

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO BIOSORVENTE DA CASCA DE *Moringa oleifera* NA REMOÇÃO DO HERBICIDA DIURON EM AMOSTRAS AQUOSAS

GESSICA WERNKE^{*1}; MASILIO SOARES NETO²; MARCIA REGINA FAGUNDES KLEN³; ROSÂNGELA BERGAMASCO⁴;

¹Doutoranda em Engenharia Química, UEM, Maringá-PR, gessica.wernke@hotmail.com

²Tecnólogo em Meio ambiente, UEM, Maringá-PR, masilioneto@gmail.com

³Doutora em Engenharia Química, Docente do Departamento de Engenharia Química na Universidade Estadual do Paraná – UNIOESTE, Toledo - PR, fagundes.klen@gmail.com

⁴Doutora em Engenharia Química, Docente do Departamento de Engenharia Química, UEM, Maringá-PR, ro.bergamasco@hotmail.com

Apresentado no

Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2016
29 de agosto a 1 de setembro de 2016 – Foz do Iguaçu, Brasil

RESUMO: O uso desordenado de herbicidas pode causar problemas ambientais graves, como a contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Como alternativa de tratamento de água contaminada utilizou-se como biosorvente a casca da semente da *Moringa oleifera* em coluna de leito fixo na remoção do herbicida diuron em amostras aquosas. Os ensaios em coluna de leito fixo foram realizados em fluxo ascendente, com uma solução sintética de 5 mg L⁻¹ do herbicida diuron. As amostras do efluente foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados, e as concentrações das soluções coletadas foram analisadas em HPLC. Foi investigado o efeito da vazão de alimentação (1, 2 e 3 mL min⁻¹), para uma altura de leito em 9,5 cm, sobre o potencial de biosorção do herbicida diuron. Para avaliar a capacidade da casca da *M.oleifera* no processo de biosorção do herbicida diuron em soluções aquosas e através da análise das curvas de ruptura obtidas neste estudo obteve-se o comprimento da zona de transferência de massa (ZTM) presente no leito para as diferentes vazões. Através dos resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que a casca da *M.oleifera* apresentou um biosorvente em potencial na remoção de contaminantes orgânicos. Dentro deste contexto, o objetivo do trabalho foi de avaliar a capacidade da casca da *M. oleifera* no processo de biosorção do herbicida diuron em soluções aquosas em coluna de leito fixo em diferentes vazões.

PALAVRAS-CHAVE: diuron, biosorção, coluna de leito fixo, *M. oleifera*.

EVALUATION OF THE POTENCIAL OF *Moringa oleifera* BARK BIOSORBENT THE REMOVAL OF DIURON HERBICIDE IN AQUEOUS SAMPLES

ABSTRACT: The uncontrolled use of herbicides can cause serious environmental problems such as contamination of surface and groundwater. As contaminated water treatment alternative was used as biosorbents *Moringa oleifera* the shell of a fixed bed column the removal of the herbicide diuron in aqueous samples. The tests in a fixed bed column were carried out in upflow with a synthetic solution of 5 mg L⁻¹ diuron herbicide. Samples of the effluent were collected at predetermined time intervals, and the concentrations of the solutions collected were analyzed by HPLC. It investigated the effect of feed flow (1, 2 and 3 ml min⁻¹) to a bed height of 9.5 cm on the potential biosorption herbicide diuron. To evaluate the peeling ability of *M. oleifera* in herbicide biosorption process diuron in aqueous solutions and by analysis of breakthrough curves obtained in this study we gave the length of the mass transfer zone (ZTM) present in the bed for different flow. The results obtained in this study can be concluded that the bark of the *M. oleifera* presented a potential biosorbent in removing organic contaminants. Within this context, the objective of this study was to evaluate the ability of the shell of *M. oleifera* in the herbicide diuron biosorption process in aqueous solution in fixed bed column at different flow rates.

KEYWORDS: diuron, biosorption, fixed bed column, *M. oleifera*.

INTRODUÇÃO

O Diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] é um herbicida da família química feniluréia, utilizando em culturas de cana-de-açúcar e plantas como pré ou pós-emergência (Xu et al., 2013). Este herbicida é associado a diversos problemas ambientais como contaminação de águas superficiais e subterrâneas, elevando a degradação biótica e abiótica (Salvestrini et al., 2002).

As legislações internacionais corroboram para a redução da quantidade de herbicidas aplicados na agricultura, especialmente por atuarem com valores que consideram admissíveis na faixa de 0,1 a 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água potável (Filizola et al., 2002). Entretanto no Brasil, a Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011 representada pelo Ministério da Saúde (MS), estabelece valores do herbicida diuron com concentração de 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Brasil, 2011a).

A detecção freqüente de herbicidas nas fontes de águas superficiais e subterrâneas é de grande preocupação na produção de água potável, tratamento de águas residuais e reutilização devido a diversos efeitos associados com estes compostos. Os métodos convencionais para tratamento de água potável, como coagulação- floculação, sedimentação, filtração convencional e desinfecção, são ineficazes para a remoção dos herbicidas presentes nas águas (Ormad et al., 2008).

Para atender a legislação vigente torna-se conveniente encontrar métodos eficazes para remover o herbicida diuron presente nas águas contaminadas. Nesse sentido, um processo alternativo é a utilização de adsorventes naturais como a casca da *Moringa oleifera* no processo de biossorção, pois este apresenta vantagens importantes em relação a outros materiais como o carvão ativado, sendo estes biossorventes biodegradáveis, de baixo custo e baixo volume de lodo (Aksu et al., 2001).

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparo das soluções e do material biossorvente

A preparação da solução em estudo foi contaminada com o herbicida diuron (5 mg L^{-1}) preparadas a partir do produto comercial diuron 500 SC Nortox (500 g L^{-1}) e água ultrapura. As soluções de diuron foram analisadas através de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), marca Gilson controlado pelo Software Borns, equipado com injetor manual Rheodyne, com volume de injeção de 20 μL , bomba modelo 307, detector UV – visível modelo 151. As leituras foram realizadas em um comprimento de onda de 247 nm medidas em absorbância (ABS) e concentração (mg L^{-1}).

As cascas da *M.oleifera* foram cedidas pela universidade de Aracajú - SE, Brasil, foram utilizadas como biossorventes. O preparo do biossorvente, iniciou-se com a trituração em liquidificador industrial com posterior lavagem emergida em água ultrapura com temperatura em aproximadamente 45 a 50 °C, e finalizando com o processo de secagem em estufa marca Sterilifer modelo SXCR/42 com circulação de ar em temperatura de 105°C por um período de 12 horas (Akhtar et al., 2007). Um novo procedimento voltado à trituração e passagem por peneiradas de diferentes aberturas (20; 28; 32 e fundo) Tyler/Mesh com uso de um agitador rotativo marca Produtest. A Figura 1 apresenta as cascas da semente da *M. oleifera* antes do preparo (esquerda), após a primeira trituração (no meio) e após o processo de peneiramento (direita).

Figura 1. Material biossorvente antes do preparo (esquerda), após a primeira trituração (no meio) e após o processo de peneiramento (direita).



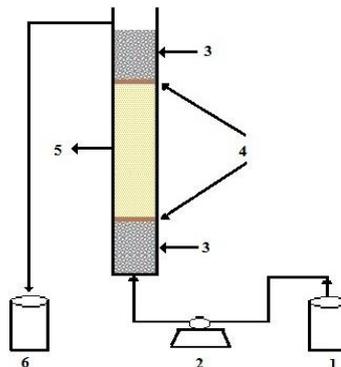
Ensaio de biossorção do herbicida diuron em coluna de leito fixo

Os ensaios de adsorção foram realizados em uma coluna de vidro com dimensões de 9 mm de diâmetro interno e 28 cm de altura. Para o empacotamento do leito foi utilizada a metodologia de (Zach-Maor et al., 2011) para cada experimento realizado o leito era montado de forma que continha ¼ de esferas de vidro, sobre as quais era colocada uma pequena tela de poliamida, com o objetivo de garantir que o adsorvente não penetrasse entre as esferas evitando perdas de massa. Posteriormente, a quantidade de massa de adsorvente pré-estabelecida com valor de 1,5 g com granulometria padrão de

28 mesh era colocada e, então, água de osmose era passada de forma a retirar as possíveis bolhas de ar presentes no sistema e posterior redução da cor do adsorvente estabelecido com o uso do espectrofotômetro HACH, modelo DR 5000. Para manter a altura de leito do adsorvente fixo, outra tela de poliamida era colocada e, em seguida, adicionava-se mais ¼ de esferas de vidro para finalizar a compactação do leito. O sistema em coluna de leito fixo foi alimentada com a solução sintética contaminada com concentração do herbicida diuron 5 mg L⁻¹ em temperatura ambiente, valor de pH 7 e a alimentação era conduzida por uma bomba peristáltica Masterflex em fluxo ascendente com a vazão de 1, 2 e 3 mL min⁻¹. As amostras foram coletadas em frascos de vidro, em intervalos de tempo pré-determinados para posteriores análises da concentração de diuron em HPLC.

O experimento estabelecido consiste em dois controladores o fluxo volumétrico e uma coluna de adsorção. A Figura 2 apresenta o sistema usado em escala laboratorial para os experimentos em coluna de leito fixo.

Figura 2. Esquema do aparato em escala laboratorial da coluna de leito fixo. (1. Tanque de alimentação, 2. Bomba peristáltica, 3. Esferas de vidro, 4. Tela de poliamida, 5. Adsorvente e 6. Tanque de coleta).



Foram obtidas as curvas de ruptura em diferentes condições de vazão, conforme as condições experimentais apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais das curvas de ruptura utilizando o diâmetro de partícula 0,06 cm.

Q (mL min ⁻¹)	m _{ads} (g)	H _T (cm)	C ₀ (mg L ⁻¹)	pH
1				
2	1,5	9,5	5	10
3				

A capacidade de adsorção do adsorvente, através das condições conhecidas em cada ensaio investigado, pode ser calculada a partir da curva de ruptura do processo. Ponto de ruptura é o ponto em que a concentração do adsorvato após o processo de biossorção (C_t) atinge 10% da concentração inicial do adsorvato (C₀), o tempo correspondente é considerado o tempo de intervalo (t_b). Quando a concentração do adsorvato final atingir 90% da concentração inicial, este é considerado o ponto de saturação da coluna, e o tempo de exaustão (t_e). A massa total de adsorvato adsorvido na *M. oleifera*, pode ser calculada pela seguinte Equação 01 (Gong et al., 2015).

$$Q \cdot A \cdot 1000 = Q \cdot 1000 \cdot t = \text{total} C_{\text{ads}} dt \quad (01)$$

Onde t_{total} é considerado o tempo total (min) do experimento até que haja a saturação total do leito, Q é a vazão utilizada no ensaio (mL min⁻¹), A é a área abaixo da curva de ruptura, C₀ é a concentração inicial do adsorvato (mg L).

A quantidade total de adsorvato no sistema de coluna de leito fixo M_{total} é obtida a partir da Equação 02.

$$Q \cdot A \cdot 1000 = Q \cdot 1000 \cdot t = \text{total} C_{\text{ads}} dt \quad (02)$$

O equilíbrio de biossorção foi determinado a partir dos dados em coluna, para se obter a capacidade de adsorvente necessário para remover o herbicida diuron. A Equação 03 expressa o equilíbrio do diuron q_{eq} (mg g⁻¹) no processo de biossorção e m é o peso seco do adsorvente (g) na coluna.

$$Q \cdot A \cdot 1000 = Q \cdot 1000 \cdot t = \text{total} C_{\text{ads}} dt \quad (03)$$

O desempenho da coluna pode ser avaliado pela porcentagem de remoção total do herbicida diuron, quando relacionada a partir da razão de diuron adsorvida na coluna (q_{total}) com a quantidade de massa utilizada no leito da coluna (m_{total}), como dada na Equação 04.

$$\frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (04)$$

As curvas de ruptura e a ZTM foram determinadas por experimentos dinâmicos em uma coluna de leito fixo para diferentes vazões de alimentação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos dinâmicos realizados neste trabalho consistiram em avaliar o efeito da vazão volumétrica de operação da coluna de leito fixo para remoção do herbicida diuron consequentemente a redução da resistência de transferência de massa.

Foram obtidas três curvas de rupturas para avaliação da influência da vazão de alimentação utilizando as vazões de 1, 2 e 3 mL min⁻¹, os demais parâmetros foram fixados conforme demonstrado na Tabela 1. A Figura 3 apresenta as curvas de ruptura para as diferentes vazões avaliadas.

Figura 3. Curvas de ruptura obtidas nas diferentes vazões para remoção do herbicida diuron (T= 25°C, m_{ads} = 1,5g, C_0 = 5mg L⁻¹, pH= 10).

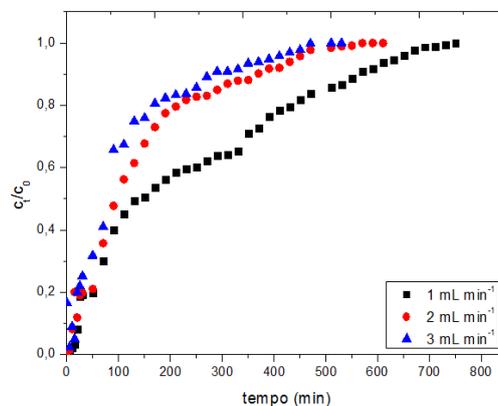


Tabela 2. Parâmetros da bioissorção do herbicida diuron

Q (mL min ⁻¹)	t _s (min)	Q _{total} (mg)	q _{eq} (mg/g)	Y (%)	ZTM (cm)
1	750	13,56	0,90	37,17	8,10
2	590	20,71	13,81	28,38	9,2
3	510	22,40	14,93	27,30	9,7

A partir da Figura 3 observa-se que com o aumento da vazão de 2 e 3 mL min⁻¹ a curva de ruptura demonstrou uma maior inclinação quando comparada com a vazão de 1 mL min⁻¹. Para as maiores vazões estudadas, a altura do leito não utilizável é menor, ocorrendo saturação do leito mais rapidamente, concordando com os resultado de Veit et al., (2009) observaram que em maiores vazões ocorre uma maior inclinação na curva de ruptura.

O processo de bioissorção em coluna de leito fixo contém duas regiões: (i) a zona de saturação, na qual o bioissorvente entra em equilíbrio com a solução de alimentação, e a (ii) a zona de troca onde ocorre o processo de troca chamada de zona de transferência de massa (ZTM) (McCabe et al., 2011).

Na Tabela 2, nota-se que a menor vazão apresentou a maior porcentagem de remoção do herbicida diuron quando comparada com a maior vazão volumétrica. Comportamento também observado com o tempo de saturação que diminuiu de 750 para 510 min. Nota-se também que os menores valores calculados para a ZTM, como a maior capacidade do processo de bioissorção na remoção do herbicida diuron correspondem com a menor vazão de alimentação, na qual tem-se a resistência difusionais minimizadas.

Ko et al., (2001) e Nguyen et al., (2015) consideram que esse comportamento esta relacionado ao tempo de contato entre o adsorvato e o bioissorvente, pois em baixas vazões volumétricas o tempo de residência é maior, aumentando a capacidade de bioissorção do bioissorvente.

A ZTM representada pela região curvilínea da curva de ruptura delinea uma extensão do leito na qual a concentração passa do ponto de ruptura para o ponto de exaustão do leito. Assim, quanto menor o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando uma menor resistência difusional. Ko et al., (2010), nos casos em que o processo de adsorção é controlado pela resistência à transferência de massa no interior da partícula: baixas vazões volumétricas resultam em elevados tempo de residência, permitindo que ocorra a adsorção, conseqüentemente, aumentando a capacidade de adsorção.

CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos pode-se concluir que o biossorbente da casca da semente de *Moringa oleifera* apresenta potencial para a remoção do herbicida diuron em soluções aquosas, apresentando bons valores de eficiência de remoção ainda mais por ser um material que não possui nenhum tipo de tratamento químico ou térmico, sendo que, o mesmo pode ser considerado uma alternativa para a remoção destes compostos por ser um resíduo de baixo custo para o tratamento de água contaminada com este herbicida.

REFERÊNCIAS

- Akhtar, M.; Moosa S. H.; Bhangar M. I.; Iqbal S., "Sorption potencial of Moringa oleifera pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions". Journal of Hazardous Materials. p. 546-556, 2007.
- Aksu, Z. And Yener J., A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. Waste Management, p. 695-702, 2001
- Brasil. Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União: Ministério da Saúde 2011a.
- Filizola, H.F.; Ferracini V.L.; Sans, L.M.A.; Gomes, M.A.F.; Ferreira, C.J.A. "Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra". Pesquisa agropecuária brasileira, Brasília, v.37, n.5, p.659-667, 2002.
- Gong, J.L.; Zhang, Y.-L.; Jiang, Y.; Zeng, G.-M.; Cui, Z.-H.; Liu, K.; Deng, C.H.; Niu, Q.Y.; Deng, J.H.; Huan, S.Y. Continuous adsorption of Pb (II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. Applied Surface Science, v. 330, p. 148-157, 2015.
- Ko, D. C. K.; Porter J. F.; McKay G. Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. Water research, v. 35, n. 16, p. 3876-3886, 2001.
- Mccabe W. L.; Smith J. C.; Harriott P. Unit Operations of Chemical Engineering. McGraw-Hill New York, 2001. ISBN 9780071247108.
- Ormad M. P; Miguel N.; Claver A.; Matesanz J. M; Ovelheiro J. L. Pesticides removal in the process of drinking water production, Chemosphere p. 97 – 106, 2008.
- Nguyen, T.; Ngo, H.; Guo, W.; Pham, T.; Li, F.; Bui, X. Adsorption of phosphate from aqueous solutions and sewage using zirconium loaded okara (ZLO): Fixed-bed column study. Science of The Total Environment, v. 523, p. 40-49, 2015.
- Salvestrini S; Cerbo P. D.; Capasso S. Kinetics of the chemical degradation of diuron. Chemosphere, v. 48, n. 1, p. 69-73, 2002.
- Veit M. T.; Silva E. A.; Fagundes-Klen M. R.; Tavares C. R. G.; Gonçalves G. C. Efeito da vazão volumétrica nas curvas de ruptura para o sistema de biossorção de Cr (III) e Ni (II). Estudos Tecnológicos em Engenharia, v. 5, n. 2, p. 186-194, 2009.
- Xu, H., A. Lu, et al. "Distribution of Diuron in Coastal Seawater and Sediments from West Sea Area of Zhoushan Island." Open Journal of Marine Science, 2013.
- Zach-Maor, A.; Semiat R.; Shemer H. Fixed bed phosphate adsorption by immobilized nano magnetite matrix: experimental and a new modeling approach. Adsorption, p. 929-936, 2011.