

REMOÇÃO DO HERBICIDA BENTAZON DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO ADSORVENTES

Kátia Andressa Santos¹
Edson Antônio da Silva
Reinaldo Aparecido Bariccatti

Resumo: Neste trabalho avaliou-se a capacidade de remoção do herbicida bentazon em soluções aquosas utilizando-se os adsorventes: resinas catiônicas, carvões ativados, óxido de alumínio e sílica gel. Para tanto, foram realizados testes de adsorção utilizando soluções do herbicida com concentrações de 50 e 100 mg/L em pH 7. Os três materiais adsorventes: Resina Amberlyst, carvão ativado de *pinus* e carvão ativado de coco de babaçu, que apresentaram capacidade de remoção do composto, foram utilizados nos ensaios para obtenção dos dados de equilíbrio, na temperatura de 30°C. Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram utilizados para modelagem dos dados de equilíbrio; sendo o de Freundlich que melhor representou o comportamento do sistema. Dentre os materiais adsorventes avaliados todos os carvões ativados promoveram a remoção do bentazon de soluções aquosas; sendo o carvão ativado de *pinus* o mais eficiente.

Palavras-chave: remoção, bentazon, isotermas.

Abstract: This research evaluated the capacity of the herbicide bentazon removal in aqueous solutions using the adsorbents: cationic resins, activated carbons, aluminum oxide and silica gel. For this, tests were performed using adsorbents with the adsorption solutions with concentrations of 50 and 100 mg/L at pH 7. The three adsorbent materials: Resin Amberlyst, activated carbon *pinus* and activated carbon babassu coconut, which had capacity for removal of the compound were used in the tests to obtain equilibrium data at 30°C. The isotherm model of Langmuir and Freundlich were used to represent the equilibrium data; Freundlich was the one that best represented the behavior of the system. Among the materials used adsorbents all activated carbons promoted the removal of bentazon from aqueous solutions; the activated carbon *pinus* was the most efficient.

Keywords: removal, bentazon, isotherms.

¹ CECE – Centro de Engenharias e Ciências Exatas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE. Rua da Faculdade, 645. Jardim La Salle. CEP 85902-000. E-mail: katiandressa@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Atualmente estima-se que cerca de 2,5 a 3 milhões de toneladas de agrotóxicos são utilizados a cada ano na agricultura mundial. O Brasil, desde a década de 70, destaca-se como um dos maiores consumidores mundiais de agrotóxicos, principalmente de herbicidas. Entre 2001 e 2008 a venda de venenos agrícolas no país saltou de pouco mais de US\$ 2 bilhões para mais de US\$ 7 bilhões e mais de 1 bilhão de litros de agrotóxicos foram jogados nas lavouras em 2009 (Londres, 2011).

Dentre as categorias de agrotóxicos têm-se os inseticidas, fungicidas, herbicidas, nematicidas, acaricidas, rodenticidas, moluscidas, formicidas, reguladores e inibidores de crescimento. Os herbicidas representam sozinhos 48% deste mercado, seguidos pelos inseticidas (25%) e pelos fungicidas (22%) (Pelaez *et al.*, 2009).

O herbicida bentazon é um herbicida para uso em pós-emergência seletivo para as culturas de soja, arroz, feijão, milho e trigo, sendo recomendado no controle de diversas plantas daninhas dicotiledôneas. Quimicamente, o bentazon pertence à classe das benzotiadiazinonas com a fórmula molecular $C_{10}H_{12}N_2O_3S$, (3-isopropil-1H-2,1,3-benzotiadiazin-4(3H)-ona-2,2-dioxido). É um produto não corrosivo e não inflamável pertencente à classe Toxicológica I (extremamente tóxico), e a classe Ambiental III (perigoso ao meio ambiente), pois apresenta alto potencial de deslocamento no solo, podendo atingir principalmente águas subterrâneas (BASF, 2009).

Portanto, a necessidade de remoção de agrotóxicos, como o bentazon tem aumentado o número de pesquisas nesta área.

Existem vários procedimentos disponíveis para a remoção de agrotóxicos de água: degradação fotocatalítica (Uğurlu e Karaoğlu, 2011; Gong *et al.*, 2011), processos oxidativos avançados (Zhou *et al.*, 2011), tratamentos biológicos (Katayama e Matsumura, 1993), utilização de membranas (Banasiak *et al.*, 2011), ozonização (Maldonado *et al.*, 2006) e adsorção (Al-Muhtase *et al.*, 2011).

Segundo Ren *et al.* (2011), a adsorção utilizando carvão ativado é uma das técnicas mais utilizadas e eficaz na remoção de pesticidas de soluções aquosas.

Para avaliar a capacidade de adsorção por um adsorvente empregam-se os modelos de iso-

termas de Adsorção. Os modelos matemáticos mais empregados nos estudos de adsorção são o de Langmuir e Freundlich.

A isoterma de Langmuir é frequentemente empregada para descrever o comportamento do equilíbrio da adsorção em sistemas monocomponentes. É um modelo teórico que considera adsorção em monocamada e um número finito de sítios ativos (Langmuir, 1918).

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que considera um adsorvente com superfície heterogênea e formação de multicamadas pelo soluto (Freundlich, 1906).

Assim, objetivou-se neste trabalho investigar a capacidade de adsorção do herbicida bentazon em diferentes adsorventes e obter as isotermas de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 HERBICIDA

As soluções aquosas foram preparadas utilizando-se o bentazon, adquirido da Basf (Basagran® 600 g/L).

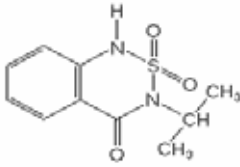
Algumas propriedades e a estrutura química do herbicida são apresentadas na Tabela 01.

2.2 ADSORVENTES

Foram testados os seguintes adsorventes:

- Resina de troca catiônica Amberlyst® 15, fortemente ácida, seca, adquirida da Sigma-Aldrich.
- Resina catiônica Amberlite IR-120, adquirida da Synth.
- Óxido de alumínio, adquirido da Sigma-Aldrich.
- Sílica gel SiliaFlash® B60, adquirida da Silicycle.
- Carvão ativado proveniente de *pinus*, cedido pela Alphacarbo Industrial S.A.
- Carvão ativado da casca do coco de babaçu cedido pela Tobasa Bioindustrial de Babaçu S.A.

Tabela 01 – Algumas propriedades e a estrutura química do bentazon (Salman *et al.*, 2011a).

| Herbicida | Fórmula molecular | Estrutura | Peso molecular (g/mol) | Solubilidade em água (g/L) |
|-----------|---|---|------------------------|----------------------------|
| Bentazon | C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S |  | 240,3 | 0,5 |

2.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

A determinação da concentração do herbicida nas soluções foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), Shimadzu PC 1600. Para tanto, construiu-se a curva de calibração do aparelho utilizando-se soluções com concentrações conhecidas, variando-as na faixa de 20 a 120 mg/L, no comprimento de onda no qual a absorção foi maior obtido mediante varredura espectral.

2.4 ESTUDO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO HERBICIDA PELOS ADSORVENTES

Os experimentos foram realizados em reator batelada com temperatura de 30°C e agitação de 100 rpm. As soluções do herbicida 50 e 100 mg/L, com pH 7, foram colocadas em contato com os adsorventes. As amostras foram filtradas após 6 horas e analisadas em espectrofotômetro UV-VIS. A partir dos resultados foram selecionados os adsorventes que efetivamente removeram o herbicida.

A quantidade removida de bentazon em cada amostra foi calculada a partir da seguinte equação:

$$q^* = \frac{V(C_0 - C^*)}{m_s} \quad (01)$$

Onde:

q^* : concentração de equilíbrio do herbicida retido pelo adsorvente (mg/g);

C_0 : concentração inicial do herbicida na solução (mg/L);

C^* : concentração de equilíbrio do herbicida na solução final do experimento (mg/L);

V : volume da solução (L);

m_s : massa do adsorvente (g)

2.5 OBTENÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO

Soluções com diferentes concentrações iniciais do herbicida, com pH 7, foram colocadas em contato com os adsorventes selecionados na etapa anterior por 24 horas em reator batelada. Posteriormente, procedeu-se a filtração e análise das amostras.

2.6 AJUSTE DOS DADOS DE EQUILÍBRIO AOS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os dados experimentais de equilíbrio foram representados pelos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, cujas equações são, respectivamente,

$$q^* = \frac{q_m K^*}{1 + K^*} \quad (02)$$

$$q^* = K^{*n} \quad (03)$$

Sendo:

q_m : a capacidade máxima de adsorção pelo adsorvente (mg/g);

b : razão entre as constantes cinéticas de adsorção e dessorção (L/mg);

K : constante relacionada à capacidade de adsorção;

n : parâmetro empírico relacionado à intensidade de adsorção.

Os parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich tiveram seus valores estimados minimizando a função objetivo com o emprego do método de otimização multivariável Simplex Down-Hill. A função objetivo minimizada é apresentada na Equação 04:

$$F_{OBJ} = \sum_n^{n_{EXP}} (q_j^{*EXP} - q_j^{*MOD})^2 \quad (04)$$

Em que q_j^{*EXP} se refere à quantidade de herbicida removida em cada amostra experimental e

q_j^{*MOD} corresponde ao valor da quantidade de herbicida removida no equilíbrio de acordo com o modelo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESTUDO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO HERBICIDA PELOS ADSORVENTES

Os resultados dos testes com os diferentes adsorventes revelaram que somente três dentre os materiais testados removem o herbicida: resina Amberlyst, carvão ativado de *pinus* e carvão ativado de coco de babaçu.

A Tabela 02 mostra os resultados de remoção do herbicida utilizando os três materiais adsorventes citados acima.

Tabela 02 – Quantidade de bentazon em solução aquosa removida pelos adsorventes.

| Adsorvente | Solução 50 mg/L | Solução 100 mg/L |
|---|--------------------|---------------------|
| Concentração Resina Amberlyst | 35,80 | 81,13 |
| % de remoção | 28,40 | 18,90 |
| (mg/g) | 2,37 | 3,145 |
| Concentração Carvão ativado de <i>pinus</i> | 0 | 14,59 |
| % de remoção | 100 | 85,40 |
| (mg/g) | 8,33 | 14,23 |
| Concentração Carvão ativado de coco de babaçu | 0 | 37,98 |
| % de remoção | 100 | 62,02 |
| (mg/g) | 8,33 | 10,37 |

3.2 AJUSTE DOS DADOS DE EQUILÍBRIO AOS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os dados experimentais foram analisados segundo os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Na Tabela 03 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos com o ajuste não linear dos dados experimentais às isotermas de adsorção, o coeficiente de correlação para cada modelo e o erro médio absoluto.

As Figuras 01, 02 e 03 apresentam os dados experimentais e o ajuste das isotermas de adsorção ao modelo de Langmuir e Freundlich.

Tabela 03 - Valores dos parâmetros e análise estatística do ajuste das isotermas de adsorção.

| Modelo | Parâmetros | Resina Amberlyst | Carvão ativado de <i>pinus</i> | Carvão ativado de babaçu | Erro Médio (%) | Erro Médio (%) |
|------------|------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------|----------------|----------------|
| Langmuir | (mg/g) | $2,5 \cdot 10^4$ | 105,95 | 71,99 | | |
| | (L/mg) | $3,9 \cdot 10^{-6}$ | 14,26 | 0,26 | 3,00 | 0,029 |
| | | 0,85 | 0,95 | 0,94 | | |
| Freundlich | | 0,035 | 49,60 | 8,24 | | |
| | | 1,25 | 8,10 | 0,16 | 4,30 | 0,40 |
| | | 0,98 | 0,92 | 0,97 | | |

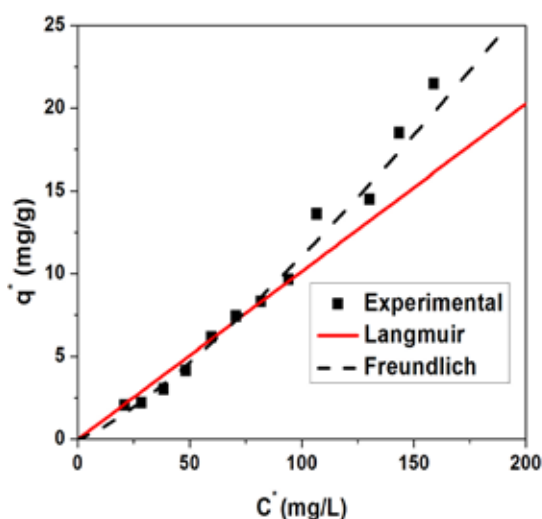


Figura 01 - Isoterma de adsorção do bentazon em resina Amberlyst: ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.

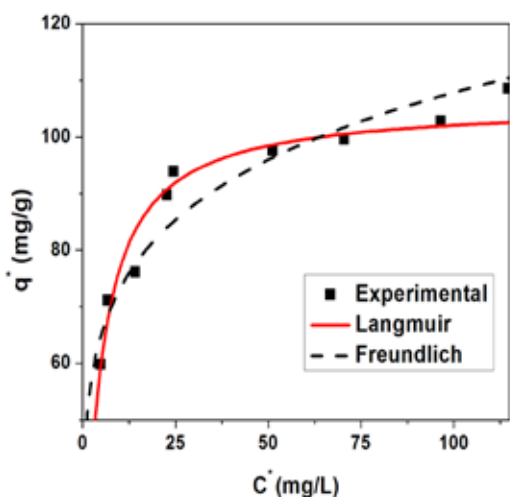


Figura 02 - Isoterma de adsorção do bentazon em carvão ativado de *pinus*: ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.

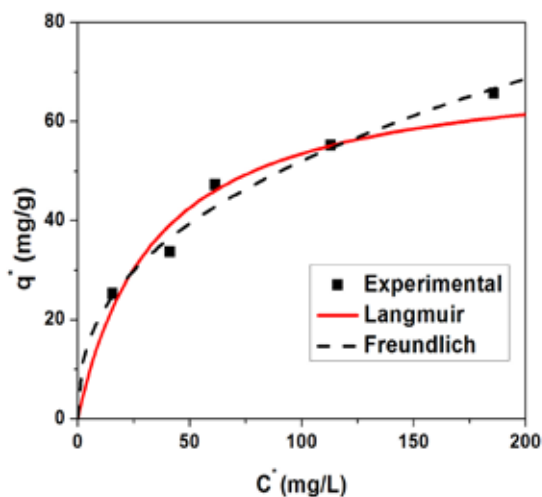


Figura 03 – Isoterma de adsorção do bentazon em carvão ativado de coco de babaçu: ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.

A isoterma de Freundlich foi o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais. Para a resina Amberlyst, os valores dos parâmetros do ajuste da isoterma de Langmuir não apresentam significado físico. Isto ocorreu porque as concentrações do herbicida nas soluções do experimento não foram suficientes para a curva atingir a região de “platô”.

Comparando os valores da constante K da isoterma de Freundlich, verifica-se que os carvões ativados utilizados neste estudo apresentam maior capacidade de adsorção do herbicida em relação à resina Amberlyst.

Segundo Salman *et al.* (2011b), a elevada área superficial e a natureza química da superfície

dos carvões ativados favorecem a adsorção, justificando sua ampla utilização nesta técnica.

A capacidade de remoção de bentazon de soluções aquosas pelos carvões ativados, obtida neste estudo, ressalta a eficiência deste material na adsorção do herbicida, em concordância com outros trabalhos que empregaram diferentes carvões ativados (Salman *et al.*, 2011b; Ania e Beguin, 2007; Ayranci e Hoda, 2004).

4. CONCLUSÃO

O estudo mostrou que os carvões ativados são eficientes na adsorção do herbicida bentazon; sendo o modelo de Freundlich que melhor descreveu o comportamento dos dados experimentais. A capacidade máxima de remoção do bentazon foi apresentada pelo carvão ativado de pinus (105,95 mg/g).

5. BIBLIOGRAFIA

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. 691-699, 2011.

Ania, C. O.; Beguin, F. Mechanism of adsorption electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions, *Water Res.* 41, p. 3372-3380, 2007.

Ayranci, E.; Hoda, N. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated area carbon-cloth, *Chemosphere* 57, p.755-762, 2004.

Banasiak, L.J.; Van der Bruggen, B.; Schäfer, A.I. Sorption of pesticide endosulfan by electro dialysis membranes, *Chem. Eng. J.* 166, p. 233–239, 2011.

Basf; Ficha de dados de segurança Basagran® 600, Basf S. A., São Paulo, 2009.

Freundlich, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. In. *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* v. 57, p. 385-470, 1906.

- Gong, J.; Yang, C.; Pu, W.; Zhang, J. Liquid phase deposition of tungsten doped TiO₂ 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*. *Environmental and Toxicological Chemistry*, 12, p. 1059-1065, 1993.
- Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. In. *Journal of the American Chemical Society*. v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- Londres, F. Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida. – Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, p. 19, 2011.
- Maldonado, M.I.; Malato, S.; Perez-Estrada, L.A.; Gernjak, W.; Oller, I.; Domenech, X.; Peral, J. Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor, *J. Hazard. Mater.* 38 p. 363–369, 2006.
- Pelaez, V.; Terra, F.H.B; Silva, L.R.. A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. Artigo apresentado no XIV Encontro Nacional de Economia Política / Sociedade Brasileira de Economia Política - São Paulo/SP, p. 22, 2009.
- Ren, L.; Zhang, J.; Li, Y.; Zhang, C. Preparation and evaluation of cattail fiber-based activated carbon for 2,4 dichlorophenol, and trichlorophenol removal, *Chem. Eng. J.* 168, p. 553-561, 2011.
- Salman, J. M.; Njoku, V. O.; Hameed, B. H. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon, *Chem. Eng. J.* 174, p. 41-48, 2011a.
- Salman, J. M.; Njoku, V. O.; Hameed, B. H. Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: kinetics and equilibrium, *Chem. Eng. J.* 173, p. 361-368, 2011b.
- Uğurlu, M., Karaoğlu, M.H. TiO₂ supported on sepiolite: preparation, structural and thermal characterization and catalytic behaviour in photocatalytic treatment of phenol and lignin from olive mill wastewater, *Chem. Eng. J.* 166, p. 859–867, 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.