adsorção dos adsorventes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização físico-química dos carvões ativados estudados estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Características físicas e químicas dos carvões estudados.

PARÂMETROS	CA 1 (babaçu)	CA 2 (endocarpo de coco)
Físico		
Área superficial específica	517 m ² /g	723 m ² /g
Densidade aparente	0,422 g/cm ³	0,380 g/cm ³
Índice de iodo	793 mg/g	941 mg/g
Índice de azul de metileno	173,24 mg/g	252,35 mg/g
Químico		
Teor de umidade	7,25%	8,00%
Teor de cinza	14,42%	27,05%
Teor de materiais voláteis	21,40%	25,35%
Carbono fixo	56,93%	39,60%
pH	8,51	9,21

O CA-2 apresentou o índice de Iodo maior que o CA-1, assim como a área superficial específica BET e o Índice de Azul de Metileno. Os resultados dos outros parâmetros também estão descritos na mesma tabela. No Brasil, segundo a norma EB-2133 (ABNT, 1991), o limite mínimo do índice de iodo para carvões ativados a serem utilizados em Estações de Tratamento de Águas é de 600mg/g, sendo nenhuma consideração feita em relação ao índice de azul de metileno. Em Marrocos, o limite mínimo de adsorção de azul de metileno é estabelecido em 180 mg/g (BAÇAUI et al., 2001). O número ou índice de iodo está relacionado à microporosidade do carvão ativado, uma vez que requer poros com abertura inferior a 1nm para ser adsorvida (KURODA et al., 2005). Já o índice de azul de metileno está associado à mesoporosidade do carvão ativado, requerendo poros com abertura próxima a 2,0 nm (WARHURST et al., 1997).

O Número de iodo, o azul de metileno e área superficial, usados como referência para caracterização indireta dos carvões e as suas porções microporosas, não são suficientes para dizer que dado carvão apresenta capacidade adsorptiva maior que outro. Para isso é necessário observar o comportamento do carvão ao adsorver determinado adsorbato. Caracterizando assim a afinidade e as interações do carvão com o material a ser adsorvido. Para isso foi realizado o ensaio de isoterma de adsorção.

Mediante a linearização do modelo de Freundlich foi possível ser estimados os principais parâmetros envolvidos na adsorção do 2,4 - D para os carvões CA - 1 e CA - 2. O principal parâmetro corresponde a “n” que é a intensidade de adsorção do 2,4 - D pelo material adsorvente. Um valor deste parâmetro superior a uma unidade significa que a adsorção é favorável. Por outro lado, o parâmetro “K” indica a capacidade de



adsorção, e seu incremento significa um aumento na afinidade do carvão pelo 2,4-D. Na figura 1 são mostradas as isotermas de adsorção do 2,4 D em meio aquoso com os carvões CA-1 e CA-2, respectivamente.

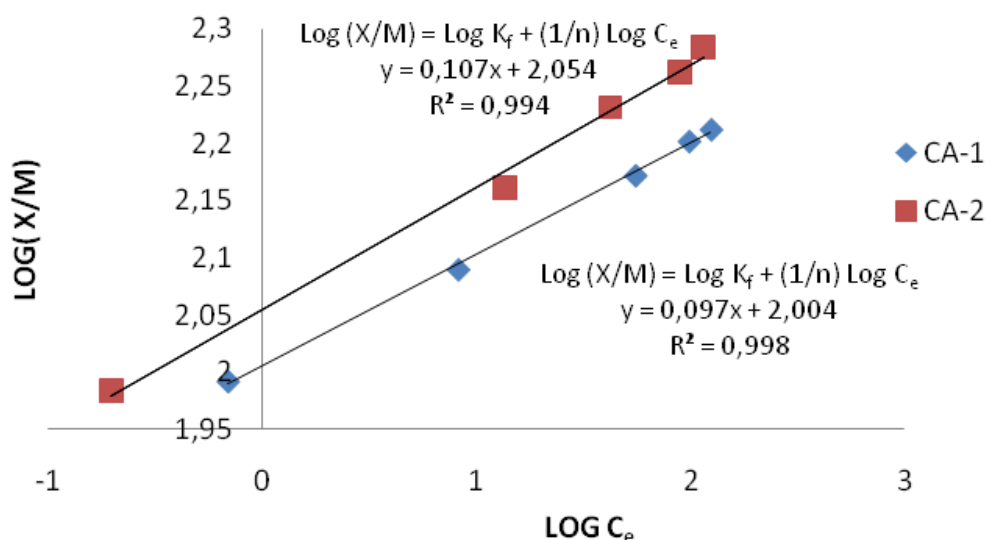


Figura 1. Isotermas de adsorção do 2,4 D nos carvões ativados CA-1 e CA-2 com concentração inicial de 2,4-D de 150 mg.L-1, velocidade de agitação 150 RPM, pH: 6,8, a 25°C.

Na tabela 3 são apresentados os parâmetros obtidos mediante a linearização dos modelos de Freundlich, para o 2,4 - D com os carvões CA - 1 e CA - 2, onde cada parâmetro destes depende da natureza do adsorvente e do adsorvato.

Tabela 3. Constantes de adsorção do 2,4 - D nos diferentes carvões segundo modelo de Freundlich.

Dados das isotermas	CA-1 (babaçu)	CA-2 (endocarpo de coco)
K_f (L/g)	100,9	113,2
n	10,31	9,34
X/M (mg/g)	158,9	192,6
R^2	0,998	0,994

Novamente, o CA-2 mostrou-se mais indicado para a remoção do 2,4-D, não que o carvão CA-1 não tenha sido um bom adsorvente, mas o carvão proveniente da casca do coco mostrou-se mais eficiente como mostra o valor de X/M obtido para o CA-2. Os valores elevados dos parâmetros de Freundlich, K e n, mostra que o 2,4 D apresenta uma adsorção favorável para ambos os carvões.

DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO EM ÁGUA FILTRADA DA ETA – ISOTERMA DE ADSORÇÃO.

O ensaio da isoterma utilizando a água filtrada proveniente da estação piloto foi realizado utilizando o CA-2, derivado da casca de coco. Na figura 7, mostra o gráfico resultante da linearização da equação de Freundlich.

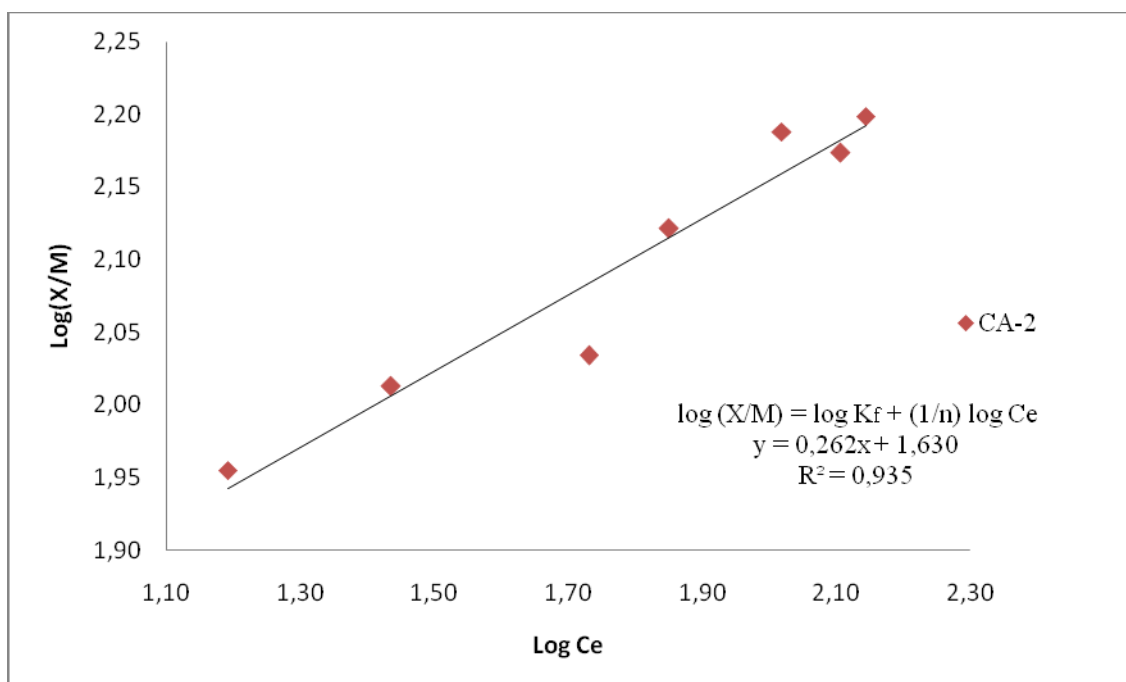


Figura 7. Isotermas de adsorção do 2,4 D em água filtrada da ETA-Piloto, utilizando o CA-2 como adsorvente. Concentração inicial de 2,4-D de 150 mg.L-1, velocidade de agitação 150 RPM, pH: 6,8, a 25°C.

Na tabela 4 são apresentados os parâmetros obtidos mediante a linearização dos modelos de Freundlich, para o CA – 2 em solução de água filtrada contaminada por 2,4 – D.

Tabela 4. Constantes da Isoterma Freundlich na adsorção do 2,4 – D em água filtrada da ETA-Piloto utilizando o CA-2.

Dados da isoterma	
K_f (L/g)	42,70
n	3,82
X/M (mg/g)	158,0
R^2	0,935

Ao analisar os valores da constante de Freundlich percebe-se que a capacidade do carvão CA-2 em remover o 2,4- D em água filtrada diminui, em comparação quando se utiliza água destilada. A perda da capacidade do CA-2 em remover o herbicida em água filtrada pode ser explicada pela presença de substâncias – matéria orgânica, pelos produtos utilizados para o tratamento de água em uma estação piloto - que competem com o 2,4-D por sítios de adsorção na superfície do carvão ativado. No entanto, apesar de diminuir a capacidade do carvão em remover o herbicida, o parâmetro “n” nos diz que a adsorção continua a ser favorável.

CONCLUSÕES/ RECOMENDAÇÕES

Os coeficientes (K_{ad} e $1/n$) obtidos das isotermas dos dois carvões estudados indicaram que ambos os carvões apresentam capacidade de adsorção do 2,4-D, e que o herbicida apresenta afinidade pelos adsorventes.

Os resultados do índice de iodo dos dois carvões indicaram que ambos os carvões podem ser utilizados em Estações de Tratamento de Águas, sendo que o carvão ativado derivado da casca de coco apresentou maior índice. Já os resultados do índice e azul de metileno mostraram que somente o CA-2 poderia ser usado para fins de tratamento de água.



Considerando os parâmetros analisados (área superficial específica, coeficiente empírico K_{ad} , índice de iodo, índice de azul de metileno e máxima capacidade de adsorção) pode-se julgar que o carvão ativado CA-2 apresenta maior capacidade adsorptiva que o carvão ativado CA-1, apesar do herbicida 2,4-D apresentar uma maior afinidade pelo carvão CA-1, devido ao coeficiente $1/n$ estar mais próximo de zero.

A interferência da qualidade da água na capacidade de adsorver o agrotóxico deve ser verificada, já que pode haver interferentes na água que prejudique a adsorção do agrotóxico. O estudo de outros carvões de outras matérias primas pode ser realizado, tal como a realização de ensaios de isoterma utilizando o carvão granular já que estes são utilizados como leito nos filtros da ETA - Piloto.

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. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – especificações: EB – 2133. Rio de Janeiro, 1991.
2. BRASIL (2004). Leis Decretos, etc. Ministério da Saúde. Portaria 518/MS. 25 de março de 2004, Brasília, Brasil.
3. BAÇAOU, A.; YAACOUUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; PHAN TAN LUU, R.; MALDONADO-HODAR, F. J.; RIVERA-UTIRLLA, J.; MORENO-CASTILLA, C. Optimization of conditions for the preparation of activated carbon from olive-waste cakes. Carbon, v. 39, p. 425-432, 2001.
4. CONTIJO, L. C. 1996. Preparação e caracterização de carvão ativado de endocarpo de coco-da-baía. Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo.
5. DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Rima: São Carlos, 2005. 1566p.
6. KURODA, E. K.; ALBUQUERQUE JR, E. C.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J. C. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, 2005.
7. MEZZARI, I. A. Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. Florianópolis, 2002. 114p. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
8. MORENO, R. M. ALBUQUERQUE JR, E. C.; Franco. Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões Ativados utilizando iodo e azul de metileno. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Unicam, 2005.
9. 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.
10. 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.
11. VIEIRA, E. M.; Prado, A. G. S.; Landgraf, M. D.; Rezende, M. O. O. (1999) Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. Quím. Nova, v. 22: 3, p.305-308.
12. WARHURST, A. M.; Mcconnachie, G. L.; Pollard, S. J. T. (1997) Characterization and applications of activated carbon produced from moringa oleifera seed husk by syngle-step steam pyrolysis. Water Research, v. 31, n. 4, p. 759-766.