

Área: Sustentabilidade | **Tema:** Temas Emergentes em Sustentabilidade

BIOCARVÃO ATIVADO DA BIOMASSA RESIDUAL DE *Calophyllum inophyllum* PARA A REMOÇÃO DO HERBICIDA DIURON

ACTIVATED BIOCHAR FROM RESIDUAL BIOMASS OF *Calophyllum inophyllum* FOR REMOVING THE HERBICIDE DIURON

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

Daniel Gustavo Allasia Picilli

RESUMO

Algumas áreas que utilizam águas subterrâneas para obter água potável, têm se preocupado devido ao aumento da poluição causada por contaminantes, como os pesticidas (HALL et al., 2015). Cabe ressaltar que o diuron provoca danos ao meio ambiente, devido ao fato de ser ligeiramente tóxico para os mamíferos e aves, bem como moderadamente tóxico para os invertebrados aquáticos (GIACOMAZZI; COCHET, 2004). Assim, este trabalho de adsorção utilizou biocarvão ativado de *Calophyllum inophyllum* para a remoção do herbicida diuron de soluções aquosas a partir do estudo de efluente simulado e leito fixo.

Palavras-Chave: adsorção. coluna de leito fixo. efluente simulado.

ABSTRACT

• O uso indiscriminado do herbicida diuron têm causado contaminação das águas superficiais e subterrâneas, que conseqüentemente prejudica o seu uso, causando danos à saúde e ao ecossistema. • Realizar o experimento de efluente simulado para avaliar o desempenho do adsorvente na remoção de uma amostra de água contendo diversos agrotóxicos; • Estudo de leito fixo para avaliar o emprego do biocarvão ativado dos resíduos da espécie de *Calophyllum inophyllum* na remoção do herbicida diuron;

Keywords: adsorption. fixed bed column. simulated effluent.

BIOCARVÃO ATIVADO DA BIOMASSA RESIDUAL DE *Calophyllum inophyllum* PARA A REMOÇÃO DO HERBICIDA DIURON

1 INTRODUÇÃO

Algumas áreas, que utilizam as águas subterrâneas para obter água potável, têm se preocupado devido ao aumento da poluição causada por uma série de contaminantes, como por exemplo, os pesticidas (HALL et al., 2015). Nesse sentido, pode-se incluir o diuron (N-(3,4-diclorofenil)-N-dimetilureia), por ser um herbicida amplamente utilizado em diversos países a fim de realizar o controle de ervas daninhas (NDJIENTCHEU YOSSA et al., 2020). Cabe ressaltar que o diuron provoca danos ao meio ambiente, devido ao fato de ser ligeiramente tóxico para os mamíferos e aves, bem como moderadamente tóxico para os invertebrados aquáticos, e, além do mais, o seu principal produto de biodegradação, a 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA), tem maior toxicidade e também é persistente no solo, águas superficiais e subterrâneas. (GIACOMAZZI; COCHET, 2004). Desse modo, esse estudo de adsorção utilizou biocarvão ativado da biomassa residual de *Calophyllum inophyllum* para a remoção do herbicida diuron de soluções aquosas a partir dos experimentos de efluente simulado e de leito fixo, visando contribuir para o tratamento de contaminantes presentes na água.

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

Os frutos da espécie arbórea *Calophyllum inophyllum* foram coletados na cidade de Barranquilla, localizada na Colômbia. Esta região possui clima tropical, favorável ao desenvolvimento da espécie. Cerca de 600 gramas de frutos 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 biochar, 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, e 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 APLICAÇÃO EM EFLUENTE SIMULADO

Normalmente, os compostos utilizados para pulverizar as diferentes culturas são altamente persistentes nos solos e, quando lixiviados para os recursos hídricos, acumulam-se na água, nas plantas e nos animais. Assim, a mistura de herbicidas pode estar presente no ambiente, tornando necessário o estudo desses componentes simultaneamente. Desse modo, para realizar esta investigação, foi utilizada uma solução composta por diuron ($C_0= 50 \text{ mg L}^{-1}$), atrazina ($C_0=20 \text{ mg L}^{-1}$) (LAZAROTTO et al., 2022b), 2,4-D ($C_0= 20 \text{ mg L}^{-1}$) (LIMA et al., 2021b). Primeiramente, um Erlenmeyer contendo 100 mL da mistura preparada com água deionizada foi utilizado para o experimento de adsorção. Para garantir uma boa remoção dos poluentes, a dosagem do adsorvente foi aumentada para $1,5 \text{ g L}^{-1}$. Em seguida, a amostra foi agitada no pH natural da solução e temperatura ambiente (298 K) durante 3 horas, sob agitação constante a 150 rpm. Por fim, uma alíquota foi utilizada para coletar uma amostra (5 mL) e uma varredura de 200 a 350 nm foi realizada em um espectro Shimadzu UV-2600. Ao comparar as áreas abaixo dos espectros de absorbância, as porcentagens de remoção foram calculadas usando OriginPro 2021.

2.4 EXPERIMENTOS EM LEITO FIXO

A maioria dos estudos que analisam a adsorção de diuron presentes na literatura são em sistemas descontínuos, destacando a necessidade de estudos em modo de leito fixo. Para tanto, foi analisado o desempenho da adsorção de diuron por biocarvão ativado em coluna de acrílico com altura máxima de 25 cm e diâmetro de 2,5 cm. Neste trabalho foram utilizados 12,5 cm da altura total, para isso foram utilizadas esferas de vidro (do mesmo tamanho) para controlar a altura colocando as esferas na parte inferior e no topo da coluna com o adsorvente no meio seção, que corresponde a uma massa média de 30,9 g. Foram investigadas duas concentrações de diuron (100 e 200 mg L^{-1}), e cada experimento foi realizado separadamente. A vazão de 20 mL min^{-1} foi empregada para ambos os experimentos, realizados através do uso de bomba peristáltica. As soluções foram preparadas utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente em pH natural de 6,3 e temperatura ambiente. As leituras foram feitas a cada 15 minutos com coletas na saída superior da coluna seguidas de leituras em espectrofotômetro UV (Shimadzu, UV mini 1240, Japão) (SALOMÓN et al., 2020; FRANCO et al., 2020).

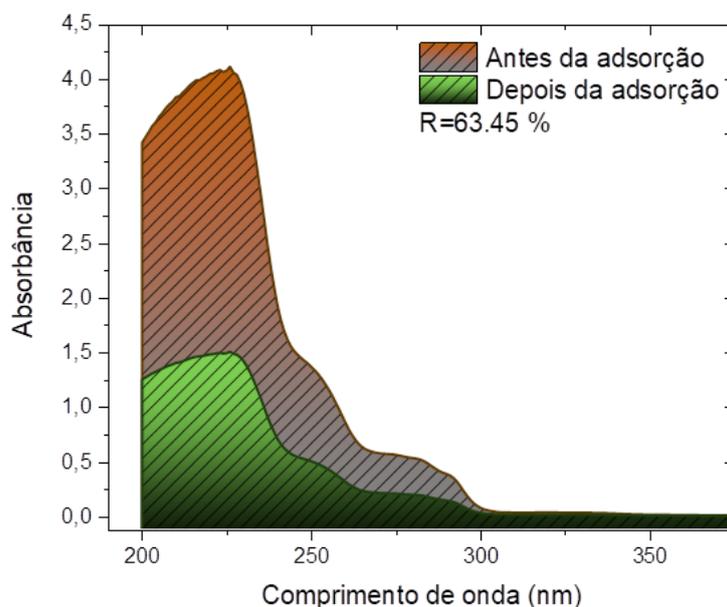
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 EFLUENTE SIMULADO

O experimento simulado de efluente foi realizado para analisar o desempenho do material carbonáceo desenvolvido através da presença de outros herbicidas (Figura 1). A dosagem de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ permitiu a remoção de 63,45% dos contaminantes presentes na água. Contudo, deve-se ressaltar que a dosagem utilizada é considerada baixa e que valores de remoção maiores poderiam ser obtidos caso fosse aumentada. Isso corrobora o estudo que utilizou casca residual de amendoim nas dosagens de 1, 3 e 5 g L^{-1} e obteve remoções de 15, 46 e 72%, respectivamente, em efluente sintético contendo os herbicidas 2,4-D e atrazina (GEORGIN et

al., 2021). Portanto, o adsorvente desenvolvido pode ser utilizado na descontaminação de águas residuais contendo diferentes poluentes emergentes.

Figura 1. Espectros visíveis do efluente simulado antes e após adsorção com carvão vegetal de frutos de *Calophyllum inophyllum* na dosagem de $1,5 \text{ g L}^{-1}$.



Fonte: autores.

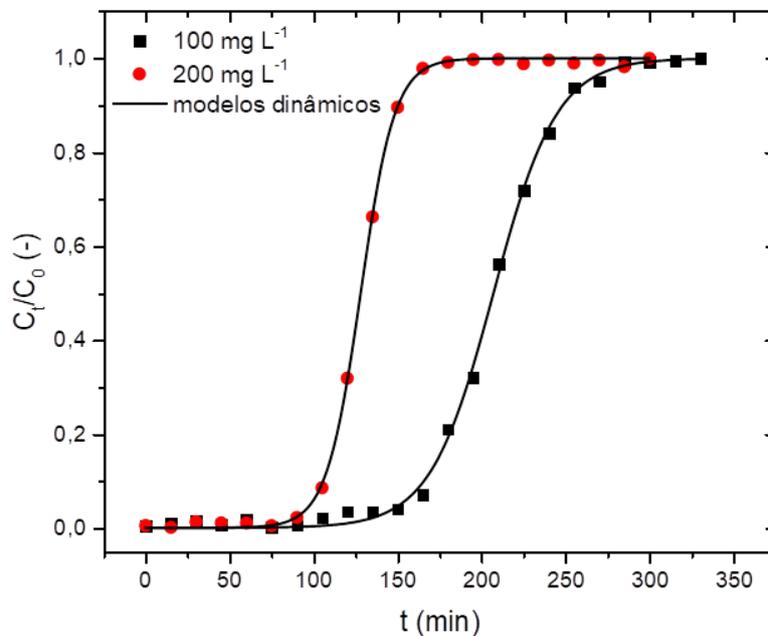
3.2 EXPERIMENTOS DE COLUNA DE LEITO FIXO

A Figura 2 fornece os dois dados experimentais e a previsão da concentração adimensional dos modelos dinâmicos. O tempo de ruptura (t_r , que corresponde a 5%) e o tempo de exaustão (t_e que corresponde a 95%) foram obtidos através de interpolação simples. Para a menor concentração, a coluna pode operar sem regenerar o adsorvente por até 159,77 e 154,12 min para a concentração inicial de 100 e 200 mg L^{-1} , respectivamente. Além disso, o tempo de exaustão é atingido em 268,56 e 159,77 min; depois disso, o equilíbrio é alcançado. O equilíbrio total corresponde ao tratamento de 6,6 e 6,0 da solução. Quanto à zona de transferência de massa, constatou-se que 5,326 e 4,96 cm correspondem a 42,60 e 39,68% do pilar; esses valores podem ser aumentados diminuindo a vazão volumétrica. Este efeito é controlado pela relação entre velocidade e adsorção; quando a velocidade do fluxo é muito alta, a adsorção não ocorrerá devido à falta de tempo de contato (SUZUKI, 1990; XU et al., 2013). A partir da integração da área sob o conjunto de dados é possível estimar a capacidade de adsorção da coluna, que neste caso corresponde a 13,30 e 16,61 mg g^{-1} . Da mesma forma que a zona de transferência de massa, a capacidade de adsorção pode ser aumentada diminuindo o fluxo volumétrico, que neste caso tende a diminuir a capacidade global de adsorção e outras variáveis operacionais. Levando em consideração os resultados obtidos, é possível confirmar que o biocarvão ativado desenvolvido pode ser empregado na adsorção de diuron. Porém, a vazão volumétrica deve ser otimizada para garantir que a coluna apresente melhores condições operacionais, maior t_e e maior capacidade de adsorção.

Foram estimados parâmetros de acordo com os modelos escolhidos: Thomas, Yan, Yoon-Nelson e Bohart-Adams. Todos os modelos apresentam alto coeficiente de correlação ($R^2 > 0,99$) e baixos valores de DP e MSE. O modelo de Thomas e Yan previu a capacidade de adsorção da coluna com erro inferior a 1%. Porém, os dados para visar a escolha de um modelo que

represente melhor os dados experimentais, então é necessário a comparação entre a variação do BIC. O primeiro aspecto encontrado é que Thomas, Yoon-Nelson e Bohart-Adams apresentaram valores de ΔBIC semelhantes, sendo diferentes apenas no décimo segundo caso. Isto está diretamente relacionado com a natureza da função dos três modelos, que são diferentes apenas no que diz respeito aos modelos. Explica-se por que esses modelos são frequentemente chamados de modelos dinâmicos, onde a previsão é muitas vezes semelhante (FRANCO et al., 2017). Ao comparar qualquer um dos modelos dinâmicos com o modelo Yan, constatou-se que o ΔBIC é 6,850 e 7,835. Levando em consideração a explicação já dada em relação ao ΔBIC , isso indica que o modelo com menor BIC é o adequado. Assim, qualquer um dos modelos dinâmicos pode ser empregado para a representação dos dados experimentais.

Figura 2 - Curvas de degradação por adsorção de diuron em biocarvão ativado ($m_{ads} = 30,9$ g; $C_0 = 100$ e 200 mg L⁻¹; $Q = 20$ mL min⁻¹)



Fonte: autores.

4 CONCLUSÃO

Foi utilizado a biomassa residual produzida pela espécie *Calophyllum inophyllum*, a partir da carbonização dos frutos com cloreto de zinco, produzindo biocarvão ativado altamente poroso. Para analisar o desempenho do material, o experimento simulado de efluente contendo uma mistura de herbicidas foi realizado. A dosagem de 1,5 g L⁻¹ permitiu a remoção de 63,45% dos contaminantes presentes na água. Os resultados obtidos a partir da adsorção em leito fixo indicam que o biocarvão ativado pode ser empregado na remoção de diuron em até 154,12 min. Porém, uma investigação quanto ao efeito da vazão volumétrica deve ser realizada, para garantir melhores resultados operacionais. Todos os modelos inovadores apresentaram excelentes indicadores estatísticos, sendo os modelos dinâmicos os adequados para representar os dados experimentais. Dessa forma, o biocarvão ativado da biomassa residual pode ser utilizado para o tratamento de efluentes contendo o herbicida diuron.

REFERÊNCIAS

- 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.
- Franco, D.S.P.; Tanabe, E.H.; Dotto, G.L. Continuous Adsorption of a Cationic Dye on Surface Modified Rice Husk: Statistical Optimization and Dynamic Models (2017). *Chem Eng Commun* 204:625–634.
- Georgin, J.; Franco, D.S.P.; Netto, M.S.; Piccilli, D.G.A.; Foletto, E.L.; Dotto, G.L. (2021) Adsorption investigation of 2,4-D herbicide on acid-treated peanut (*Arachis hypogaea*) skins. *Environ Sci Pollut Res* 28:36453–36463.
- Giacomazzi, S.; Cochet, N. Environmental impact of diuron transformation: a review (2004). *Chemosphere*, 56, pp. 1021-1032.
- Hall, K.E.; Ray, C.; Ki, S.J.; Spokas, K.A.; Koskinen, W. C. Pesticide sorption and leaching potential on three Hawaiian soils *J. Environ. Manag.*, 159 (2015), pp. 227-234.
- 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-Bandegharai, 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.
- Ndjientcheu Yossa, L. M.; Ouiminga, S. K.; Sidibe, S. S.; Ouedraogo. I.W.K. Synthesis of a cleaner potassium hydroxide-activated carbon from baobab seeds hulls and investigation of adsorption mechanisms for diuron: chemical activation as alternative route for preparation of activated carbon from baobab seeds hulls and adsorption (2020). *Scientific African*, Volume 9, September 2020.
- Salomón, Y.L. d. O.; Georgin, J.; Franco, D.S.P., et al. Powdered biosorbent from pecan pericarp (*Carya illinoensis*) as an efficient material to uptake methyl violet 2B from effluents in batch and column operations (2020). *Adv Powder Technol* 31:2843–2852.
- Suzuki, M. (1990) *Adsorption engineering*, 1st edn. Elsevier
- Xu, Z.; Cai, J.; Pan, B-C. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems (2013). *J Zhejiang Univ Sci A* 14:155–176.