

REMOÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D DE SOLUÇÃO AQUOSA POR MEIO DE ADSORÇÃO COM BIOMASSA PROVENIENTE DE SEMENTE DE ACEROLA

Isabel Rauber Barth¹
Isaac dos S. Nunes²
Ederson Rossi Abaide³

O uso cada vez mais frequente de defensivos agrícolas nas lavouras brasileiras é consequência do modelo agrícola, baseado na monocultura altamente mecanizada. A necessidade da utilização de químicos no controle de pragas e ervas daninhas acarreta em prejuízos ao meio ambiente e faz com que seja necessária a adoção de práticas que minimizem os danos causados por estes produtos. O herbicida 2,4-D é um dos defensivos agrícolas mais comercializados para controlar diversas espécies de plantas e, uma vez que este contamina os corpos hídricos, faz-se necessário o emprego de técnicas alternativas que removam este poluente da água, já que as técnicas convencionais de tratamento são incapazes de removê-lo. Neste trabalho, empregou-se a técnica de adsorção em biomassa proveniente de semente de acerola com a finalidade de verificar sua eficiência na remoção do 2,4-D de solução aquosa. Com a utilização de biomassa impregnada em ácido fosfórico em soluções de pH 3, 5 e 7, verificou-se que a adsorção foi favorecida em valor de pH mais baixo, ocasionando a redução de 17,9% da concentração da solução de pH 3 após 1,5 h de ensaio.

Palavras-chave: Herbicida; 2,4-D; Adsorção; Biomassa; Acerola.

Introdução

Com a finalidade de combater as “pragas da lavoura”, o homem, intencionalmente, contamina o ambiente agrícola, que é seu local de trabalho, atingindo em maior ou menor intensidade a produção, os trabalhadores e o meio ambiente (PIGNATI, *et al.*, 2007).

O uso abusivo de agrotóxicos nas lavouras brasileiras é consequência do modelo agrícola em vigor no país, sustentado na monocultura e na produção em larga escala altamente mecanizada.

A região noroeste do estado do Rio Grande do Sul é campeã nacional no uso de agrotóxicos, especialistas locais inclusive relacionam casos de câncer na população local com a utilização excessiva e irregular desses produtos, uma vez que uma grande parcela dos trabalhadores não segue as instruções técnicas para o manejo dessas substâncias. Porém, não é apenas a exposição direta do trabalhador no campo que causa preocupação, a contaminação por agrotóxicos pode ocorrer por meio da alimentação, contaminação da água e ar (SPERB, 2016).

A toxicidade dos pesticidas e degradação de seus produtos caracterizam essas substâncias químicas como contaminantes do meio ambiente. Além disso, a remoção dos

¹ Discente, Engenharia Química, URI Santo Ângelo, isabel.rbarth@hotmail.com

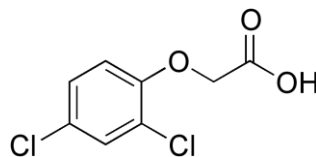
² Docente, Me. Engenharia Química, URI Santo Ângelo, isaac.eq@san.uri.br

³ Docente, Me. Engenharia Química, URI Santo Ângelo, ederabaide@hotmail.com

pesticidas da água é uma das maiores preocupações ambientais nos últimos tempos (HAMEED, *et al.*, 2009).

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), cuja fórmula estrutural está ilustrada na Figura 1, é um herbicida comumente utilizado na agricultura para controlar uma grande variedade de plantas de folhas largas e gramíneas nas plantações, sendo comumente preferido pelo seu baixo custo e boa seletividade. Porém, é um poluente pouco biodegradável frequentemente detectado em corpos d'água em várias regiões do mundo (HAMEED, *et al.*, 2009).

Figura 1 - Fórmula estrutural 2,4-D



Fonte: Njoku *et al.* (2015)

Essa contaminação do ambiente, principalmente dos corpos hídricos, é indesejável mas pode ser controlada e prevenida por meio da adoção de práticas agrícolas que combinem a redução de pragas com a utilização dos agrotóxicos dentro dos critérios agrônômicos, ambientais e de saúde mais rígidos possíveis (PIGNATI, *et al.*, 2007).

Uma vez que o tratamento convencional de água não remove de maneira satisfatória os resíduos de pesticidas, faz-se necessário o desenvolvimento de técnicas alternativas que possibilitem essa remoção. Dentre esses métodos, pode-se citar a adsorção em carvão ativado, que é uma das tecnologias mais difundidas para tratar a água contaminada por pesticidas, corantes, entre outros. Diversos carvões ativados estão disponíveis comercialmente, mas o uso desses materiais é considerado de alto custo e difícil regeneração, o que incentiva a busca por adsorventes alternativos que tornem o processo eficaz (HAMEED, *et al.*, 2009).

Dentre os adsorventes alternativos, destacam-se as biomassas, que são resíduos vegetais provenientes de fontes renováveis e que apresentam propriedades adsorptivas para poluentes. Além disso, esses materiais são naturais, de baixo custo, renováveis e biodegradáveis.

O Brasil é o maior exportador e consumidor de acerola do mundo. Uma vez que 40% do volume de produção no processamento da acerola é composto por resíduo, faz-se necessário encontrar formas de aproveitar este resíduo, transformando-o em benefícios financeiros e reduzindo impactos ambientais (ARAÚJO *et al.*, 2014).

O propósito deste estudo foi avaliar a remoção do herbicida 2,4-D presente em soluções aquosas por meio de adsorção em biomassa de acerola seca modificada quimicamente por ácido fosfórico, utilizando soluções em três valores de pH.

1 Metodologia

No presente estudo, aplicou-se a técnica de bioadsorção utilizando a biomassa de semente de acerola triturada e seca, modificada quimicamente com ácido fosfórico, como adsorvente, para verificar a eficácia na eliminação ou redução do 2,4-D presente em solução aquosa.

1.1 Preparo das amostras sintéticas

Para os ensaios de adsorção, as amostras de água contendo o contaminante foram preparadas sinteticamente utilizando o padrão de 2,4-D com nível de pureza de 97% (Sigma-Aldrich), na concentração de 150 mg/L. Uma vez que os trabalhos de Njoku *et al.* (2015) e Rubbo (2015) verificaram que a adsorção do 2,4-D é mais satisfatória em valores de pH mais baixos, o pH das soluções foi ajustado em uma faixa de 3 a 7, por meio da adição de solução 3 M de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico. Todas as amostras, como também as diluições para construir a curva de calibração foram realizadas utilizando água deionizada. O intervalo de concentrações para a construção da curva de calibração do espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu 2600) variou de 0 a 150 mg/L.

1.2 Preparo dos bioadsorventes

A matéria-prima utilizada como bioadsorvente foi semente de acerola moída da espécie *Malpighia emarginata*, proveniente de aceroleiras do município de Não-Me-Toque/RS. Para o preparo da biomassa adsorvente, a semente foi separada da polpa e lavada com água. Com o intuito de remover toda a água das amostras, as sementes foram colocadas em estufa (SPLabor SP-100/216) por 24 h a 105° C e, em seguida, trituradas em moinho de facas tipo Willey, em partículas de tamanho inferior a 1 mm. Realizou-se separação granulométrica em uma série de peneiras (Bertel Ind. Metalúrgica Ltda).

Uma vez que o processo de modificação química aumenta os sítios de adsorção do bioadsorvente, optou-se por impregnar a biomassa (diâmetro médio de partícula= 0,319 mm) com ácido fosfórico (H_3PO_4) 10%, com uma taxa de impregnação de ácido e amostra 2:1 (m/m), por 24 h e, então, colocou-se o material na estufa a 105° C durante 24 h. Para remover o excesso de ácido antes dos ensaios, essa biomassa foi lavada em água destilada com agitação durante 2,5 h, filtrada à vácuo e, em seguida, para remover a umidade, a mesma foi seca em estufa a 105° C por mais 24 h.

1.3 Caracterização dos bioadsorventes

Com o objetivo de analisar a superfície do bioadsorvente empregado, após a moagem, a biomassa foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (JEOL JSM-IT 100, baixo vácuo, magnitude 130x). Realizou-se a caracterização da biomassa *in natura* e impregnada em ácido fosfórico (antes e após o ensaio de adsorção).

1.4 Experimentos de adsorção

Os ensaios de adsorção foram executados em uma mesa agitadora orbital (Cientec CT-145) à temperatura ambiente controlada (25° C). Para todos os ensaios, dispensaram-se 200 mL de solução de 2,4-D na concentração de 150 mg/L em frascos Erlenmeyer, juntamente com 0,2 g de biomassa. Os experimentos foram executados nos valores de pH ajustados em 3, 5 e 7. Destaca-se que realizaram-se ensaios utilizando apenas adsorvente e água deionizada com a finalidade de subtrair as interferências.

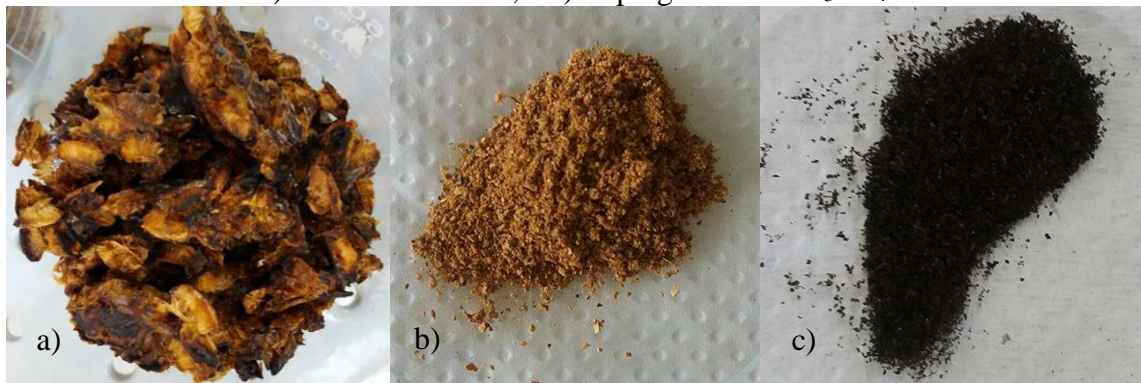
Todos os frascos Erlenmeyer carregados com soluções de adsorbato e adsorvente foram agitados na mesa agitadora a 60 rpm, sendo realizadas coletas em intervalos de 30 min com uma seringa equipada com filtro. A concentração das soluções foi medida no espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu 2600) em comprimento de onda de 283 nm, indicado no estudo de Njoku *et al.* (2015).

2 Resultados e discussão

2.1 Caracterização dos bioadsorventes

A biomassa de semente de acerola está ilustrada na Figura 2. A Figura 2.a mostra as sementes após estas serem separadas da polpa e secas em estufa a 105° C. Nas Figuras 2.b e 2.c estão apresentadas as frações da biomassa após a moagem e após a modificação química, respectivamente.

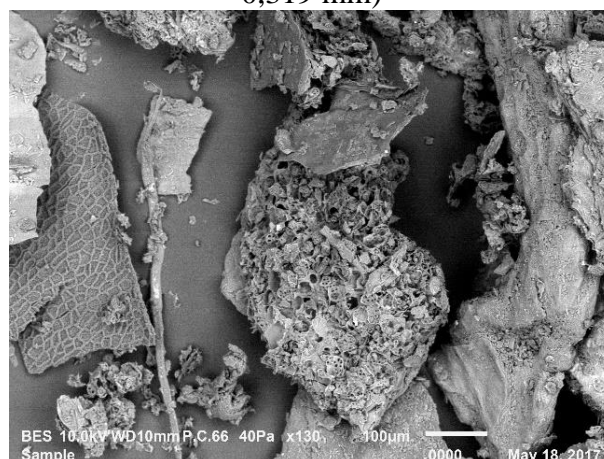
Figura 2 - Biomassa proveniente de semente de acerola a) separadas da polpa após secagem; b) moídas *in natura*; e c) impregnadas em H₃PO₄.



Fonte: Autores

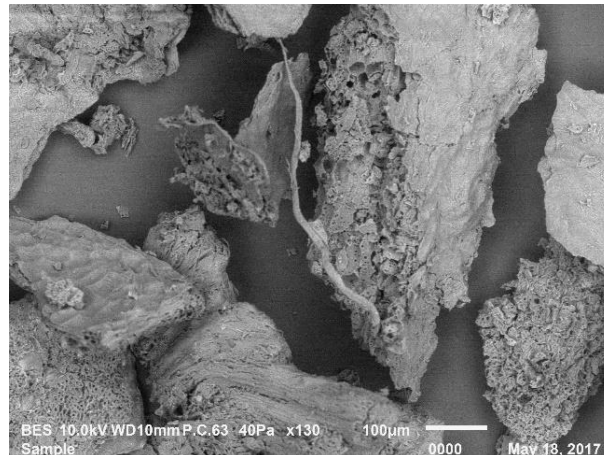
A caracterização dos adsorventes, realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura, na condição de operação a baixo vácuo e com magnitude de ampliação de 130 vezes, pode ser observada nas Figuras 3 e 4. Na Figura 3 está demonstrada a caracterização do adsorvente *in natura* e na Figura 4 está caracterizado o adsorvente após modificação química antes do ensaio de adsorção.

Figura 3 - Caracterização do adsorvente *in natura* por MEV (diâmetro médio de partícula= 0,319 mm)



Fonte: Autores

Figura 4 - Caracterização do adsorvente impregnado em H_3PO_4 e lavado, antes do ensaio de adsorção, por MEV (diâmetro médio de partícula= 0,319 mm)



Fonte: Autores

Os resultados das análises das partículas por MEV, ilustrados acima, mostram que o material possui a superfície rugosa e a presença de elevada porosidade. De acordo com McCabe *et al.* (2005) e Gomide (1987), a rugosidade aumenta a área superficial das partículas, assim como também a porosidade apresenta o mesmo efeito. Este fato é relevante para a adsorção por se tratar de um fenômeno superficial, que ocorre em sólidos.

2.2 Experimentos de adsorção

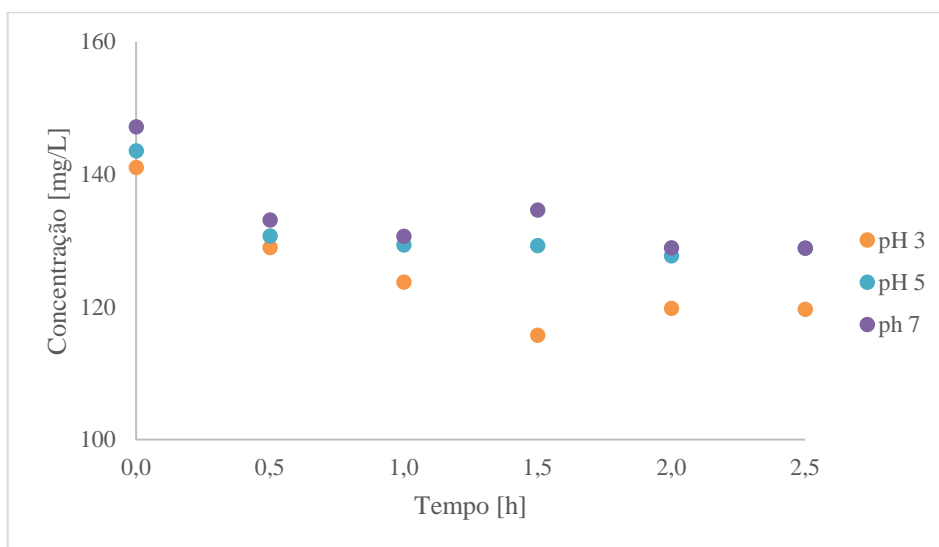
Os valores de redução da concentração de 2,4-D durante o ensaio de adsorção, realizado com biomassa impregnada com H_3PO_4 e lavada, nos três valores de pH estão descritos na Figura 5. Salienta-se que, passadas as 24 h entre o ajuste dos valores de pH das soluções e os ensaios de adsorção, os valores de concentração já apresentaram discrepâncias.

Com a realização deste ensaio, é possível afirmar que a solução de 2,4-D apresentou redução de concentração após os ensaios de adsorção nos três valores de pH (3, 5 e 7). Destaca-se que, na solução de pH 3, foi verificada a maior redução da concentração do herbicida em solução, igualmente ao observado no estudo de Njoku *et al.* (2015).

Destaca-se que a menor concentração da solução de herbicida em pH 3 foi aferida após 1,5 h de ensaio, cujo valor foi 115,68 mg/L. Este valor, quando comparado à concentração inicial da solução, indica uma redução equivalente a 17,9%. Nas coletas seguintes (2,0 h e 2,5

h), a redução apresentou-se menos satisfatória do que na coleta que foi realizada em 1,5 h, mas manteve-se constante, apresentando um grau de redução médio de 15,1% em relação à concentração inicial de 2,4-D.

Figura 5 - Experimentos empregando biomassa impregnada com H_3PO_4 e lavada, em valores de pH 3, 5 e 7



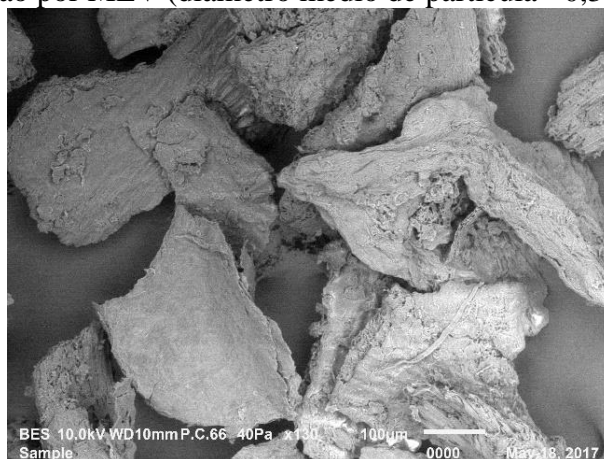
Fonte: Autora

Nos valores de pH 5 e 7, verificou-se que houve uma menor redução da concentração das soluções de 2,4-D. Na solução de pH 5, observou-se uma redução de poluente de 10,2% em relação à quantidade inicial e na solução com valor de pH 7, esta redução foi de 12,4%.

Conforme indicado por Njoku *et al.* (2015), o tempo de equilíbrio de adsorção do 2,4-D foi alcançado, para a melhor configuração experimental estudada pelos autores, com concentração de 50 mg/L, após decorridas, pelo menos, 4 h. Na concentração de 150 mg/L, o tempo de equilíbrio encontrado pelos autores é ainda maior. No presente estudo, este tempo não foi determinado devido à baixa redução da concentração do herbicida. Seria desejável que este valor de concentração tivesse apresentado maior redução nos primeiros instantes do ensaio, visto que inicialmente os sítios do adsorvente apresentam-se livres.

Por meio da análise da Figura 6, pode-se afirmar que o material empregado como adsorvente não apresentou modificações visíveis em sua estrutura após a adsorção, quando comparado ao material ilustrado na Figura 4. Isso deve-se, principalmente, ao fato de que não se obteve um elevado valor de adsorção. Pode-se citar também que, por ser um composto incolor, o 2,4-D dificilmente apresentaria mudanças muito significativas na superfície do sólido.

Figura 6 - Caracterização do adsorvente impregnado em H_3PO_4 e lavado após o ensaio de adsorção por MEV (diâmetro médio de partícula= 0,319 mm)



Fonte: Autora

Conclusões

Após a realização dos ensaios de adsorção do herbicida 2,4-D de solução aquosa por meio de semente de acerola, pode-se afirmar, de maneira geral, que a eficiência da adsorção para a remoção do poluente da água não foi satisfatória.

Verificou-se que maiores reduções na concentração de 2,4-D presente nas amostras aconteceram em valores de pH mais baixos. Nos ensaios realizados em pH 5 e 7, o percentual de redução de concentração diferiu muito pouco, sendo esta redução equivalente a 10,2% e 12,4%, respectivamente. Em solução com pH ajustado em 3, esta redução chegou a um valor médio de 15,1% em relação a concentração inicial do contaminante (nas coletas de 2,0 h e 2,5 h) antes do ensaio de adsorção, sendo a maior redução verificada no tempo de 1,5 h (17,9%). Este resultado de melhor adsorção em valores de pH mais baixos já era esperado devido a experimentos semelhantes citados na bibliografia.

Referências

ARAÚJO, K. O.; MONTES, A. C. R.; MARTINS, C. Z.; MASTA, I. B.; SILVA, P. B.; BARROZO, M. A. S. *Caracterização das sementes de acerola*. Uberlândia, 2014.

GOMIDE, R. *Operações Unitárias*. São Paulo: R. Gomide, 1987.

HAMEED, B. H.; SALMAN, J. M.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, p. 121-126, 2009.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 7. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2005.

NJOKU, V. O.; ISLAM, M. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H₃PO₄-activated langsat empty fruit bunch. *Journal of Environmental Management*, vol. 154, p. 138-144, 2015.

PIGNATI, W. A.; MACHADO, J. M. H.; CABRAL, J. F. Acidente rural ampliado: o caso das "chuvas" de agrotóxicos sobre a cidade de Lucas do Rio Verde - MT. *Ciência & Saúde Coletiva*, vol. 12, p. 105-114, 2007.

SPERB, P. 'Epidemia de câncer'? Alto índice de agricultores gaúchos doentes põe agrotóxicos em xeque. 2016. Disponível em: <<http://www.bbc.com/portuguese/brasil-37041324>>. Acesso em 15 nov. 2016.