

Área: Sustentabilidade | Tema: Temas Emergentes em Sustentabilidade

**ESTUDOS DO EFEITO DO pH E DOSAGEM PARA A REMOÇÃO DO HERBICIDA DIURON
UTILIZANDO A BIOMASSA RESIDUAL DE *Calophyllum inophyllum* COMO ADSORVENTE**

**STUDIES ON THE EFFECT OF pH AND DOSAGE FOR THE REMOVAL OF THE HERBICIDE
DIURON USING THE RESIDUAL BIOMASS OF *Calophyllum inophyllum* AS AN ADSORBENT**

Yamil Lucas De Oliveira Salomón, Laura Bratz Prill, Jordana Georjin, Dison Stracke Pfingsten Franco e

Daniel Gustavo Allasia Picilli

RESUMO

O uso excessivo de herbicidas pode acarretar na lixiviação desses contaminantes para o solo, fazendo com que ocorra a degradação e a sua persistência em sua forma original por mais tempo (DEOKAR; MANDAVGANE, 2015). Recentemente, a molécula de diuron foi identificada em águas subterrâneas e superficiais (CHEN et al., 2011). Assim, torna-se importante o tratamento de contaminantes a fim de promover melhorias na qualidade da água, e por conta disso, esse estudo promoveu o estudo do efeito do pH e da dosagem para a remoção do herbicida diuron utilizando a *Calophyllum inophyllum* como adsorvente.

Palavras-Chave: adsorção. biocarvão ativado. biomassa residual.

ABSTRACT

• A contaminação do diuron constitui em uma preocupação ambiental devido a contaminação do herbicida nos recursos hídricos, e desse modo, o tratamento de água contendo esse contaminante deve ser realizado através de técnica de adsorção. • Realizar o estudo de pH e dosagem para a remoção do herbicida diuron através do uso dos resíduos dos frutos da espécie *Calophyllum inophyllum* como alternativa de carvão ativado.

Keywords: adsorption. activated biochar. waste biomass.

ESTUDOS DO EFEITO DO pH E DOSAGEM PARA A REMOÇÃO DO HERBICIDA DIURON UTILIZANDO A BIOMASSA RESIDUAL DE *Calophyllum inophyllum* COMO ADSORVENTE

1 INTRODUÇÃO

A água é um componente vital no ciclo de vida, no entanto, uma série de poluentes causam danos ao meio ambiente, e conseqüentemente impossibilitam o seu uso (KOUCHAKINEJAD et al., 2022). Devido a demanda da produção, a agricultura moderna tem utilizado indiscriminadamente herbicidas e pesticidas (YANAN et al., 2023). Nesse sentido, inclui-se o diuron (de nome IUPAC, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetil-ureia) que é um produto fitossanitário (pesticida) com efeito herbicida (ZBAIR et al., 2020). No entanto, o uso excessivo de pesticidas/herbicidas pode acarretar na lixiviação desses contaminantes para o solo, fazendo com que ocorra a degradação e a sua persistência em sua forma original por mais tempo (DEOKAR; MANDAVGANE, 2015). Recentemente, a molécula de diuron foi identificada em águas subterrâneas e superficiais (CHEN et al., 2011). Desse modo, torna-se importante o tratamento de contaminantes a fim de promover melhorias na qualidade da água, e por conta disso, esse estudo promoveu o estudo do efeito do pH e da dosagem para a remoção do herbicida diuron a partir do uso de *Calophyllum inophyllum* como adsorvente.

2 EXPERIMENTOS

2.1 PRODUTOS QUÍMICOS

ZnCl₂, HCl, NaOH e Diuron (C₉H₁₀Cl₂N₂O; 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia; peso molecular 233,092 g mol⁻¹; número CAS 330-54-1) com grau analítico foi fornecido pela Merck. Primeiramente foi preparada a solução estoque de diuron (1 g L⁻¹) em metanol, pois este herbicida apresenta baixa solubilidade em água. Em seguida, a solução estoque foi ainda diluída de acordo com as concentrações a serem utilizadas nos experimentos de adsorção em lote. A determinação do pH da solução foi feita utilizando um pHmetro modelo DM 20 da Digimed (Brasil).

2.2 COLETA E TRATAMENTO INICIAL DO PRECURSOR, FABRICAÇÃO DO BIOCARVÃO ATIVADO

Cerca de 600 gramas de frutos da espécie arbórea *Calophyllum inophyllum* foram colhidos diretamente do solo. O material foi então limpo com água antes de ser seco em estufa por 48 horas a 50°C. As amostras secas foram quebradas em moinho e o pó resultante apresentou tamanho de partícula < 250 µm após peneirado. O material precursor descreve este pó amarelado com umidade de 7,5 ± 0,5%. A porção restante deste material foi utilizada para criar biocarvão ativado. ZnCl₂ foi empregado para ativar o biocarvão, aumentando a área superficial e melhorando o processo de desenvolvimento de poros (MOHANTY et al. 2005). Uma quantidade de 20 g de biomassa e 20 g de cloreto de zinco foram combinados em uma proporção de 1:1 antes de serem misturados com água destilada para criar uma pasta preta uniforme que foi seca a 105°C por 24 horas antes de ser novamente triturada. para produzir partículas com diâmetro inferior a 355 µm. A mistura foi então pirolisada em um reator de quartzo com corrente de N₂ (250 mL min⁻¹) sob taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até a temperatura atingir 650 °C, que foi então mantida por 80 minutos. Em seguida, o material pirolisado foi exposto a HCl 10 M por 120 min para realizar uma extração ácida e remover os inorgânicos da matriz carbonácea. Em seguida, as amostras foram lavadas abundantemente com água, onde o pH das

soluções de lavagem foi monitorado até atingir pH 7. O material de carbono foi então decantado, enxaguado com água e colocado em estufa a 75°C por 300 min. O biocarvão ativado (BC) dos frutos de *Calophyllum inophyllum* foi obtido após secagem, amassamento e peneiramento, produzindo partículas com diâmetro < 150 µm.

2.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM LOTE

Todas as amostras foram agitadas continuamente a 150 rpm utilizando um agitador termostático. A concentração de diuron foi determinada por espectrofotometria utilizando um UV micro 1240 (Shimadzu, Japão). O equipamento foi programado para trabalhar em 248 nm (comprimento de onda máximo do herbicida). Todos os experimentos foram realizados em triplicata para garantir a confiabilidade dos resultados; após cada teste, as amostras foram centrifugadas a 5.000 rpm por 15 min, separando a fase sólida da fase líquida; para detalhes, ver material complementar (FRANCO et al. 2020; LIMA et al. 2021b, a; LAZAROTTO et al. 2022b).

Os valores de capacidade de adsorção em qualquer tempo (q_t , mg g⁻¹), capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e , mg g⁻¹) e porcentagem de remoção (R, %) foram calculados pelas Equações (1), (2) e (3), respectivamente:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (2)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100 \quad (3)$$

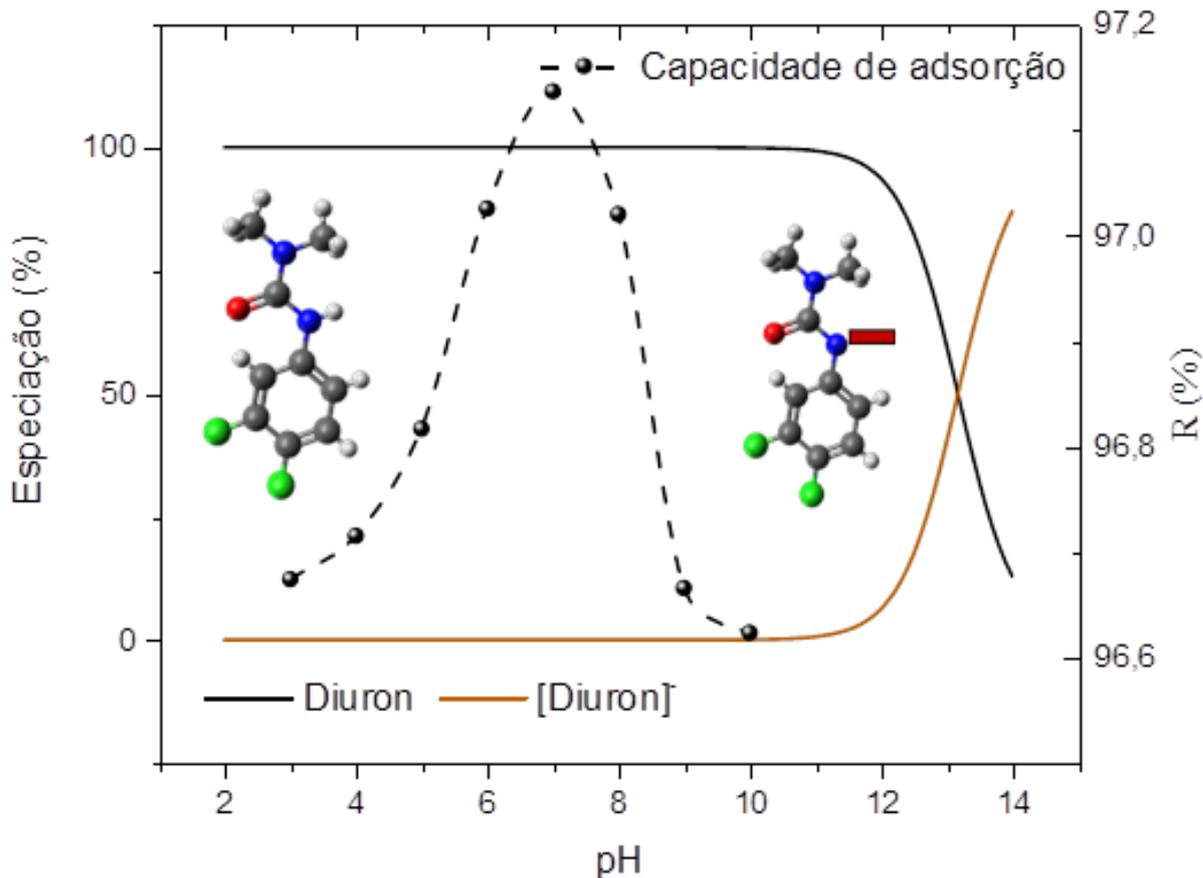
Onde: C_0 é a concentração inicial de adsorbato na fase líquida (mg L⁻¹), C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida (mg L⁻¹), C_t é a concentração de adsorbato na fase líquida em qualquer momento (mg L⁻¹), m é a massa do adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 EFEITO DE pH

Ao analisar o efeito do pH da solução na adsorção do diuron (Figura 1), observou-se que o mesmo exerceu leve influência. Portanto, a remoção aumentou de 96 para 97% quando o pH foi aumentado de 3 para 7 e depois diminuiu novamente para 96% quando o pH foi aumentado de 7 para 12. Quando o pH da solução foi inferior a 7, foi encontrado diuron na forma catiônica (ZBAIR et al., 2018). Como o ponto de carga zero de carbono está em torno de 6,5, a superfície é carregada positivamente em valores de pH abaixo de 6,5 e carregada negativamente em valores de pH acima de pH_{pzc} . Portanto, em condições mais ácidas ocorre repulsão eletrostática, neutralidade quando o pH é igual ao pH_{pzc} e atração eletrostática quando está acima de 7, o que é selecionado para os testes seguintes. Este resultado corrobora outros achados de adsorção de diuron onde pH próximo à neutralidade obteve melhores valores de adsorção (DENG et al., 2012; WONG et al., 2016; DEOKAR et al., 2017).

Figura 1. Efeito da solução de pH na adsorção de diuron em biocarvão ativado de frutos de *Calophyllum inophyllum* e na especiação do diuron, considerando $pK_a = 13,1$ ($V = 25 \text{ mL}$, $T = 298 \text{ K}$, $D_{\text{ads}} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 120 \text{ minutos}$).

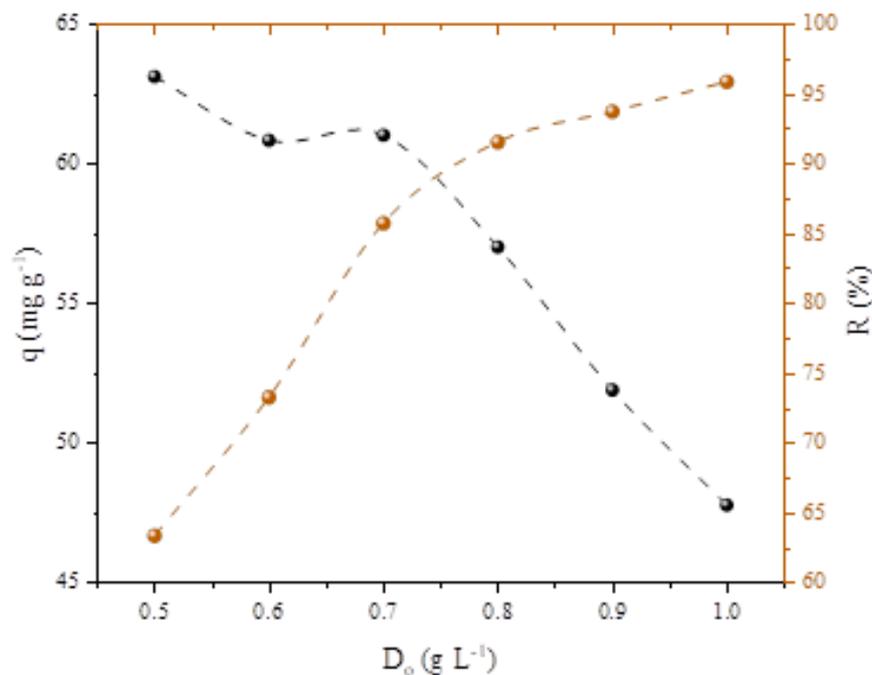


Fonte: autores.

3.2 EFEITO DE DOSAGEM

Diferentes variações de dosagem foram avaliadas quanto à capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e eficácia de remoção para identificar a dose ideal do adsorvente (Figura 2). Primeiramente foi encontrado o comportamento tradicional para a capacidade de adsorção e percentual de remoção, significando que ambas as variáveis apresentam padrão inverso. A eliminação aumentou de 63 para 95% e a capacidade de adsorção aumentou de 63 para 47 mg g^{-1} para o intervalo de dosagem do adsorvente de $0,5$ a 1 g L^{-1} . A região do gráfico onde ambos os dados experimentais se cruzam corresponde à dosagem ótima ($0,75 \text{ g L}^{-1}$). Isto leva a resultados positivos para a capacidade de adsorção (62 mg g^{-1}) e remoção (87%). Portanto, a dosagem ótima do adsorvente foi fixada em $0,75 \text{ g L}^{-1}$, a qual foi utilizada nos próximos ensaios.

Figura 2. Efeito da variação do adsorvente na adsorção de frutos de diuron *Calophyllum inophyllum* ativados por biochar ($V = 50 \text{ mL}$, $T = 298 \text{ K}$, pH natural da solução, $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 120 \text{ min}$).



Fonte: autores.

4 CONCLUSÃO

Este estudo carbonizou os frutos da espécie *Calophyllum inophyllum* com cloreto de zinco, produzindo biocarvão ativado altamente poroso, com o objetivo de realizar a aplicação da biomassa residual para a remoção do herbicida diuron. O material formado basicamente por carbono apresentou área superficial específica (SBET= 468 m² g⁻¹). A etapa de pirólise proporcionou alterações morfológicas na superfície, favoráveis ao processo de adsorção. O pH inicial de 6,0-7,0 da solução de diuron e a dosagem do adsorvente de 0,75 g L⁻¹ proporcionaram bons valores da capacidade de adsorção do herbicida diuron. Desse modo, os dados apoiam a ideia de que os resíduos dos frutos da espécie *Calophyllum inophyllum* podem ser usados para fazer carvão ativado, que pode então ser usado para eliminar pesticidas em lotes descontínuos.

REFERÊNCIAS

- Chen, G.-C.; Shan, X.-Q.; Pei, Z.-G.; Wang, H.; Zheng, L.-R.; Zhang, J.; Xie, Y.-N. Adsorption of diuron and dichlobenil on multiwalled carbon nanotubes as affected by lead (2011). *Journal of Hazardous Materials*, Volume 188, Issues 1–3, 15 April 2011, Pages 156-163.
- Deng, J.; Shao, Y.; Gao, N.; Deng, Y.; Tan, C.; Zhou, S.; Hu, X. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution (2012). *Chem Eng J* 193–194:339–347.
- Deokar, S.K.; Mandavgane, S.A. Rice husk ash for fast removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution (2015). *Adsorption Science & Technology*, 33 (2015), pp. 429-440.

Deokar, S.K.; Bajad, G.S.; Bhonde, P.; Vijayakumar, R.P.; Mandavgane, S.A. Adsorptive Removal of Diuron Herbicide on Carbon Nanotubes Synthesized from Plastic Waste (2017). *J Polym Environ* 25:165–175.

Franco, D.S.P.; Fagundes, J.L.S.; Georgin, J.; Salau, N.P.G.; Dotto, G.L. A mass transfer study considering intraparticle diffusion and axial dispersion for fixed-bed adsorption of crystal violet on pecan pericarp (*Carya illinoensis*) (2020). *Chem Eng J* 397:125423.

Lazarotto, J.S.; Schnorr, C.; Georgin, J.; Franco, D.S.P.; Netto, M.S.; Piccilli, D.G.A.; Silva, L.F.O.; Rhoden, C.R.B.; Dotto, G.L. Microporous activated carbon from the fruits of the invasive species *Hovenia dulcis* to remove the herbicide atrazine from waters (2022b). *J Mol Liq* 364:120014.

Lima, E.C.; Sher, F.; Guleria, A.; Saeb, M.R.; Anastopoulos, I.; Tran, H.N.; Hosseini-Bandegharaei, A. Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly? (2021b) *J Environ Chem Eng* 9:104813.

Mohanty, K.; Jha, M.; Meikap, B.C.; Biswas, M.N. Preparation and characterization of activated carbons from *Terminalia Arjuna* nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from wastewater (2005). *Ind Eng Chem Res* 44:4128–4138.

Kouchakinejad, R.; Shariati, S.; Abolhasani, J.; Kalhor, E. G.; Vardini, M. T. Core-shells of magnetite nanoparticles decorated by SBA-3-SO₃H mesoporous silica for magnetic solid phase adsorption of paraquat herbicide from aqueous solutions (2022). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 643, 128709.

Wong, A.; de Oliveira, F.M.; Tarley, C.R.T.; Del Pilar Taboada Sotomayor M. Study on the cross-linked molecularly imprinted poly(methacrylic acid) and poly(acrylic acid) towards selective adsorption of diuron (2016). *React Funct Polym* 100:26–36.

Yanan, C.; Ali, J. Sellaoui, L.; Dhaoudi, F.; Franco, D. S. P.; Georgin, J.; Erto, A.; Vieillard, J.; Badawi, M. Elucidating the adsorption mechanism of herbicide Diuron onto activated carbons via steric, energetic and thermodynamic investigations (2023). *Journal of Water Process Engineering*, Volume 53, 103910.

Zbair, M.; Ainassaari, K.; El Assal, Z.; Ojala, S.; El Ouahedy, N.; Keiski, R.L.; Bensitel, M.; Brahmi, R. (2018) Steam activation of waste biomass: highly microporous carbon, optimization of bisphenol A, and diuron adsorption by response surface methodology (2018). *Environ Sci Pollut Res* 25:35657–35671.

Zbair, M.; El Hadrami, A.; Bellarbi, A.; Monkade, M.; Zradba, A.; Brahmi, R. Herbicide diuron removal from aqueous solution by bottom ash: Kinetics, isotherm, and thermodynamic adsorption studies (2020). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 8, Issue 2, April 2020, 103667.