

## ADSORÇÃO DE 3-(3,4-DICLOROFENIL)-1,1-DIMETILURÉIA (DIURON) UTILIZANDO PINHA DE *Pinus elliottii*

T. J. LOPES<sup>1</sup>, M. S. CAMARGO<sup>1</sup>, M. D. SCARDUELI<sup>1</sup>, N. L. SANTOS<sup>1</sup>, M. A. SANTOS<sup>1</sup>, M. B. QUADRI<sup>2</sup>, M. H. S. KURZ<sup>1</sup> e F. F. GONÇALVES<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos.

<sup>2</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: tjlopes@furg.br

**RESUMO** – O presente trabalho objetivou a utilização de um material adsorvente alternativo, pinha de *Pinus elliottii*, como adsorvente de baixo custo para a remoção do herbicida Diuron de recursos hídricos. Os ensaios de adsorção foram conduzidos em sistema em batelada para avaliar a cinética e a isoterma de adsorção. Também, foi avaliada a influência de 3 fatores utilizando técnicas de planejamento experimental: A) Concentração dos herbicidas (1 e 3 mg.L<sup>-1</sup>); B) Massa de pinha (2 e 5g) e C) tempo (50min e 2 horas). A concentração de Diuron foi determinada através da utilização de um HPLC-DAD com fase móvel acetonitrila:água pH 3,0 (220 nm). Os resultados obtidos demonstram que a pinha apresenta um melhor ajuste para isoterma de Freundlich (correlação de 0,9939), todos os fatores testados se mostraram significativos e foi obtida uma adsorção máxima de 80% da concentração inicial de herbicida. Portanto, a pinha se mostrou um adsorvente promissor para a adsorção do Diuron em meio aquoso.

### 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é responsável pelo consumo de cerca de 50% da quantidade de agrotóxicos utilizados na América Latina, o que envolve um comércio estimado em cerca de US\$ 2.56 bilhões em 1998 (SINDAG, 2012).

A água é um dos constituintes essenciais do meio ambiente para a sobrevivência dos organismos vivos, fazendo parte dos ciclos biológicos, geológicos e químicos que mantém em equilíbrio os ecossistemas. Além, da manutenção da vida, a água tem uso primordial na agricultura, indústria, alimentação e recreação. No entanto, a má disposição final de agrotóxicos e efluentes, promovem um grande problema de agressão aos recursos hídricos, pois se estes não forem tratados e dispostos devidamente, causam uma série de problemas físicos, químicos e biológicos num corpo d'água (Porto, 1991).

Neste cenário, foi utilizado neste estudo, o herbicida DIURON que é indicado para as culturas de cana-de-açúcar, citros, café, algodão, entre outras. O diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia], pertencente ao grupo químico das feniluréias (Musumeci *et al.*, 1999).

O impacto das águas contaminadas no meio ambiente depende da sua composição química, da quantidade e da velocidade com que estes são lançados no meio e da capacidade daquele ambiente natural em neutralizar os efeitos adversos causados pelos poluentes (Soares, 2005). Existem vários procedimentos disponíveis para a remoção de agrotóxicos de água: degradação fotocatalítica (Gong *et al.*, 2011), processos oxidativos avançados (Zhou *et al.*, 2011), tratamentos biológicos (Katayama e Matsumura, 1993) e adsorção (Santos *et al.*, 2013; Al-Muhtase *et al.*, 2011).

A adsorção é um dos métodos mais eficientes empregados na remoção de cor, odor, óleos e poluentes orgânicos. Muitos materiais de baixo custo têm sido estudados devido às suas vantagens econômicas. Dentre esses, podemos citar: madeira, casca de laranja, bagaço de cana-de-açúcar, argilas, sílica, casca de amendoim, bambu etc (Namasivayam *et al.*, 1996).

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da utilização de um material adsorvente alternativo, pinha de *Pinus elliotti*, como adsorvente de baixo custo para a remoção de Diuron de recursos hídricos.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos em sistema estático (batelada) foram conduzidos a 20°C, agitação de 150 rpm, com 40 mL de solução de Diuron de concentração inicial (0,3 a 3,7 mg.L<sup>-1</sup>) e foi adicionada massa de pinha conhecidas. Após determinados períodos de tempo, foram retiradas alíquotas do sobrenadante para realizar a determinação da concentração de herbicida em um HPLC-DAD com fase móvel acetonitrila:água pH 3,0 e um comprimento de onda de 220 nm.

### 2.1. Isotermas e Cinética de Adsorção

O conjunto de valores experimentais obtidos procurou-se descrever através de modelos de mecanismos simultâneos de difusão no interior da partícula e de convecção na superfície externa da mesma. A Equação 1 representa o balanço diferencial de massa na partícula incluindo a parcela de adsorção sobre a fase sólida, dada pelo segundo termo do membro esquerdo.

$$\epsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{ef} \epsilon_p \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (1)$$

$$\text{Condição inicial: } t=0 ; \quad C_i=0; q_i=0 \quad (1.a)$$

Condição de contorno:

$$\text{No centro da partícula: } r=0 ; \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (1.b)$$

Na superfície externa:  $r=R$  ; 
$$\frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{k_{\text{conv}}}{D_{\text{ef}}} (C^\infty(t) - C_i) \quad (1.c)$$

Onde  $\varepsilon_p$ = porosidade da partícula;  $C_i$ = concentração de herbicida na fase líquida no interior dos poros da partícula ( $\text{mg.cm}^{-3}$ );  $\rho_d$ = massa específica da partícula ( $\text{g.cm}^{-3}$ );  $q_i$ = concentração de herbicida na fase sólida ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $D_{\text{ef}}$ = coeficiente de difusão efetivo ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ );  $t$ = tempo (s);  $r$ = coordenada radial (cm);  $C^*$ = concentração de herbicida na fase líquida no interior dos poros da partícula em equilíbrio ao final de um processo de adsorção ( $\text{mg.cm}^{-3}$ );  $R$ = raio da partícula (cm);  $k_{\text{conv}}$ = coeficiente convectivo de transferência de massa ( $\text{cm.s}^{-1}$ );  $C^\infty(t)$ = concentração “bulk” na fase líquida externa à partícula ( $\text{mg.cm}^{-3}$ ).

Dois modelos foram testados para a isoterma de adsorção:

Freundlich: 
$$q_i = k C_i^n \quad (2)$$

Com  $k$  e  $n$  = constantes do modelo a serem ajustados aos dados experimentais.

Langmuir: 
$$q_i = \frac{q_0 b C_i}{1 + b C_i} \quad (3)$$

Com  $q_0$  = quantidade máxima adsorvida na fase sólida;  $1/b$  = constante de equilíbrio; sendo  $q_0$  e  $b$  também ajustados aos dados experimentais.

Como os dados experimentais de concentração ao longo do tempo são obtidos como uma média na fase líquida fora da partícula, os resultados do modelo devem ser expressos segundo uma concentração média calculada a partir da integração dos perfis de concentração no interior da partícula.

Para modelo de Freundlich: 
$$\bar{C}(t) = C_0^\infty - \frac{3}{R^3} \int_0^R (\varepsilon_p + \rho_d k n C_i^{n-1}(t)) C_i(t) r^2 dr \quad (4)$$

Para o modelo de Langmuir: 
$$\bar{C}(t) = C_0^\infty - \frac{3}{R^3} \int_0^R \left( \varepsilon_p + \frac{q_0 b}{(1 + b C_i(t))^2} \right) C_i(t) r^2 dr \quad (5)$$

Onde:  $C_0^\infty$  é a concentração *bulk* na fase externa à partícula no tempo  $t=0$ .

O número adimensional de Biot de massa é definido por: 
$$Bi = \frac{K_{\text{conv}} R}{D_{\text{ef}}} \quad (6)$$

As equações e condições que compõem o modelo foram resolvidas, no *software* Mathematica versão 5.1<sup>®</sup>, pelo método de diferenças finitas, observando-se critérios de unicidade de solução,

convergência numérica e fechamento de balanço de massa.

## 2.2. Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta utilizada em muitos processos de análise, formulações de novos sistemas de operações e aprimoramento de sistemas de operações usuais. Na obtenção na adsorção do herbicida Diuron na pinha foi avaliada a influência das seguintes variáveis: A) Tempo; B) Massa de pinha e C) Concentração inicial de Diuron; com seus respectivos níveis de variação mostrados na Tabela 1. Foi adotado um planejamento e delineamento central composto rotacional (DCCR).

Tabela 1 - Fatores e níveis estudados no planejamento experimental.

	Níveis codificados				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Tempo (min)	20	50	95	140	170
Massa de Pinha(g)	1,0	2,0	3,5	5,0	6,0
Concentração Inicial de Diuron (g.L <sup>-1</sup> )	0,3	1,0	2,0	3,0	3,7

Os resultados obtidos foram analisados através do *software* Statistica<sup>®</sup> utilizando a Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR) com o objetivo de obter a condição ótima de operação.

Para este teste estatístico, foi escolhido o modelo linear com os efeitos principais e suas interações. Também, foi suposto que os desvios variam segundo uma distribuição normal, sendo que, para o planejamento fatorial completo a média populacional  $\eta(x_1, x_2)$  pode ser representada por uma combinação linear das variáveis  $x_1$  e  $x_2$  (Equação 7).

$$\eta(x_1, x_2) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \quad (7)$$

Onde:  $\beta_0$  é o valor da média global das respostas e  $\beta_1$  e  $\beta_2$  representam os valores populacionais dos efeitos lineares dos efeitos principais e do efeito da interação, por unidade de  $x_1$  e  $x_2$ .

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Isotermas e Cinética de Adsorção

Na Tabela 2 são apresentados os valores obtidos modelando os dados experimentais em batelada da adsorção do herbicida Diuron utilizando como meio adsorvente a pinha do *Pinus elliotti*. A isoterma e os ensaios cinéticos foram procedidos à temperatura de 20°C.

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros ajustados para o modelo de isoterma de Freundlich, o qual apresentou melhor ajuste. O valor do número de Biot baixo significa que maior foi a influência da resistência externa sobre o mecanismo de difusão.

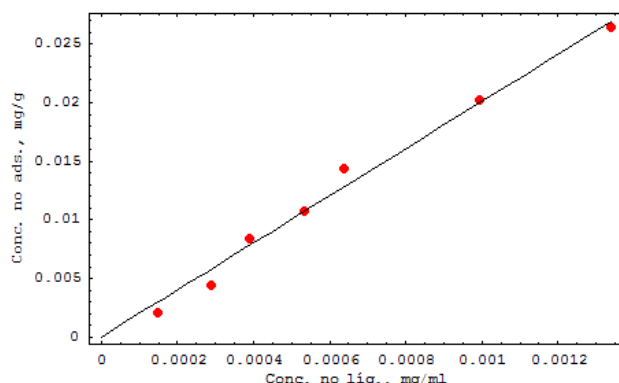


Figura 1: Isoterma de Adsorção do herbicida Diuron em pinha- Modelo de Freundlich.

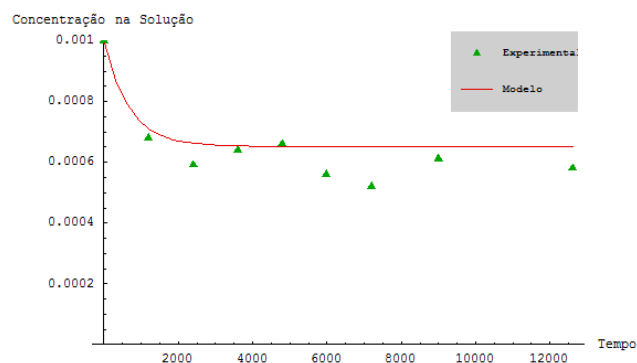


Figura 2: Cinética de Adsorção do Diuron em pinha ( $C_0 = 0,001 \text{ mg/mL}$ ).

Tabela 2 - Condições experimentais e parâmetros do modelo para o processo de adsorção em batelada.

R (cm)	0,313
$D_{ef} (\text{cm}^2 \text{ min}^{-1})$	0,0091
$K_{conv} (\text{cm min}^{-1})$	0,00055
$\epsilon_p$	0,30
$\rho_d (\text{g cm}^{-3})$	0,25
Conc. inicial de corante no meio externo da partícula ( $\text{mg mL}^{-1}$ )	0,001
Conc. de inicial de corante no interior da partícula ( $\text{mg mL}^{-1}$ )*	0,000001
Volume Solução (mL)	40
Massa Adsorvente (g)	1,0
Biot	0,018
<b>Parâmetros do modelo Freundlich e índices estatísticos</b>	
k	20,0449
n	0,9993
Variança	$1,16 \times 10^{-6}$
Coef. de correlação	0,9939

\* Considerou-se uma pequena concentração inicial na partícula devido à singularidade apresentada pelo modelo de Freundlich em concentração zero.

### 3.2. Planejamento experimental

Um planejamento estrela foi utilizado para avaliar a influência das variáveis: A) Tempo, B) Massa de adsorvente (Pinha) e C) Concentração inicial de herbicida (Diuron), com níveis codificados predefinidos, sobre a concentração final de Diuron no final do processo de adsorção. A Tabela 3 mostra a matriz de planejamento estrela e a as respostas obtidas para cada ensaio.

Através dos resultados obtidos na Tabela 3, realizou-se uma análise dos efeitos das três variáveis independentes estudadas sobre as respostas obtidas nos experimentos e seus respectivos índices estatísticos, que é apresentada na Tabela 4.

Tabela 3 - Matriz do planejamento experimental estrela, com suas respectivas respostas.

Ensaio	Fatores			Resposta
	Tempo (min)	Massa de Pinha (g)	Conc. inicial de Diuron (mg.L <sup>-1</sup> )	Conc. final de Diuron (mg.L <sup>-1</sup> )
1	50(-1)	2 (-1)	1(-1)	0,283
2	140(+1)	2(-1)	1(-1)	0,02
3	50(-1)	5(+1)	1(-1)	0,234
4	140(+1)	5(+1)	1(-1)	0,017
5	50(-1)	2(-1)	3(+1)	0,668
6	140(+1)	2(-1)	3(+1)	0,07
7	50(-1)	5(+1)	3(+1)	0,066
8	140(+1)	5(+1)	3(+1)	0,033
9	20(-1,68)	3,5(0)	2,0(0)	0,516
10	170(+1,68)	3,5(0)	2,0(0)	0,433
11	95(0)	1,0(-1,68)	2,0(0)	0,659
12	95(0)	6,0(+1,68)	2,0(0)	0,327
13	95(0)	3,5(0)	0,3(-1,68)	0,108
14	95(0)	3,5(0)	3,7(+1,68)	1,443
15	95(0)	3,5(0)	2,0(0)	0,379
16	95(0)	3,5(0)	2,0(0)	0,404
17	95(0)	3,5(0)	2,0(0)	0,367

(-1,68), (-1), (0), (+1) e (+1,68) são os Níveis de variação dos fatores.

Tabela 4- Cálculos dos efeitos e respectivos índices estatísticos em relação à resposta.

	Efeito	Desvio Padrão	Teste t de Student	Nível p	-95% Limite de Confiança	+95% Limite de Confiança
Média/Interações	0,3545	0,0046	77,4370	0,0002	0,3348	0,3742
(A) Tempo (min)	-0,1833	0,0102	-17,9329	0,0031	-0,2273	-0,1393
(B) Massa de pinha (g)	-0,1830	0,0102	-17,9088	0,0031	-0,2270	-0,1391
(C) Conc. inicial de Diuron (g.L <sup>-1</sup> )	0,3702	0,0102	36,2232	0,0008	0,3262	0,4142

Nota-se pela Tabela 4 que todos os efeitos são estatisticamente significativos para o nível de confiança adotado de 95%, pois o fato do intervalo de confiança não conter o número zero indica que o fator em análise não apresenta efeito nulo, ou seja, ser considerado significativo no nível de

confiança testado. Em relação à análise dos sinais algébricos dos efeitos encontrados, estes estão de acordo com o conhecimento que se tem dos fenômenos envolvidos. No que diz respeito à massa de pinha(B) um aumento da quantidade de adsorvente contribui para uma menor concentração do herbicida presente no final do processo de adsorção.

O modelo ajustado (Equação 8) é adequado para previsão de perfis do volume de gás produzido, conforme mostrado nas Figuras 2 a 4, que apresentam as curvas de nível geradas pelo modelo linear.

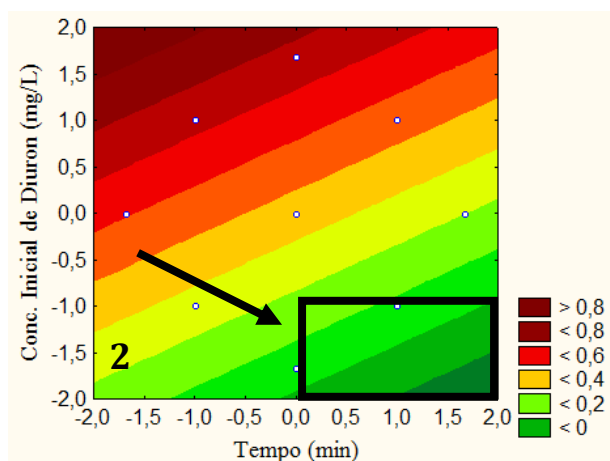
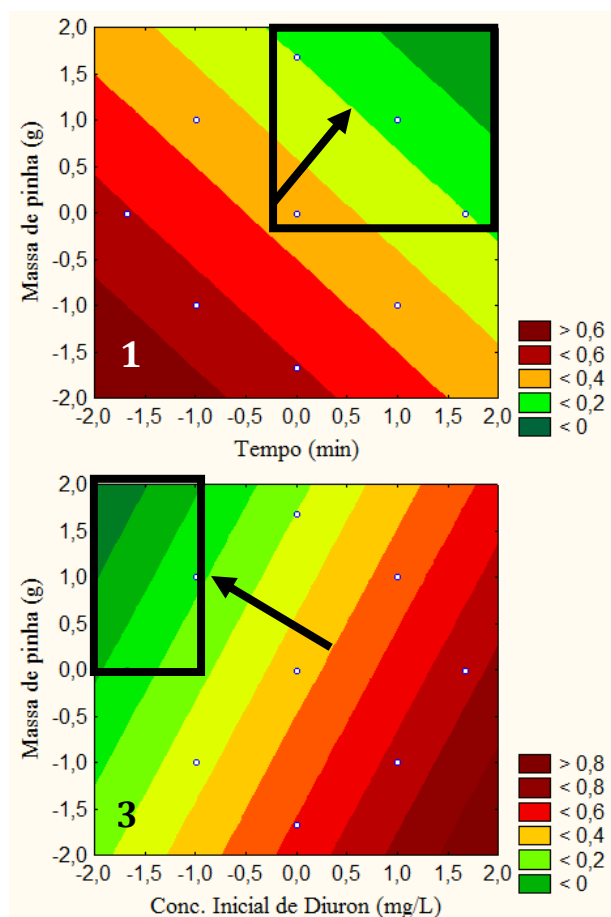


Figura 2: Gráfico de Curvas de níveis para os fatores Massa de Pinha e Tempo em relação à Concentração final de Diuron.

Figura 3: Gráfico de Curvas de níveis para os fatores Concentração inicial de Diuron e Tempo em relação à Concentração final de Diuron.

Figura 4: Gráfico de Curvas de níveis para os fatores Massa de Pinha e Concentração inicial de Diuron em relação à Concentração final de Diuron.

Conforme mostra as Figuras 2, 3 e 4 verifica-se, principalmente, que com o aumento da massa de adsorvente, tempo e com a diminuição da concentração inicial de Diuron após o processo de adsorção, encontra-se num nível mínimo na região ótima de processo com massa de adsorvente de 3,5 a 6,5g (níveis 0 a +2,0), tempo de 95 a 185 minutos (níveis 0 a +2,0) e concentração inicial de Diuron abaixo de 1 mg.L<sup>-1</sup> (nível -1). O modelo para o processo de adsorção do Diuron, para os níveis testados, é representado pela Equação 8.

$$A = 0,3545 - 0,0916 B - 0,0915 C + 0,1851 D \quad (8)$$

onde: “A” é a concentração final de Diuron (g.L<sup>-1</sup>); B é o tempo (min); C é a massa de pinha (g); e D é a concentração inicial de Diuron (g.L<sup>-1</sup>).

## 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram que a pinha apresenta um melhor ajuste para isoterma de Freundlich (coeficiente de correlação de 0,9939), todos os fatores testados se mostraram significativos e foi obtida uma adsorção máxima de 80% da concentração inicial de herbicida. Portanto, a pinha se mostrou um adsorvente promissor para a adsorção do Diuron em meio aquoso.

## 5. REFERÊNCIAS

MUSUMECI, M.P.; NAKAGAWA, L.E.; LUCHINI, L.C.; MATALLO, M.B.; ANDREA, M.M. Degradação do diuron-14C em solo e em plantas de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*). *Pesq. Agro. Bras.*, 30, p.775-778, 1995.

NAMASIVAYAM, C. MINIASAMY, N.; GAYATRI, K.; RANI, M.; RANGANATHAN, K. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresour. Biotechnol.*, 57, p 37-43, 1996.

PORTO, R. L. L. *Hidrologia Ambiental. Associação Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 3, 1991.

SINDAG - *Sindicato Nacional das Indústrias de Defensivos Agrícolas*, <http://www.sindag.com.br>. Acessada em: 23/04/2012.

SOARES, H. M. V *Curso de Tratamento Biológico de Resíduos. Florianópolis: UFSC*, cap. I.1. p. 11-12, 2005.

GONG, J.; YANG, C.; PU, W.; ZHANG, J. Liquid phase deposition of tungsten doped TiO<sub>2</sub> films for visible light photoelectrocatalytic degradation of dodecylbenzenesulfonate, *Chem. Eng. J.* , 167, p. 190-197, 2011.

KATAYAMA, A.; MATSUMURA, F. Degradation of organochlorine pesticides, particularly endosulfan, by *Trichoderma harzianus*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, p. 1059-1065, 1993.

AL-MUHTASE, A. H.; IBRAHIM, K. A.; ALBADARIN, A. B.; ALI-KASHMAN, O.; WALKER, G. M.; AHMAD, M. N. M. Remediation of phenol-contaminated water by adsorption using poly (methyl methacrylate) (PMMA), *Chem. Eng. J.* 168, p. 6991-699, 2011.

ZHOU, T; LIM, T.-T.; CHIN, S.-S.; FANE, A.G. Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment, *Chem. Eng. J.*, 166, p. 932-939, 2011.