



## UTILIZAÇÃO DA PINHA DE *Pinus elliottii* PARA A ADSORÇÃO DO HERBICIDA DIURON

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. H. S. Kurz<sup>1</sup>; F. F. Gonçalves<sup>1</sup>; M.B. Quadri<sup>2</sup>, T. J. Lopes<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Escola de Química e alimentos – Universidade Federal do Rio Grande- Campus Santo Antônio da Patrulha - RS  
Rua Barão do Caí, 125 – CEP:95500-000 – Santo Antônio da Patrulha - RS – Brasil  
Telefone: (51) 3662-7800 – Fax: (51) 3662-7819 – \*Email: tjlopes@furg.br

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos – UFSC  
Campus Universitário, Trindade, Caixa Postal: 476 – CEP: 88040-900 – Florianópolis – SC  
– Brasil. Telefone: (0-55-48)331-9448.

**RESUMO:** Com o mercado agrícola em expansão os investimentos em melhorias na produção de diferentes culturas têm se intensificado, destacando-se os ganhos agrícolas obtidos pela eficiência no controle de espécies infestantes nessas culturas pelo uso do agrotóxico. No entanto, a utilização incorreta e abusiva desses compostos sintéticos tem causado a contaminação do meio ambiente. O presente trabalho tem como objetivo 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 estático (batelada) para avaliar a cinética e a isoterma de adsorção, onde a concentração de Diuron foi determinada através da utilização de um HPLC-DAD com fase móvel acetonitrila:água pH 3,0 e um comprimento de onda de 220 nm. Os resultados obtidos demonstram que a pinha é um adsorvente promissor para a adsorção do herbicida Diuron em meio aquoso.

**PALAVRAS-CHAVE:** herbicida; recursos hídricos; contaminação ambiental.

**ABSTRACT:** Because of the expansion of agricultural market the investments to improve different crops have intensified, especially agricultural gains obtained by efficiency control of weed species in these cultures by the use of pesticides. However the incorrect and abusive use of synthetic compounds can do an environment contamination. This paper aims to use an alternative adsorbent material. Pinha of *Pinus elliottii* as low cost adsorbent for removal a Diuron from water resources. The adsorption test were conducted in a static system (batch) to evaluate the kinetics and adsorption isotherm where the Diuron concentration was defined using HPLC-DAD with mobile phase acetonitrile:water pH 3.0 and wavelength 220 nm. The results demonstrate that the pinha is effective for adsorption of the Diuron herbicide in an aqueous medium.

**KEYWORDS:** herbicide, water resources, environmental contamination.

### 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é responsável pelo consumo de cerca de 50% da quantidade de agrotóxicos utilizados na América Latina, o que envolve um

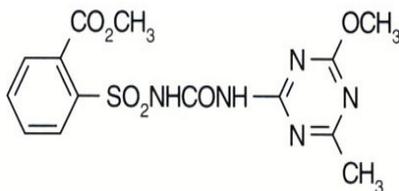
comércio estimado em cerca de US\$ 2.56 bilhões em 1998 (SINDAG, 2012).

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 mantêm 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, apresenta formula estrutural, mostrada na Figura 1 (MUSUMECI *et al.*, 1999).



**Figura 1.** Formula estrutural Diuron.

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).

As principais técnicas para descontaminar as águas de rejeitos são os de adsorção em carvão ativado, coagulação e precipitação. Esses métodos, geralmente são combinados uns aos outros de forma a aumentar a eficiência do processo (SILVA, 2006).

A adsorção é um dos métodos mais eficientes empregados na remoção de cor, odor, óleos e poluentes orgânicos. O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados, no entanto, seu emprego é limitado em função do elevado custo. Por esse motivo, é necessário estudar outros adsorventes eficazes e de baixo custo (MELLO e DEBACHER, 2009).

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 a 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 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.

Posteriormente, procurou-se descrever o conjunto de valores experimentais obtidos, 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.

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

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

Condição de contorno:

$$\text{No centro da partícula: } r=0 ;$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (1.b)$$

Na superfície externa:  $r=R$  ;

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{k_{conv}}{D_{ef}} (C^\infty(t) - C_i) \quad (1.c)$$

Onde:

$\epsilon_p$ = porosidade da partícula;  $C_i$ = concentração de herbicida na fase líquida no interior dos poros da partícula ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ );  $\rho_d$ = massa específica da partícula ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );  $q_i$ = concentração de herbicida na fase sólida ( $\text{mg}/\text{g}$ );  $D_{ef}$ = coeficiente de difusão efetivo ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $t$ = 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 ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ );  $R$  = raio da partícula (cm);  $k_{\text{conv}}$  = coeficiente convectivo de transferência de massa (cm/s);  $C^\infty(t)$  = concentração “bulk” na fase líquida externa à partícula ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ );

Dois modelos foram testados para a isoterma de adsorção:

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

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

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

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:

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

Para o modelo de Langmuir:

$$\bar{C}(t) = C_0^\infty - \frac{3}{R^3} \int_0^R \left( \epsilon_p + \frac{q_0 b}{(1 + b C_i(t))^2} \right) C_i(t) r^2 dr \quad (5)$$

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

O número adimensional de Biot de massa relativo ao processo é definido por:

$$Bi = \frac{K_{\text{conv}} R}{Def} \quad (6)$$

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.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 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.

**Tabela 1** - Condições experimentais e parâmetros do modelo para o processo de adsorção em batelada.

Propriedades	A		
R (cm)	3,13		
$D_{\text{ef}}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	0,0008		
$K_{\text{conv}}$ (cm/s)	0,00492		
$\epsilon_p$	0,30		
$\rho_d$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,25		
Conc. inicial de Diuron no meio externo da partícula (mg/mL)	0,001		
Conc. inicial de Diuron no interior da partícula (mg/mL)*	0,0001		
Volume Solução (mL)	40		
Massa Adsorvente (g)	2,0		
Biot	19,24		
PARAMETROS AJUSTADOS DA ISOTERMA DE FREUNDLICH E LANGMUIR			
k	$q_0$	0,2737	679,39
n	b	02794	0,1889
Variança		0.0000374	0.000149
Correlação		0,7259	0,7535

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

Pelo exame da Tabela 1, verifica-se que, para a isoterma de adsorção experimental, o melhor ajuste foi obtido com modelo de isoterma de Freundlich (menor coeficiente de variação).

As partículas da pinha utilizadas neste estudo, por terem um diâmetro médio, em torno de 3,13  $\mu\text{m}$  e uma porosidade não tão elevada, em torno de 30%, apresentam uma resistência interna à difusão muito alta. Isto se traduz no alto número de Biot obtido, significando que menor será a influência da resistência externa sobre o mecanismo de difusão, ou seja, que o transporte do

herbicida é controlado pela resistência a difusão no interior da partícula.

Nas Figuras 2 e 3, apresentam-se a isoterma (Concentração do herbicida na fase sólida (mg/g) vs. Concentração do herbicida na fase líquida (mg/mL)), a cinética (Concentração de herbicida (mg/mL) vs. tempo (min)) de adsorção e o cromatograma experimentais, respectivamente, juntamente com os ajustes para o herbicida Diuron na pinha do *Pinus elliotti*, utilizando solução com concentração de 1 mg/L de herbicida.

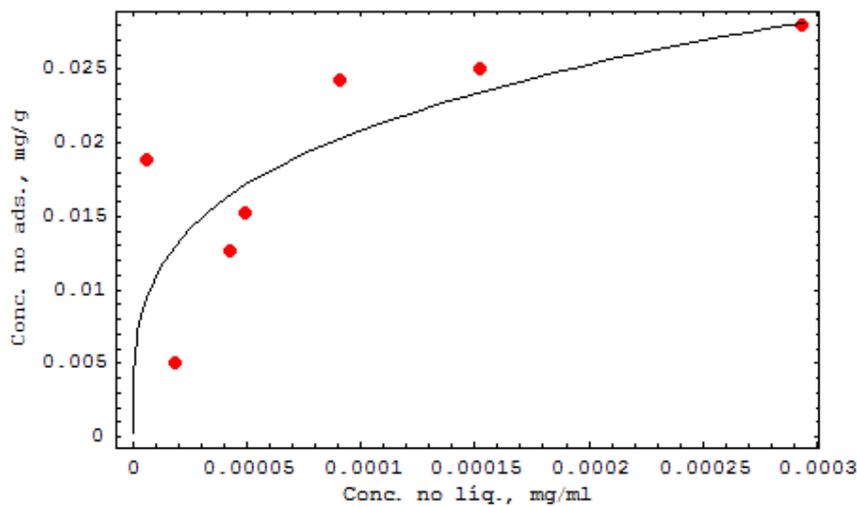


Figura 2: Isoterma de Adsorção do herbicida Diuron em pinha.

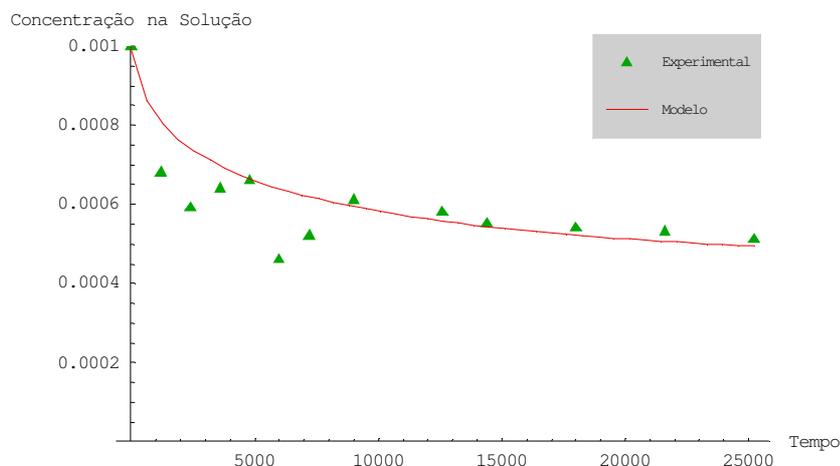


Figura 3: Cinética de Adsorção do Diuron em pinha ( $C_0 = 0,001 \text{ mg/mL}$ ).

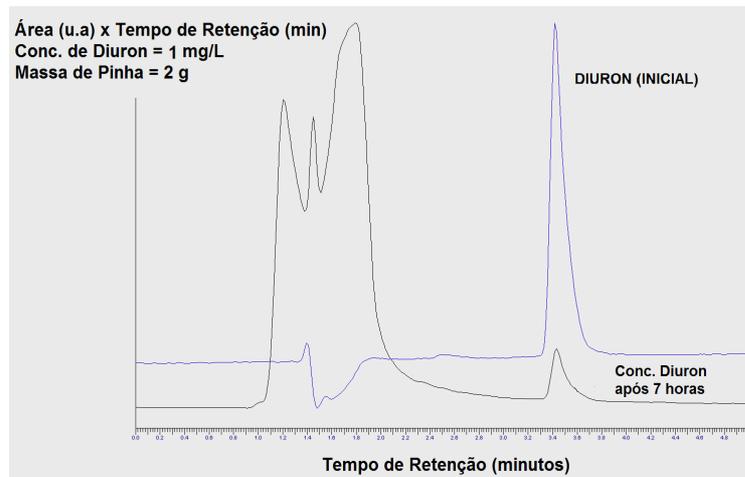


Figura 4: Cromatograma do Herbicida Diuron antes e após adsorção em pinha do *Pinus elliotti*.

## 4. CONCLUSÕES

Os resultados preliminares demonstram que a pinha adsorve cerca de 40% do herbicida inicial de Diuron (Conc. inicial de 1 mg/L). Sendo que a isoterma que melhor descreve a adsorção é a de Freundlich e que o alto número de Biot obtido (19,24), significa que o transporte do herbicida é controlado pela resistência a difusão no interior da partícula. Portanto, pode-se considerar que a pinha do *Pinus elliotti* é um adsorvente promissor para a adsorção do herbicida Diuron em meio aquoso.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MELLO, C. A. D.; DEBACHER, N. A. *Adsorção do azul de metileno em misturas de argila e surfactante a 25°C*. Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <<http://www.google.com.br>>. Acesso em: Out./2009.

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.*). *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.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. *Bioresource Biotechnology*, v. 57, p 37-43, 1996.

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

SILVA, J. P. *Desenvolvimento de um dispositivo eletromagnético para uso na adsorção de contaminantes em solução aquosa*. Lavras: UFLA, 2006. 27p.

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, 2005. cap. I.1. p. 11-12.