



UTILIZAÇÃO DA CASCA DE TANGERINA PARA ADSORÇÃO DE ATRAZINA E DIURON DE ÁGUAS CONTAMINADAS

Luís Fernando Cusioli¹ Charleston de Oliveira Bezerra¹ Heloise Beatriz Quesada²
Aline Takaoka Alves Baptista³ Rosângela Bergamasco⁴

¹Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. (luiscusioli@gmail.com)

²Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

³Pós-Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

⁴Docente da Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Recebido em: 22/09/2018 – Aprovado em: 23/11/2018 – Publicado em: 03/12/2018
DOI: 10.18677/EnciBio_2018B117

RESUMO

O setor agrícola tem almejado um aumento na produção e na lucratividade usando desta forma uma concentração elevada principalmente de herbicidas, inseticidas e fungicidas. Com base no grande número de reclamações referentes aos pesticidas, cresce a procura por componentes eficazes para redução de contaminantes na natureza. Dentre as técnicas de tratamento de água, a adsorção é apontada como uma excelente opção para redução destes compostos, considerando sua ampla aplicabilidade, baixo valor e além de ser um método prático. Desta forma o presente trabalho teve como objetivo estudar os parâmetros experimentais como a capacidade de adsorção da casca da tangerina, após tratamento químico seguido de térmico no processo de bioadsorção dos herbicidas atrazina e diuron de águas poluídas. As cascas de tangerina foram tratadas química e termicamente e posteriormente caracterizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios de adsorção foram feitos avaliando-se parâmetros de massa de adsorvente, pH e tempo de agitação na remoção dos contaminantes. Como resultados obteve-se o pH 10, massa de 0,5g do adsorvente e velocidade de agitação de 180 rpm apresentaram-se mais eficazes para a remoção do diuron. Já para a remoção da atrazina de solução aquosa o pH 4, massa de 0,5 g de bioadsorvente e velocidade de agitação de 180 rpm, apresentaram os melhores resultados.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, herbicidas, tratamento de água.

USE OF THE TANGERINE BARK FOR ADSORPTION OF ATRAZINE AND DIURON FROM CONTAMINATED WATER

ABSTRACT

Modern agriculture aimed at increasing productivity and maximizing profits uses a high load of agrochemicals, mainly herbicides, insecticides and fungicides. Due to the considerable increase in reports involving pesticides, the need arises to find an efficient and low cost way to remove these compounds from the environment. Among

water treatment techniques, adsorption is considered one of the best alternatives for the removal of soluble and insoluble organic pollutants, considering its universal nature, low cost and ease of operation. In this way the work had as objective to evaluate the experimental parameters as the adsorption capacity of the tangerine bark after chemical treatment followed by thermal in the biosorption process of the herbicides atrazine and diuron of contaminated water. The tangerine peels were chemically and thermally treated and later characterized by means of scanning electron microscopy. The adsorption tests were carried out by evaluating parameters of adsorbent mass, pH and agitation time in the removal of the contaminants. As results, pH 10, mass of 0.5 g of biosorbent and speed of shaking of 180 rpm were the best experimental parameters for reducing diuron. For the removal of atrazine from aqueous solution pH 4, mass of 0.5 g of biosorbent and speed of agitation of 180 rpm, presented the best results.

KEYWORDS: adsorption, herbicides, water treatment.

INTRODUÇÃO

A água de mananciais superficiais pode conter impurezas, tais como sedimentos, partículas em suspensão, dissolvidas e coloidais, além de microrganismos patogênicos, sendo conveniente a remoção de tais impurezas para sua utilização doméstica (ARANTES et al., 2012).

Considerando a poluição por agrotóxicos, tem-se em mente que o setor agrícola contribui intensamente na poluição do meio ambiente. Este setor tem buscado cada vez mais o aumento da produção juntamente com o aumento da lucratividade, usando desta forma uma quantidade elevada de agroquímicos, principalmente herbicidas, inseticidas e fungicidas (GRÜTZMACHER et al., 2008).

Esta alta concentração de componentes químicos presentes na natureza tem crescido continuamente tendo em vista que esses compostos são muito resistentes tanto nas águas como nos solos proporcionando perigos a fauna e flora de todo o mundo (SOLIS et al., 2016). Assim, as empresas produtoras de pesticidas e herbicidas vem crescendo exponencialmente por conta da expansão do setor agrícola. Como resultado disso tudo tem-se os efeitos negativos à saúde da população relacionada a presença destes compostos químicos na natureza (FLORES et al., 2004).

Desta maneira, tendo em vista o crescimento dos problemas relacionados aos pesticidas tem-se aumentado a procura por formas alternativas que sejam eficazes, de baixo valor para a eliminação desses compostos da natureza, contudo grande parte desses pesticidas necessitam de um tratamento mais específico tendo em vista sua elevada persistência e reduzida biodegradabilidade (OLLER et al., 2006).

Dentre as técnicas de tratamento de água, a adsorção é apontada como uma excelente opção para redução destes compostos, considerando sua ampla aplicabilidade, baixo valor e além de ser um método prático. Basicamente, esse processo é a acumulação de uma substância, no caso, poluente, na superfície de adsorvente SÓLIDO (ALI et al., 2012).

Com base nas informações relatadas, o presente trabalho teve como objetivo analisar os parâmetros experimentais como a capacidade de adsorção (q_e) da casca da tangerina *in natura* (*Citrus reticulata* Blanco), depois de tratamento químico seguido do térmico no processo de biossorção dos herbicidas atrazina e diuron de águas contaminadas.

MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCBA) da Universidade Estadual de Maringá – Campus sede Maringá.

Preparo da casca de tangerina: Primeiramente as cascas de tangerina *in natura* (*Citrus reticulata* Blanco) foram lavadas com água deionizada e trituradas em liquidificador industrial (Poli LS04MB) e a secagem foi realizada em estufa micro processada com circulação (SX CR/42) à 105°C por um período de 12h. O bioassorvente usado foi feito a partir de cascas de tangerina previamente lavada e realizado o tratamento químico com ácido clorídrico 0,1M por 4h, logo após realizou-se a lavagem com água deionizada e seca em estufa à 105°C, esse processo possui função de remover a matéria orgânica e inorgânica presente no bioassorvente, produtos extraíveis como grupos funcionais que possam vir a interferir na interação do contaminante com a superfície do adsorvente. O tratamento térmico foi realizado em forno mufla a 300 °C (Quimis®) após o processo o bioassorvente foi submetido a um dessecador para a amostra atingir a temperatura ambiente, então as partículas foram separadas por tamanho através de peneiramento, seleciono as partículas com diâmetro médio de 500µm, devido ao maior rendimento (AKHTAR et al., 2007).

Análise estruturais de morfologia: Posteriormente, as amostra da casca de tangerina tratada termicamente foram analisadas em microscopia eletrônica de varredura (MEV), no equipamento Superscan SS 550 (Shimadzu).

Preparo da solução e ensaios de adsorção de atrazina e diuron: As soluções de atrazina e diuron foram preparadas com base em um produto comercial de atrazina e diuron (500 SC Nortox®), 25mL de solução de atrazina e diuron, ambas com concentração de 10 mg L⁻¹, foram colocadas em contato com o adsorvente sob agitação em mesa agitadora orbital (Tecnal TE-4200) a 180 rpm. As alíquotas foram retiradas e filtradas em membranas de acetato de celulose de 45µm após o tempo de contato desejado. As leituras da concentração final de atrazina e diuron foram realizadas em espectrofotômetro (Hach DR 5000) à 222 e 247nm, respectivamente. O qe do diuron e atrazina em solução aquosa está sendo demonstrada pela Equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo, C₀ a concentração inicial, C_e a concentração em equilíbrio na solução (mg L⁻¹) após o tempo pé estabelecido, V o volume da solução de diuron e atrazina (L) e m a massa (g) de bioassorvente utilizado.

Planejamento experimental Para que fossem obtidas as melhores condições dos parâmetros que interferiram significativamente no mecanismo de remoção da atrazina e diuron de águas contaminadas, utilizou-se neste trabalho, o planejamento experimental de Plackett e Burman com ponto central.

Com esse objetivo, foram selecionados três parâmetros utilizados na bioassorção: massa de adsorvente, pH e tempo de agitação. Foram realizados 8 experimentos em duplicita e três experimentos com os pontos centrais para avaliar os três fatores que poderiam influenciar na capacidade de bioassorção das cascas da tangerina modificadas para a redução dos pesticidas estudados. Para cada variável foram escolhidos 3 níveis codificados: (-1) para menor valor, (0) para o ponto central e (+1) para o maior valor conforme Tabela 1. Os ensaios foram realizados em duplicita.

TABELA 1: Para cada variável foram escolhidos 3 níveis codificados: (-1) para menor valor, (0) para o ponto central e (+1) para o maior valor

Variáveis	Níveis		
	(-1)	(0)	(+1)
Massa (g)	0,1	0,3	0,5
pH	4	7	10
Tempo de agitação (min)	60	90	120

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) da casca da tangerina em duas magnitudes (A) magnitude de 50 x (B) magnitude de 120 x.

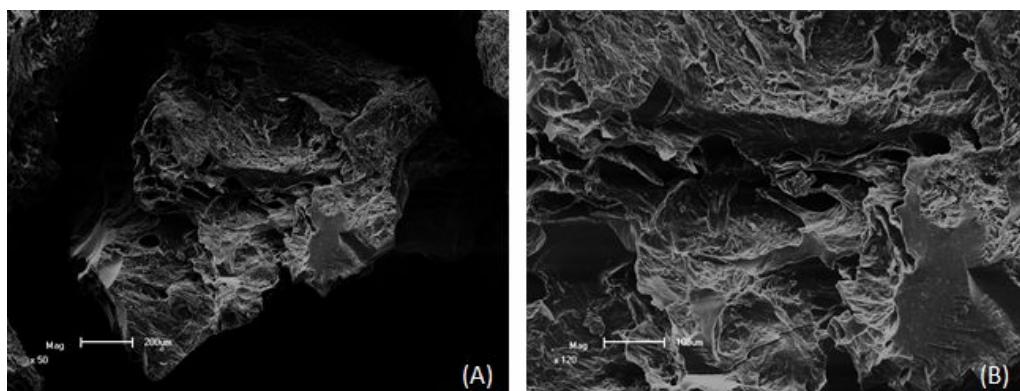


FIGURA 1: Microscopia eletrônica de varredura das cascas de tangerina tratada.

Ao analisar a Figura 1, observou-se que os materiais apresentaram características morfológicas distribuídas com heterogeneidade e relativamente porosas que podem ser favoráveis para bioassorção de espécies químicas metálicas ou orgânicas (ARAÚJO et al., 2011).

A partir dos valores experimentais obtidos do planejamento estatístico foi gerado um gráfico de superfície de resposta, no intuito de descrever o comportamento da capacidade de adsorção (q_e) com a variação do pH que representa o modelo estatístico do experimento realizado com velocidade de 180 rpm.

É possível observar na Figura 2 as superfícies de respostas da casca da tangerina para a bioassorção da atrazina e na Figura 3 as superfícies de respostas da casca da tangerina para bioassorção do diuron, que a área mais avermelhada no gráfico representa a resposta das melhores condições para o processo de bioassorção do diuron, indicando ainda, que a massa utilizada bem como tempo de contato e o pH da solução afetou significativamente a capacidade de adsorção de ambos os herbicidas.

Nota-se que por meio de ambas superfícies de resposta que a medida que a massa do bioassorvente aumentou, os valores para a capacidade de adsorção (q_e) diminuíram, mesmo com a concentração inicial constante do contaminante (10 mg L^{-1}).

O aumento significativo no percentual de redução geralmente ocorre quando há uma elevação na quantidade de adsorvente devido a uma maior disponibilização de sítios de adsorção, no entanto não afetando de maneira positiva o q_e , uma vez que eventualmente a porcentagem de remoção atinge 100%, não saturando os sítios de adsorção ainda disponíveis (FAN et al., 2017). Isso também é atribuído ao efeito das interações entre as partículas, que acaba levando ao aumento no comprimento do caminho de difusão e a uma redução da área superficial total do adsorvente (ZAGHOUANE-BOUDIAF; BOUTAHALA, 2014).

Analizando separadamente os processos de biossorção da atrazina (Figura 2) e diuron (Figura 3), nota-se que em pH 4 (Figura 2A) é possível maximizar a capacidade de adsorção com massa de aproximadamente 0,50 g de biossorvente.

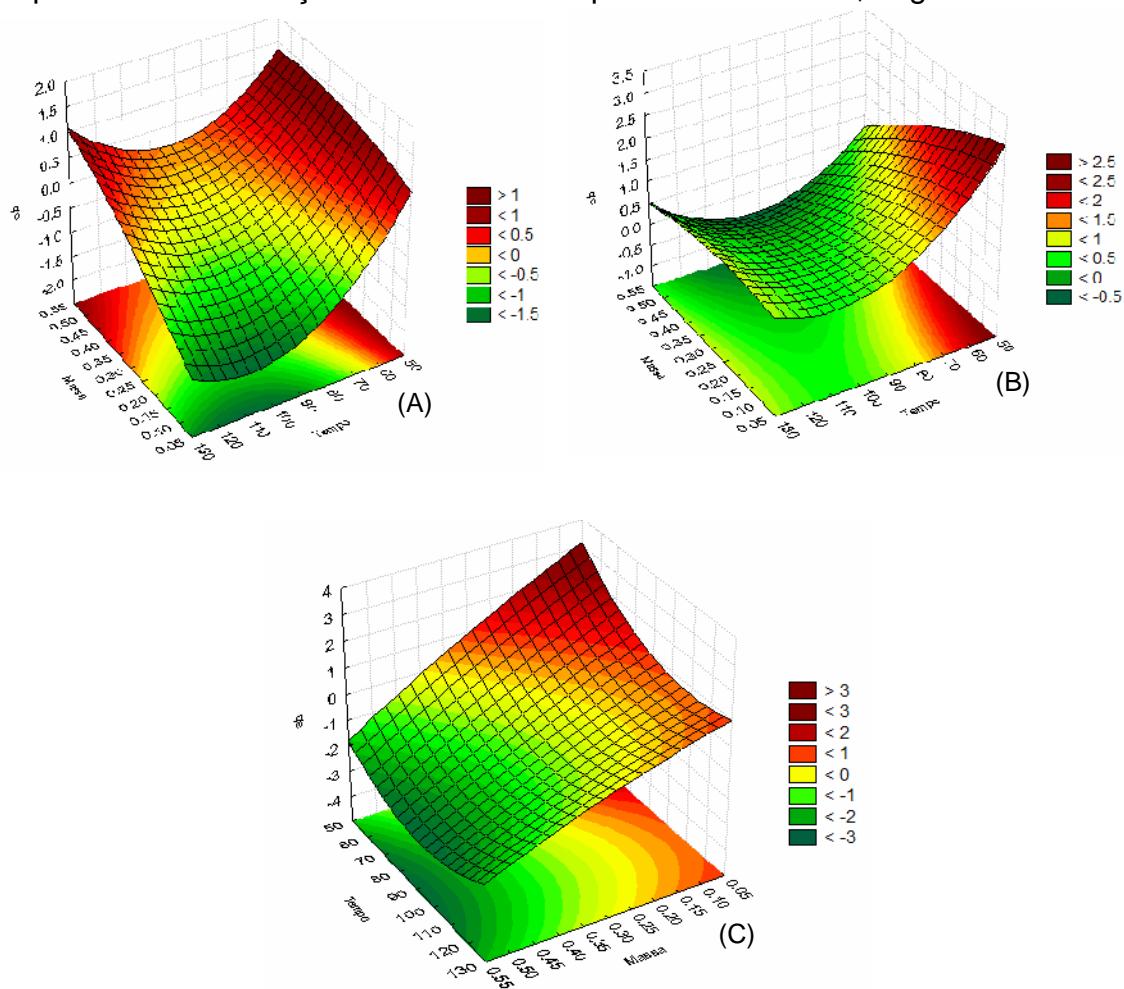


FIGURA 2: Superfícies de resposta do efeito da massa (g) e tempo (min) para a biossorção da atrazina nas cascas de tangerina tratadas pH 4 (A), pH 7 (B), pH 10 (C).

Já em pH 7 e pH 10 (Figura 2B e Figura 2C respectivamente), nota-se que a capacidade máxima de adsorção pode ser obtida com tempo de contato de apenas 50 minutos com massa de apenas 0,5g de adsorvente, porém é evidente que a melhor superfície de resposta, quando considerados os valores de q_e , é obtida em pH 10 pois é possível obter melhores adsorções.

É interessante notar que as superfícies de resposta apresentam um comportamento crescente, com exceção da Figura 2A, de modo que seja possível ainda maximizar a eficiência do processo de adsorção, com a redução da massa de bioassorvente utilizada por exemplo. Os melhores níveis de adsorção podem ser explicados pela formação de ligações de hidrogênio, entre os átomos de O, N e H da molécula dos herbicidas e grupos presentes na superfície do bioassorvente. (ERTLI et al., 2004).

Maqueda et al. (2013) sugerem que as estruturas aromáticas planares e os substituintes que retiram os elétrons como Cl^- , parecem favorecer a adsorção de pesticidas, possivelmente pela formação de um complexo dador-aceitador de elétrons entre moléculas de pesticidas e superfícies do adsorvente. Este complexo de superfície de aceitador de elétrons produz uma densidade de carga negativa no átomo de nitrogênio da molécula, que por sua vez afeta a acidez da molécula adsorvida. Devido ao próton de amina ser mais ácido, este sofre uma desprotonação muito rápida para produzir o complexo correspondente de superfície aniónica.

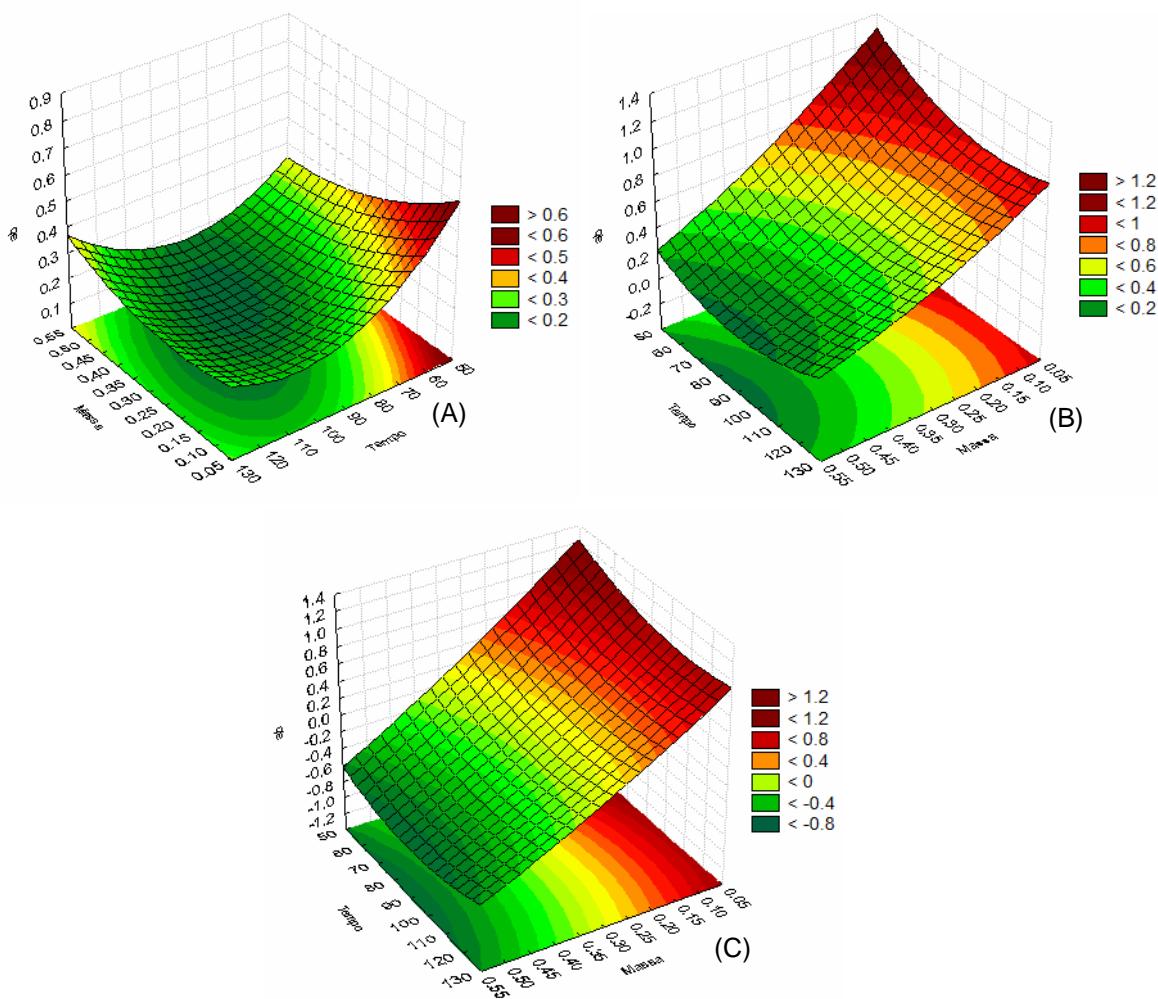


FIGURA 2: Superfícies de resposta do efeito da massa (g) e tempo (min) para a bioassorção do diuron nas cascas de tangerina tratadas. pH 4 (A), pH 7 (B), pH 10 (C).

Comportamento similar é observado quando analisadas as superfícies de respostas para a biossorção do herbicida diuron, sendo necessário apenas 50 minutos para obtenção de maior capacidade de adsorção com massa de apenas 0,5g de adsorvente. Thevenot et al. (2009) relatam que a adsorção dos herbicidas está relacionada com a natureza da matéria orgânica envolvida, aumentando a afinidade entre o contaminante e o biossorvente, este por sua vez é devido a área superficial e os grupos funcionais (anéis aromáticos, compostos hidroxílicos e grupos carboxílicos) presente no adsorvente, aumentando as interações não iônicas, como van der Walls e ligações – .

CONCLUSÃO

Neste estudo foi possível constatar pelo planejamento fatorial estatístico que o pH 10, massa de 0,5g de biossorvente e velocidade de agitação de 180 rpm foram os melhores parâmetros experimentais para a remoção do diuron em solução aquosa E para a redução da atrazina de solução aquosa o planejamento fatorial estatístico que o pH 4, massa de 0,5 g de biossorvente e velocidade de agitação de 180 rpm, apresentaram os melhores resultados

REFERÊNCIAS

- AKHTAR, M.; HASANY, S. M.; BHANGER, M. I.; IQBAL, S. "Sorption potential of moringa oleifera pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions." **Journal Of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 546-556, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.016>>. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.016
- ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater." **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170-183, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.028>>. Doi: 10.1016/j.jenvman.2013.08.028
- ARANTES, C. C.; RIBEIRO, T. A. P.; PATERNIANI, J. E. S. "Processamento de sementes de moringa oleifera utilizando-se diferentes equipamentos para obtenção de solução coagulante." **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, n.6, p. 661-666, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662013000600011>>. Doi: 10.1590/S1415-43662013000600011
- ARAÚJO, C. S. T., ALVES, V. N., REZENDE, H. C., ALMEIDA, I. L. S., de ASSUNCAO, R. M. N., TARLEY, C. R. T., SEGATELLI, M. G. and COELHO, N. M. M. "Characterization and use of Moringa oleifera seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents." **Water Science and Technology**, v. 62, n.9, p. 2198-2203, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2166/wst.2010.419>>. Doi: 10.2166/wst.2010.419
- ERTLI, T.; MARTON, A.; FÖLDÉNYI, R. Effect of pH and the role of organic matter in the adsorption of isoproturon on soils. **Chemosphere**, v. 57, n. 8, p. 771–779, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.009>>. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.07.009

FAN, S., WANG, Y. WANG, ZHEN, T., JIE, T., JUN, L. X. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical. Engineering**, v. 5, n. 1, p. 601–611, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.019>>. Doi: 10.1016/j.jece.2017.12.019

FLORES, A. V., RIBEIRO, J. N. N., ANTONIO, A. Q., ELIANA, L. R. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v. 7, n. 2, p. 111–124, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1414-753X2004000200007>>. Doi: 10.1590/S1414-753X2004000200007

GRÜTZMACHER, D., A. D., AGOSTINETTO, D., LOECK, A. E., ROMAN, R., PEIXOTO, S. C., & ZANELLA, R. "Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil." **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 6, p.632-637, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662008000600010>>. Doi: 10.1590/S1415-43662008000600010

MAQUEDA, C., M. dos SANTOS AFONSO, E. MORILLO, R.M. TORRES SÁNCHEZ, M. PEREZ-SAYAGO, T. UNDABEYTIA. Adsorption of diuron on mechanically and thermally treated montmorillonite and sepiolite. **Applied Clay Science**, v. 72, p. 175–183, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.10.017>>. Doi: 10.1016/j.clay.2013.10.017

OLLER, I., GERNJAK, W., MALDONADO, M. I., PÉREZ-ESTRADA, L. A. SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. MALATO, S. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 3, p. 507–517, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.075>>. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.075

REDDY, D. H. K., SESHAIAH, K., REDDY, A. and LEE, S. "Optimization of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder." **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 3, p. 1077-1086, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.073>>. Doi: 10.1016/j.carbpol.2013.01.073

SOLÍS, R. R., RIVAS, F. J., MARTÍNEZ-PIERNAS, A. A. Ozonation, photocatalysis and photocatalytic ozonation of diuron: Intermediates identification. **Chemical Engineering Journal**, v. 292, p. 72–81, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.005>>. Doi: 10.1016/j.cej.2016.02.005

THEVENOT, M., DOUSSET, S., HERTKORN, N., SCHMITT-KOPPLIN, P., ANDREUX, F. Interactions of diuron with dissolved organic matter from organic amendments. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 14, p. 4297–4302, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.021>>. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.04.021

ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M. Adsorption of 2,4,5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies.

Chemical Engineering Journal,, v. 170, n. 1, p. 120–126, 2014. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.039>>. Doi: 10.1016/j.cej.2014.03.039