

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CARBENDAZIM EM BIOCARVÃO ATIVADO DE PALHA DE MILHO

Cleuciane Tillvitz do Nascimento (*), Drielly Gama Carvalho, Melissa Gurgel Adeodato Vieira, Edson Antonio da Silva, Carlos Eduardo Borba

* Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), tcleuciane@yahoo.com.br

RESUMO

Inúmeros estudos têm relatado os efeitos prejudiciais dos pesticidas na saúde humana e animal. A presença de carbendazim no ambiente está associada ao desenvolvimento de alguns tipos de câncer e infertilidade. Nesta pesquisa, a adsorção de carbendazim em biocarvão produzido da palha de milho foi avaliada baseado em estudos cinéticos e de equilíbrio. Para a produção do biocarvão, a palha de milho foi ativada com solução de H_3PO_4 ($1,5 \text{ mol L}^{-1}$), e submetida a pirólise em forno de aquecimento com fluxo de N_2 na temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 6 horas. Foram realizados experimentos de adsorção em sistema fechado e batelada. Modelo de difusão intrapartícula foi aplicado na modelagem dos dados cinéticos. Caracterizações físico-químicas, texturais e morfológicas da palha de milho ativada e não ativada, e do biocarvão produzido foram realizadas. O biocarvão mostrou área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros de $158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0,0960 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $17,6 \text{ \AA}$, respectivamente. Além disso, o biocarvão apresentou grande porosidade, observada por análises de microscopia eletrônica de varredura. Dados experimentais de equilíbrio mostraram que a adsorção de carbendazim no biocarvão, ocorreu com a formação de monocamada, logo, a isoterma de Langmuir foi capaz de descrever bem os dados obtidos nas condições investigadas, mostrando alta afinidade entre o carbendazim e o biocarvão produzido ($b = 5,90 \text{ L mg}^{-1}$). Os dados experimentais da cinética de adsorção foram obtidos para diferentes concentrações iniciais de carbendazim, 6, 15 e 27 mg L^{-1} , em que, foram alcançadas porcentagens de remoção de 98,5, 99,5, e 76 %, respectivamente, com tempos de equilíbrio inferiores a 1000 minutos, para todas as concentrações estudadas. Na descrição da cinética de adsorção, o modelo de difusão intrapartícula ajustou bem aos dados nas três concentrações iniciais de carbendazim utilizadas, fornecendo valores de coeficiente de difusão intrapartícula (Def) na grandeza de 10^{-8} a $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Os resultados mostraram a efetividade do biocarvão ativado de palha de milho na remoção de carbendazim de uma fase líquida. O desempenho deste adsorvente o torna promissor na remoção deste pesticida de águas de consumo.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Carbendazim, Biocarvão ativado, Modelagem Matemática

INTRODUÇÃO

Para garantir elevada produtividade agrícola, inúmeros tipos de pesticidas têm sido aplicados. Tal fato tem contribuído para o aumento da contaminação de solos e sistemas aquáticos. A contaminação da água por pesticidas pode ocorrer de forma direta ou indireta, em que, o pesticida é descartado em regiões de rios de modo inadequado ou pode ser lixiviado no solo alcançando águas subterrâneas e aquíferos. O pesticida carbendazim é um fungicida frequentemente aplicado em culturas de feijão, trigo e soja, e sua presença tem sido associada ao desenvolvimento de câncer e infertilidade (Rajeswary et al., 2007; EPA, 2012).

Os métodos mais aplicados para remover pesticidas da água são, eletroquímicos, fotoquímicos, biodegradação microbiológica, e adsorção. Dentre estes, a adsorção utilizando carvão ativado apresenta vantagens relacionadas a facilidade de aplicação e a alta eficiência. No entanto, a produção do carvão ativado pode apresentar alto custo de acordo com a origem e valor da matéria-prima utilizada (Baccar et al., 2009).

Nos últimos anos, a busca pelo desenvolvimento de carvões ativados de menor custo processual e alta eficiência têm sido a meta de várias pesquisas. A produção de carvão ativado a partir resíduos agroindustriais (biocarvão ativado) é uma alternativa economicamente viável, devido ao baixo custo da matéria-prima e a abundância destes materiais residuais que apresentam baixa gama de aplicação. Diferentes biomassas podem ser empregadas na produção de carvão, como, cascas de coco (Cazetta et al., 2011), sabugo de milho (El-Hendawy; Samra; Girgis, 2001) e palha de milho (Jin et al., 2014). A palha de milho é um resíduo agrícola, produzido em grande quantidade no Brasil (cerca de 8 milhões de toneladas de palha seca/ano), e a aplicabilidade deste resíduo ainda é pouco estudada.

Para a produção de carvão ativado, processos de ativação física e/ou química são frequentemente aplicados, sendo que a ativação física consiste na carbonização prévia da matéria-prima, seguida pela gaseificação a altas temperaturas, utilizando vapor, CO_2 , ar, ou uma mistura de gases, enquanto a ativação química envolve a impregnação do material com um reagente químico, onde, posteriormente este material é submetido a pirólise para obtenção do carvão ativado. Diferentes tipos de reagentes têm sido utilizados na produção de carvão ativado, tais como H_3PO_4 , NaOH, e KOH, sendo que o H_3PO_4 tem sido associado a formação de carvões muito porosos e com características texturais vantajosas para processos de adsorção (Puziy et al., 2003; Sun & Webley, 2010).

Desta forma, buscou-se investigar a eficiência de um biocarvão ativado produzido a partir da pirólise da palha de milho, na remoção de carbendazim de uma fase líquida. Caracterizações físico-químicas, morfológicas e texturais do biocarvão foram realizadas, e estudos (equilíbrio e cinético) para avaliar a viabilidade técnica para a aplicação do biocarvão na remoção de carbendazim também foram conduzidos.

OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver um biocarvão a partir da pirólise da palha de milho para a remoção de carbendazim de um meio aquoso. Análises de caracterização morfológica, física, e química foram realizadas buscando avaliar as propriedades do biocarvão que influenciam o processo de adsorção de carbendazim, e avaliar a estabilidade do biocarvão quando utilizado no processo de adsorção deste pesticida. Por fim, determinar, por meio de modelagem matemática, parâmetros cinéticos e de equilíbrio essenciais para a investigação da etapa limitante de transferência de massa que descreve o processo de adsorção de carbendazim no biocarvão ativado de palha de milho.

METODOLOGIA

Produção do biocarvão ativado de palha de milho

A palha de milho (PM) utilizada foi coletada em região agrícola de Toledo (PR), moída em moinhos de facas, lavada, seca em estufa a 105 °C, e submetida a distribuição granulométrica em peneiras da série Tyler. A palha retida na peneira de 80 mesh foi ativada com solução de H₃PO₄ (VETEC – 85%) na concentração de 1,5 mol L⁻¹, empregando razão palha/ativante de 1:10 (m/v). A mistura foi mantida sob agitação a 100 rpm e 25°C, durante 2 horas. Após isso, a amostra foi filtrada em sistema a vácuo, e seca em estufa a 105°C, por 24 horas, e armazenada sob condições ambientes, para posterior processo de pirólise.

O biocarvão ativado com H₃PO₄ (BH) foi preparado a partir do processo de pirólise da palha de milho quimicamente ativada (PMA). A PMA foi pirolisada em forno sob fluxo de nitrogênio (500 mL min⁻¹), na temperatura de 400°C, durante 6 horas. O BH produzido foi lavado com água destilada e seco em estufa a 105 °C, durante 24 horas. Após isso, o BH foi utilizado na adsorção de carbendazim em sistema fechado e batelada.

Nos processos de adsorção foi utilizado carbendazim padrão (Sigma Aldrich® - 99,1%). As soluções de carbendazim foram preparadas em Metanol (FMAIA - 99,8%). Soluções de carbendazim em diferentes concentrações foram preparadas para os testes cinéticos e equilíbrio de adsorção deste pesticida no biocarvão produzido. A concentração de carbendazim na fase líquida foi determinada utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu-Prominence) com detector UV. Para as análises em cromatografia líquida de alta eficiência utilizou-se uma mistura de água ultrapura e metanol (50/50, v/v) como eluente (LiChrosolv - 99,9%).

Caracterização da biomassa e do biocarvão ativado

A PM, PMA e BH foram caracterizados por análises termogravimétricas em TGA 4000-PerkinElmer, sob fluxo de nitrogênio (30 mL min⁻¹), em um faixa de temperatura de 30 a 900 °C. O biocarvão não ativado de palha de milho também foi avaliado pela técnica de TGA. As fases cristalinas da PM, PMA e BH foram identificadas em difratômetro de raio X (Bruker AXS D2 Phaser). A densidade real do BH foi determinada por picnometria de gás hélio (Micromeritics®, modelo AccuPyc II 1340). A distribuição de tamanho de partículas do BH foi realizada por espectroscopia de difração a laser em analisador Malvern instruments (Mastersizer-3000) acoplado a um acessório Hydro-EV.

Técnica de fisssorção de N₂ foi utilizada na obtenção dos parâmetros texturais do BH. Para a análise, uma pressão relativa na faixa de 10⁻⁶ a 1 mbar, e temperatura de 77K foram utilizadas em um analisador de área superficial Micromeritics Gemini III 2375. A área superficial específica (A_{BET}), diâmetro médio de poros (dp) e volume de poros (Vp) para o BH foram determinados por meio dos modelos de BET (Brunauer-Emmett-Teller), BJH (Barrett-Joyner-Halenda) e DH (Dollimore-Heal). A área superficial específica também foi determinada para a PM e PMA. Os grupos funcionais presentes na superfície da PM, PMA e BH, foram avaliados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Frontier-PerkinElmer). Para avaliar o pH_{pzc} (ponto de carga zero) do BH, utilizou-se o método proposto por Noh & James (1989).

Microscopia eletrônica de varredura (SEM-LEO-440i) foi utilizada nas análises morfológicas da PM, PMA e BH. Para as análises, partículas dos materiais estudados foram fixados em porta amostra por uma fita adesiva de carbono, e recoberta com uma fina camada de ouro por um metalizador (SPUTTER COATER EMITECH, K450).

Ensaio de adsorção em sistema fechado e batelada

Dados experimentais da cinética de adsorção

Os experimentos cinéticos e de equilíbrio foram realizados em sistema fechado e batelada. Os processos de cinética de adsorção foram realizados utilizando 75 mL de solução de carbendazim com diferentes concentrações iniciais (6, 15 e 27 mg L⁻¹), onde, foram adicionados a 0,05 g de biocarvão ativado. A mistura foi colocada sob agitação a 150 rpm e temperatura de 25°C. Após cada tempo pré-determinado, as misturas foram filtradas à vácuo e armazenadas para posterior quantificação.

A concentração de carbendazim no BH ($\bar{q}(t)$) foi determinada a partir da Equação 1.

$$\bar{q}(t) = \frac{V(C_0 - C(t))}{m} \quad \text{equação (1)}$$

em que, V (L) é o volume da solução de carbendazim utilizado, C₀ (mg L⁻¹) é a concentração inicial da solução de carbendazim, C(t) (mg L⁻¹) a concentração da solução de carbendazim obtida após um determinado tempo t, e m é a massa (g) de BH.

Dados experimentais do equilíbrio de adsorção

Para os experimentos de equilíbrio de adsorção com o fungicida carbendazim, foram empregados volumes de 75 mL de solução de carbendazim com concentração inicial de 30 mg L⁻¹, contendo massas de biocarvão ativado que variaram de 0,0087 a 0,058 gramas. As amostras foram mantidas a 150 rpm e temperatura de 25 °C por 900 minutos. A concentração de carbendazim no BH, no equilíbrio, foi determinada pela Equação 2.

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m} \quad \text{equação (2)}$$

em que, C_{eq} (mg L⁻¹) é a concentração de carbendazim na fase líquida no equilíbrio, q_{eq} (mg g⁻¹) é a concentração de carbendazim no BH no equilíbrio.

Modelagem matemática

Modelagem matemática do equilíbrio de adsorção

A descrição do equilíbrio de adsorção do carbendazim em BH foi realizado utilizando o modelo de isoterma de Langmuir, representada pela Equação 3:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad \text{equação (3)}$$

em que, q_{max} (mg g⁻¹) é a concentração máxima de carbendazim adsorvida, b (L mg⁻¹) é a constante da isoterma de Langmuir.

Modelagem matemática da cinética de adsorção

Modelo fenomenológico de difusão intrapartícula foi utilizado para auxiliar a explicar os dados experimentais cinéticos e avaliar a etapa limitante de transferência de massa. Para representar a etapa de difusão intrapartícula do carbendazim foi utilizada a segunda lei de Fick representada pela Equação 4.

$$\frac{\partial}{\partial t} q(r, t) = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} q(r, t) \right) \quad \text{equação (4)}$$

em que, D_{ef} (cm² min⁻¹) é o coeficiente de difusão efetivo do carbendazim no BH. As condições de contorno foram descritas pelas Equações (5) e (6).

$$\frac{\partial}{\partial t} q(r = 0, t > 0) = 0 \quad \text{equação (5)}$$

$$q(r = R, t > 0) = \frac{q_{max} b C(t)}{1 + b C(t)} \quad \text{equação (6)}$$

em que, R (cm) é o raio da partícula de adsorvente.

Expressão adicional (Equação 7) foi utilizada para determinar a concentração média de pesticida no adsorvente (\bar{q}), e para conectar o balanço de massa no adsorvente (Eq. 4) com o balanço de massa na fase líquida (Eq. 1).

$$\bar{q}(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 q(r, t) dr \quad \text{equação (7)}$$

As condições iniciais utilizadas para resolver o modelo são dadas pelas Equações (8) a (10).

$$C(0) = C_0 \quad \text{equação (8)}$$

$$\bar{q}(0) = 0 \quad \text{equação (9)}$$

$$q(r, 0) = 0 \quad \text{equação (10)}$$

O modelo de difusão intrapartícula, dado pelas Equações (1) e (4), condições iniciais e de contorno (Eqs. 8 a 10), e expressão auxiliar (Eq. 7), foi resolvida utilizando o método das linhas. A Equação diferencial (Eq. 4) foi discretizada em relação a coordenada r. Este procedimento resultou em um sistema de equações diferenciais ordinárias e equações algébricas em relação ao tempo, nas quais, foram resolvidas utilizando o método de Runge-Kutta-Fehlberg (RKF) codificado pelo software Maple ®.

Os parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção (q_{\max} , b) foram obtidos a partir dos dados experimentais de equilíbrio e da busca pela minimização da função objetivo, representado pela Equação (11).

$$OF = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\bar{q}_{eq}^{exp} - \bar{q}_{eq}^{mod}}{\bar{q}_{eq}^{exp, N}} \right)^2 \quad \text{equação (11)}$$

em que, N é o número de dados experimentais de equilíbrio e \bar{q}_{eq}^{exp} e \bar{q}_{eq}^{mod} são as concentrações de carbendazim no adsorvente no equilíbrio obtido experimentalmente, e a partir do modelo de isoterma de adsorção, respectivamente, e $\bar{q}_{eq}^{exp, N}$ é a concentração média de carbendazim no adsorvente no equilíbrio de nth dados experimentais. O parâmetro do modelo cinético (D_{ef}) foi obtido a partir dos dados cinéticos experimentais e da busca pela minimização da função objetivo, a qual é representado pela Equação (12).

$$OF = \sum_{i=1}^N \frac{(C_i^{exp} - C_i^{mod})^2}{C_i^{exp}} \quad \text{equação (12)}$$

em que, C_i^{exp} e C_i^{mod} são os experimentais e calculados pelo modelo de concentração de carbendazim na fase líquida, respectivamente.

O método de otimização Simplex Downhill desenvolvido por Nelder e Mead (1965) foi utilizado na busca pelo mínimo valor da função objetivo. O ajuste do modelo foi avaliado a partir do coeficiente de determinação (R^2), função objetivo (OF).

RESULTADOS

Caracterização da palha de milho e do biocarvão produzido

A análise de TGA da palha de milho (PM) mostrou perfil característico relacionado à degradação de material lignocelulósico de biomassas, em que, o último evento térmico foi observado em temperatura próximas à 400 °C, por esta razão, o biocarvão ativado (BH) foi produzido nesta temperatura específica. A TGA para a palha de milho ativada com H₃PO₄ (PMA) mostrou a degradação mais rápida e intensa em relação PM, indicando uma considerável modificação da biomassa estudada. Análises de TGA para o biocarvão ativado e não ativado, indicou maior estabilidade térmica para o biocarvão ativado. Análises de DRX revelaram a característica predominantemente amorfa da PM e do BH, onde arranjos cristalinos podem estar presentes dentro da fração amorfa. O desaparecimento de algumas regiões cristalinas foi associado à decomposição de regiões cristalinas da celulose provocada pelo processo de ativação e pirólise.

As Figuras 1-a e 1-b mostram a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de tamanho de poro do biocarvão ativado da palha de milho, respectivamente. Análise de fisissorção de N₂ para o BH forneceram valores de área superficial, volume total de poros, volume de microporos, e diâmetro médio de poros de 158 m² g⁻¹, 0,0960 cm³ g⁻¹, 0,0826 cm³ g⁻¹, e 17,6 Å, respectivamente. A área superficial específica para a PM e para PMA foram de 0,36 m² g⁻¹ e 0,58 m² g⁻¹, respectivamente. Os resultados indicaram a melhoria das características texturais do BH ocasionadas pelo processo de

ativação e pirólise, o que é favorável em processos de adsorção. Leeq et al. (2010) produziram biocarvão de palha de milho a 700 °C e obtiveram área superficial de 154 m² g⁻¹. Hollister et al. (2013) obtiveram volume total de poro de 0,010 cm³ g⁻¹ para biocarvão de palha de milho. Zhu et al. (2015) obtiveram diâmetro médio de 14,7 Å para biocarvão de palha de milho. A similaridade entre as propriedades texturais do biocarvão ativado produzido nesta pesquisa com outros biocarvões pode ser observada, e possui como benefício, a produção em menor temperatura.

A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para o biocarvão ativado de palha de milho (ver Fig 1), apresentou tipo I(b), a qual é associada a materiais com uma distribuição de tamanhos de poros mais ampla, incluindo microporos mais largos e mesoporos mais estreitos (< 25 Å). O fenômeno da histerese foi observado para o biocarvão ativado produzido, e apresentou tipo H4, a qual é frequentemente encontrada em cristais de zeólitas, zeólitas mesoporosas e carvão ativado micro-mesoporoso (Thommes et al., 2015). A pressão média de histerese (P/P₀ < 0,9880) é um indicativo que o material apresenta microporos e mesoporos em sua estrutura. Estes resultados estão em concordância com os parâmetros texturais observados, em que, foi também observado a predominância de microporos (V_{mic} = 0,0826 cm³ g⁻¹).

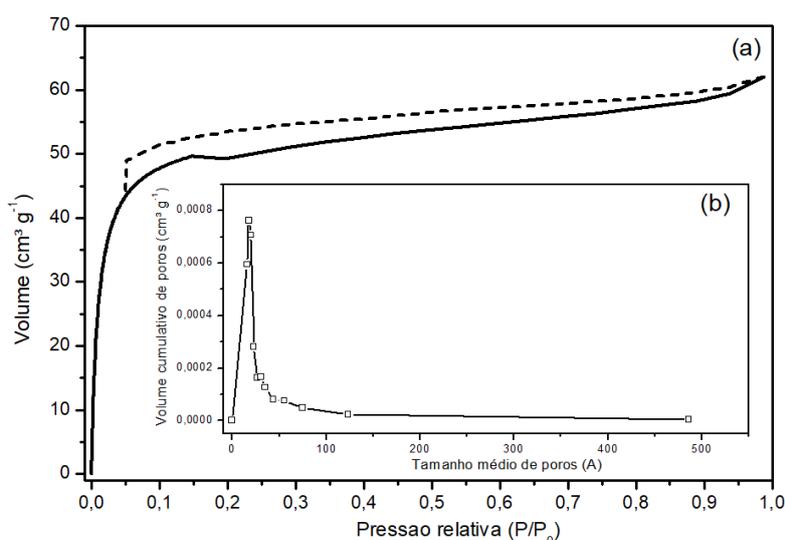


Figura 1 - Isoterma de adsorção (—) e dessorção (- - -) de N₂ (a) e distribuição do tamanho de poro (b) do biocarvão ativado.

O entendimento do processo de adsorção está fortemente relacionado as características do adsorbato e do adsorvente. As propriedades texturais, químicas e morfológicas do adsorvente, associado as características fisico-químicas (como natureza e tamanho molecular) do adsorbato são fatores fundamentais em um sistema de adsorção. Neste sentido, as dimensões da molécula de carbendazim foram estimadas a partir do software Engine-Molview v2.4 3D render, em que, foi obtido um diâmetro longitudinal (D_{longitudinal}) e médio (D_{médio}) de 10,08 Å, e 5,0 Å, respectivamente. O tamanho médio de poro (17,6 Å) e propriedades micro-mesoporosas do biocarvão ativado da palha de milho podem favorecer a adsorção da molécula de carbendazim, uma vez que, o diâmetro molecular deste pesticida é menor que o tamanho do poro do biocarvão ativado.

A Figura 2 mostra as imagens de microscopia eletrônica para a palha de milho não ativada (Fig 2-a), palha de milho ativada (Fig 2-b) e biocarvão ativado (Fig 2-c). A imagem de MEV para a PM (Fig 2-a) mostram uma estrutura fibrosa. Na Figura 2-b é possível observar a mudança estrutural para a PMA quando comparada a PM, no entanto, a mudança não é muito significativa. A imagem de MEV para o BH (Fig 2-c) mostram estrutura altamente porosa, com diferentes tamanhos de poros. O BH é poroso, com estrutura muito irregular. Análises de MEV mostraram a grande porosidade do BH, o que é muito vantajoso em processos de adsorção (Fig 2-c).

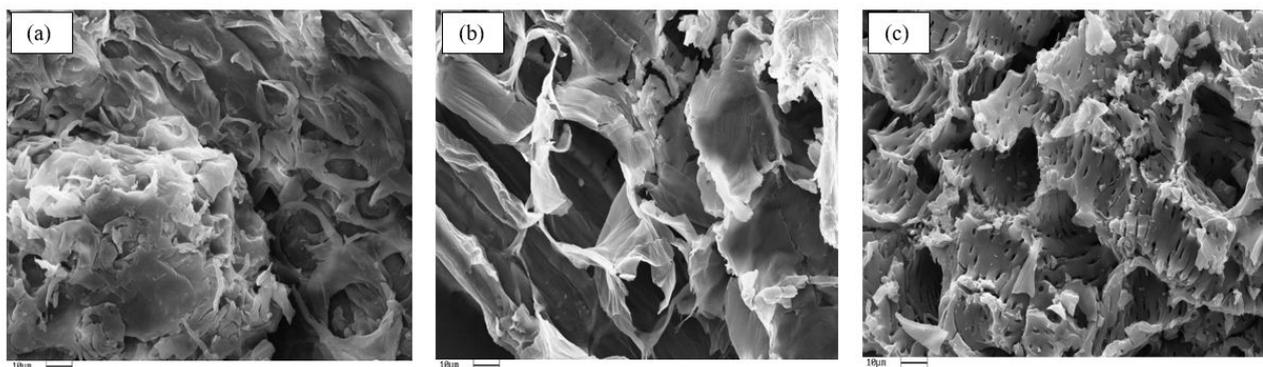


Figura 2 - Imagem de MEV para palha de milho não ativada (a), palha de milho ativada (b), biocarvão ativado (c).

Na Figura 3 é apresentado o FT-IR da palha de milho não ativada e do biocarvão ativado. As análises de FT-IR da PM (Fig 3-a), revelaram bandas de absorção relacionadas a estiramentos O-H (3333 cm^{-1}), C-H (2937 cm^{-1}), C=O (1881 cm^{-1}), C-O (1229 cm^{-1} e 1184 cm^{-1}), associadas a ligações em ésteres, éteres, fenóis, e álcoois aromáticos. Bandas em $1760\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ também foram observadas e associadas a ligações C=O em ácido carboxílicos, ésteres e aldeído, presentes em estruturas da lignina, hemicelulose e celulose. Banda em 1450 cm^{-1} foi observada e associada com C=C em aromáticos; E estiramentos entre $1420\text{ a }1020\text{ cm}^{-1}$ podem estar associados a deformação axial C-O em ácidos carboxílicos, ésteres aromáticos, e éteres alifáticos e aromáticos. Banda em $860\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ são relacionadas a deformação C-H fora do plano em aromáticos.

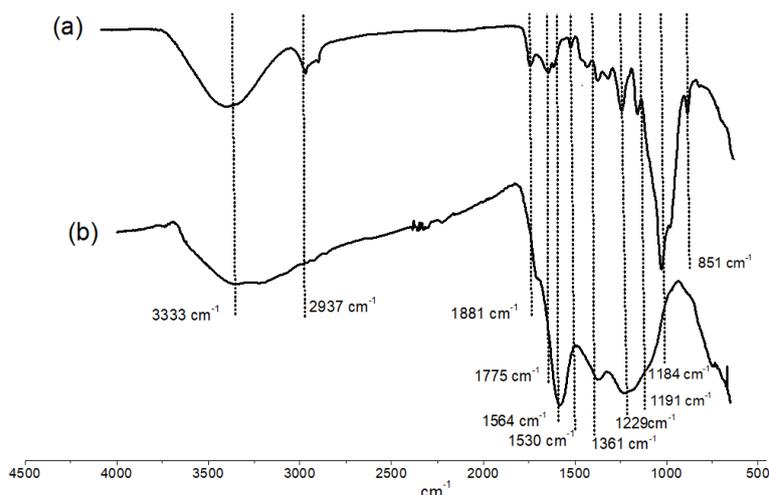


Figura 3 - FT-IR para palha de milho não ativada (a) e biocarvão ativado da palha de milho (b).

A análise de FT-IR do BH (Fig 3-b) indicaram a presença de grupos funcionais relacionados a estruturas carbônicas alifáticas e aromáticas características de biocarvões. O espectro FT-IR para o BH também apresentou bandas relacionadas a estiramentos O-H (3333 cm^{-1}), a qual está associada a ligação O-H em estrutura polimérica, contudo, com menor intensidade à observada para a PM, indicando a quebra da estrutura polimérica pelo processo de ativação e pirólise. Banda em 1564 cm^{-1} está associada a C=C em anéis aromáticos formados a partir da remoção de lignina e quebra de grupos acetila, esta banda não foi observada para a PM, e a mudança revela a extensão do processo de aromatização; Estiramento em 1361 cm^{-1} está associado a deformação de estruturas CH_3 , o que pode ser confirmado a partir do desaparecimento da banda em 2937 cm^{-1} para o biocarvão ativado relacionado a C-H em estruturas alifática; Estiramento em 1229 cm^{-1} pode estar associado a C-O em álcoois, fenóis, éteres e ésteres aromáticos, sendo que neste comprimento de onda, estiramentos característicos de compostos fosforosos e fosfocarbonáceos presentes em biocarvões ativados com ácidos fosfórico, também podem ocorrer (Puziy et al., 2003). Uma redução expressiva da banda em 1184 cm^{-1} foi associada à decomposição de material lignocelulósico, o qual, contém grupos funcionais com C-O. A compreensão acerca dos grupos funcionais superficiais do adsorvente que podem apresentar interação intermolecular com o adsorbato são muito importantes na investigação do mecanismo de adsorção.

Análise de Sedimentometria de raio X do BH mostrou ampla faixa de distribuição granulométrica ($120\text{ a }500\text{ }\mu\text{m}$) e um diâmetro médio de $289\text{ }\mu\text{m}$. O comportamento apresentado pelo BH nesta técnica corrobora a presença de partículas com formatos irregulares mostradas pelas análises de MEV para BH. A técnica de picnometria de gás hélio foi utilizada na determinação da densidade real do biocarvão ativado, sendo obtido um valor de $1,7\text{ g cm}^{-3}$.

O pH_{pcz} do biocarvão ativado foi determinado pelo método de Noh & James (1989), e foi estimado em 5,11. Para condições experimentais, onde $pH_{inicial} < pH_{pcz}$ a carga residual na superfície do adsorvente é positiva. No entanto, quando $pH_{inicial} > pH_{pcz}$, a superfície é negativamente carregada. Neste sentido, o BH apresenta carga superficial residual positiva. Além da relevância da carga superficial no biocarvão, a investigação sobre o efeito do pH sob o adsorbato é igualmente importante em um processo de adsorção. O pKa do fungicida carbendazim possui um valor de 4,2, em que, para pH menores que este pKa, uma espécie protonada de carbendazim pode ser formada no meio.

Os valores de pKa do carbendazim (4,2), associado ao pH_{pcz} (5,11) do BH indicam que, em pH menores que 5,11 ocorre a repulsão entre a espécie protonada de carbendazim (NH^+) e a superfície do biocarvão (carga residual positiva), enquanto para pH maiores que 5,11 a força da repulsão é menor, uma vez que a espécie de carbendazim positivamente carregada não é mais predominante no meio. Desta forma, o processo de adsorção deste pesticida no biocarvão ativado de palha de milho pode ser desfavorável em pH menores que 5,11. No entanto, a partir dos dados de adsorção apresentados na seção abaixo, observa-se que a adsorção de carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho ocorreu em pH menores que o pH_{pcz} , apresentando significativa capacidade de adsorção e alta afinidade entre o pesticida e o biocarvão ativado de palha de milho. A partir dessas informações é possível propor que outros mecanismos de adsorção são predominantes no processo, e que apesar da repulsão entre o pesticida e a superfície do biocarvão provocarem efeitos negativo na adsorção, outros mecanismos podem apresentar maior força no processo e direcionar o mecanismo de adsorção de carbendazim no biocarvão produzido.

Equilíbrio de Adsorção

Para a avaliação dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção do carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho, utilizou-se o modelo de isoterma de Langmuir. A partir da classificação de isotermas proposta por Giles et al. (1960) para sistemas de adsorção líquido-sólido, é possível identificar o modelo que descreverá adequadamente o conjunto de dados experimentais de equilíbrio. A isoterma experimental obtida da adsorção do carbendazim em biocarvão ativado apresentou fortíssimo perfil de Langmuir.

Na Figura 4 são apresentados, os dados experimentais de equilíbrio de adsorção de carbendazim em biocarvão de palha de milho (Fig 4-a), os dados de variação de pH observados nos experimentos de equilíbrio (Fig 4-b), e a isoterma simulada e experimental para o sistema investigado carbendazim-biocarvão (Fig 4-c). A isoterma de adsorção mostrou um comportamento muito favorável, apresentando capacidade de adsorção ($q_{eq} \approx 39 \text{ mg g}^{-1}$) próxima a capacidade máxima ($q_{max} \approx 39,73 \text{ mg g}^{-1}$), mesmo em baixas concentrações de fase líquida ($C_{eq} \approx 2,5 \text{ mg L}^{-1}$).

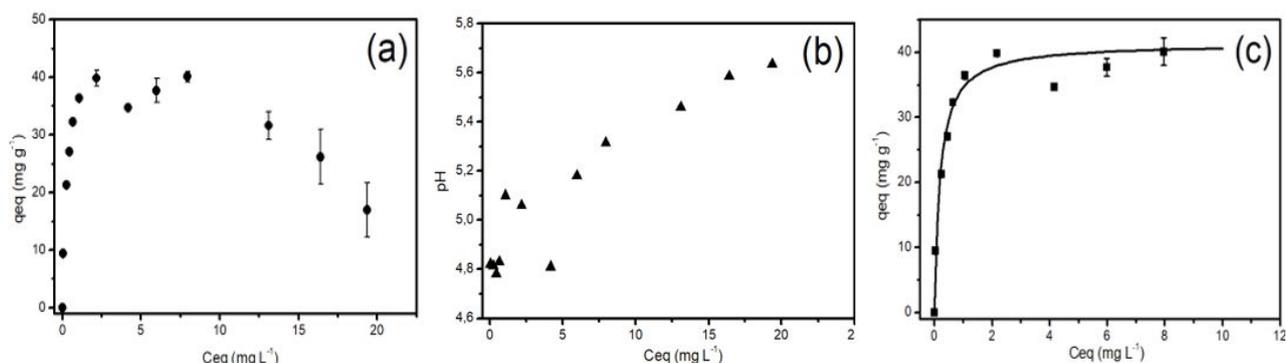


Figura 4 - Dados experimentais de equilíbrio ● (a), Efeito da variação de pH sob o equilíbrio de adsorção ▲ (b), isoterma experimental e simulada do sistema carbendazim-biocarvão (c), ■ Dados experimentais tratados, — Modelo de isoterma de Langmuir (Condições experimentais: Temperatura = 25°C, Massa de biocarvão = 0,0087 a 0,058 g, pH = 5,6 a 4,7)

Para os experimentos de equilíbrio de adsorção do carbendazim em biocarvão da palha de milho, o pH inicial foi 6,08. No entanto, o pH final de cada experimento esteve entre 4,7 e 5,6, de acordo com a massa de biocarvão utilizada. A variação de pH nos experimentos de adsorção pode ser visualizada na Figura 4-b. A acidificação da solução ocorreu devido ao ácido remanescente presente na estrutura mais interna do biocarvão. Processos de lavagem não foram efetivos na remoção de ácido ainda contido no biocarvão ativado.

As variações observadas nos dados de equilíbrio do carbendazim estão fortemente relacionadas a variação do pH dos experimentos, como exemplo, concentrações de equilíbrio a partir de 12,5 mg L^{-1} , apresentaram redução nas capacidades de adsorção (Fig 4-a), devido ao aumento do pH (5,4-5,6) do meio (Fig 4-b). As flutuações das capacidades de adsorção observadas para concentrações de equilíbrio inferiores a 10 mg L^{-1} , também estão relacionadas as variações de pH do meio.

A problemática acerca da flutuação de pH levou a avaliação do efeito do pH do meio sob a molécula de carbendazim, e consequentemente, sob o sistema de adsorção. Por este motivo, um diagrama de especiação para a carbendazim em função do pH foi simulado, utilizando o módulo pKa plugin do software Marvin Sketch (v.17.28.0), desenvolvido pela ChemAxon. O carbendazim pode ocorrer em cinco diferentes espécies de acordo com o pH da solução, sendo que apenas uma destas espécies é protonada (NH^+) e ocorre em pH ácido. Em uma faixa de pH de 4,7 a 5,6, o carbendazim pode ocorrer como uma espécie neutra e uma protonada, em que as proporções destas espécies variam de acordo com o pH do meio.

Analisando concomitantemente as Figuras 4-a e 4-b, é possível propor que, a modificação nas proporções das espécies de carbendazim em função do pH do sistema carbendazim-biocarvão, são refletidas na variação dos dados experimentais de equilíbrio. As duas espécies de carbendazim presentes em meio ácido, podem apresentar diferentes tipos e regiões de interações eletrostáticas com a superfície do biocarvão, e em virtude disso, diferentes valores de capacidade de adsorção foram obtidos. Contudo, as caracterizações do biocarvão ativado de palha de milho a partir de pH_{pzc} e FT-IR, mostraram a carga residual superficial positiva e a presença de grupamentos aromáticos na superfície do biocarvão. A provável repulsão entre a espécie protonada de carbendazim e a superfície positivamente carregada do biocarvão ativado indica que, interação eletrostática não é o mecanismo de adsorção predominante, apesar de exercer contribuição no sistema de adsorção, e que outros mecanismos como, ligações tipo π , pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas, podem ser responsáveis pela descrição do mecanismo de adsorção. Testes de adsorção de carbendazim em biocarvão não ativado de palha de milho foram realizados, e apresentaram capacidades de adsorção insignificantes.

Na Figura 4-a, são apresentados todos os dados de equilíbrio obtidos dos experimentos, e na Figura 4-c, os dados experimentais de equilíbrio foram delimitados na região de $C_{\text{eq}} \sim 9 \text{ mg L}^{-1}$, para a identificação da região de monocamada. A isoterma de equilíbrio para o sistema carbendazim-biocarvão apresenta um perfil de Langmuir (Fig 4-c), com ótima afinidade e classificação da curva como tipo L2. Os parâmetros estimados do modelo de Langmuir obtidos do ajuste aos dados experimentais de equilíbrio foram: $q_{\text{max}} = 39,73 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$, e $b = 5,90 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$.

A análise estatística do ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais, mostraram valores de coeficiente de determinação (R^2) de 0,9857, e função objetivo (OF) de 0,0418. Estes dados, associados a análise gráfica foram determinantes na indicação da isoterma de Langmuir como a melhor representação dos dados de equilíbrio de adsorção de carbendazim em biocarvão da palha de milho. Trabalhos que reportaram a adsorção de carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho não foram encontrados.

Cinética de adsorção

A Figura 5 mostra a cinética experimental e simulada do sistema carbendazim-biocarvão com modelo de difusão intrapartícula, em três diferentes concentrações iniciais (6,4, 14,6 e 27,4 mg L^{-1}). Para as cinéticas de 6,4 e 14,6 mg L^{-1} , o tempo de equilíbrio ocorre em aproximadamente 600 minutos, contudo, para a cinética de 27,4 mg L^{-1} , o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 900 minutos. O perfil cinético é similar para as três condições experimentais investigadas, e as porcentagens de remoção de carbendazim foram de 98,5, 99,5, e 76% para as concentrações de 6,4, 14,6 e 27,4 mg L^{-1} , respectivamente. De maneira análoga a observada nos experimentos de equilíbrio de adsorção, as flutuações em alguns valores de capacidade de adsorção de carbendazim observadas para as três cinéticas podem estar relacionadas as diferentes espécies de carbendazim formadas em meio ácido, as quais, podem apresentar diferentes interações com a superfície do biocarvão, provocando alterações nos valores de capacidade de adsorção.

Considerando às características porosas e texturais ($A_{\text{BET}} = 158 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $V_p = 0,0960 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; $d_p = 17,6 \text{ \AA}$) do biocarvão ativado de palha de milho, associadas as dimensões moleculares do carbendazim ($D_{\text{longitudinal}} = 10,08 \text{ \AA}$, e $D_{\text{médio}} = 5,0 \text{ \AA}$), o mecanismo de difusão intrapartícula é altamente consistente. Neste sentido, o modelo de difusão intrapartícula foi selecionado para auxiliar a explicar os dados experimentais cinéticos de adsorção de carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho.

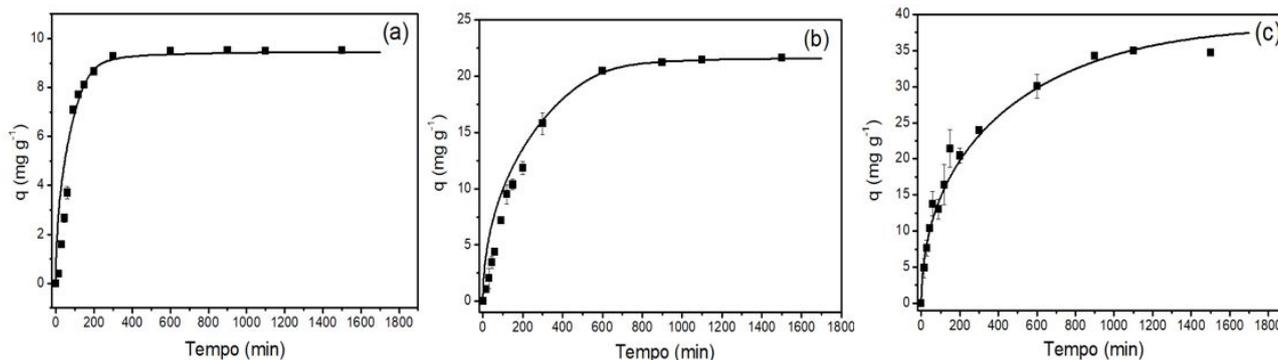


Figura 5 – Cinética de adsorção (■) e dados de modelagem (—) do carbendazim em biocarvão da palha de milho nas concentrações de 6,4 mg L⁻¹ (a); 14,6 mg L⁻¹ (b); 27,4 mg L⁻¹ (c).

Os valores de D_{ef} para as concentrações de 6, 15 e 27 mg L⁻¹, foram de $2,57 \times 10^{-8}$, $4,84 \times 10^{-8}$ e $1,11 \times 10^{-7}$ cm² min⁻¹, respectivamente. Os R^2 foram superiores a 0,96 para todas as concentrações estudadas, e os valores de função objetivo (OF) estiveram entre 0,14 e 0,41. O modelo matemático de difusão intrapartícula descreveu de forma adequada os dados experimentais da cinética de adsorção.

Os parâmetros ajustados do modelo cinético (D_{ef}) exibiram um crescimento linear com o aumento da concentração inicial de carbendazim. A concentração inicial da fase líquida afeta consideravelmente à resistência a difusão intrapartícula, em que, a difusividade normalmente aumenta com o aumento da concentração. Para baixas concentrações de fase líquida, as moléculas de adsorbato se conectam fortemente aos sítios de maior energia do adsorvente, onde, estas moléculas difundem mais lentamente. Para maiores concentrações de fase líquida, os sítios menos energéticos do adsorvente agora passam a ser ocupados pelas moléculas de adsorbato, uma vez que, os sítios mais energéticos já estarão preenchidos. Estas moléculas de adsorbato estarão fracamente ligadas aos sítios de menor energia e difundirão mais rapidamente no adsorvente (Ko et al., 2005). Logo, o perfil crescente dos valores de D_{ef} do carbendazim em função do aumento da concentração de fase líquida é o esperado.

A partir dos dados de adsorção de carbendazim no biocarvão de palha de milho é possível apontar o potencial deste material na remoção de pesticidas de meios aquosos. Adicionalmente, os resultados da modelagem e simulação em diferentes concentrações de carbendazim em solução aquosas, mostraram ajustes adequados, o que pode permitir o aumento da eficiência do processo de adsorção. A aplicação de uma modelagem matemática aos dados experimentais associados ao processo de simulação, utilizando modelo de difusão intrapartícula foi determinante para avaliar o mecanismo de adsorção envolvido. A investigação sobre o mecanismo de adsorção é importante para a melhoria da eficiência em sistema de adsorção, para sistema batelada, bem como coluna de leito-fixado. Além disso, a modelagem matemática e simulação de processos é muito importante para melhorar as características dos adsorventes e tornar possível o aumento da escala de processo.

CONCLUSÃO

A capacidade de adsorção do carbendazim em sistema fechado e batelada para o biocarvão da palha de milho foi avaliada nesta pesquisa. Os resultados indicaram uma significativa capacidade de adsorção do biocarvão de palha de milho o pesticida. Porém, estas capacidades de adsorção foram afetadas pelas variações no pH ocasionadas pelo contato do biocarvão com a solução, sendo que o pH variou em uma faixa ácida. Em meio ácido, as diferentes espécies de carbendazim formadas (NH^+) podem apresentar repulsão pela superfície positivamente carregada do biocarvão ativado, revelada pela técnica de pH_{pez} . Neste sentido, o mecanismo de adsorção não é predominantemente direcionado por interações eletrostáticas, mas possivelmente, é direcionado por ligações tipo π , pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas. As propriedades texturais do biocarvão mostram alta área superficial específica e a predominância de microporos, adicionalmente, análises morfológicas revelaram biocarvão altamente poroso. A isoterma de Langmuir foi capaz de descrever corretamente os dados experimentais de equilíbrio nas condições investigadas, onde, uma boa capacidade máxima de adsorção foi verificada para o carbendazim (39,73 mg g⁻¹). O modelo de difusão intrapartícula descreveu de forma consistente e adequada, os dados cinéticos da adsorção de carbendazim. Para a adsorção de carbendazim, o tempo de equilíbrio para as cinéticas de 6,4 e 14,6 mg L⁻¹ foi de 600 min, enquanto, para a cinética de 27,4 mg L⁻¹, o tempo observado foi 900 minutos. Desta forma, observa-se a rápida remoção deste pesticida de meios aquosos. Finalmente, as capacidades de adsorção apresentadas pelo biocarvão de palha de milho mostraram alta eficiência na remoção de carbendazim de sistemas aquosos, e evidencia o potencial de aplicação deste resíduo agroindustrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M., Montiel, A. **Preparation of activated carbon from tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions.** Journal of Hazardous Materials. v.162, p. 522-1529, 2009.
2. Cazetta, A.L., Vargas, A.M.M., Nogami, E.M., Kunita, M.H., Guilherme, M.R., Martins, A.C., Silva, T.L., Moraes, J.C.G., Almeida, V.C. **NaOH-Activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption.** Chemical Engineering Journal. v. 174, p. 117-125, 2011.
3. El-Hendawy, A.N.A., Samra, S.E., Girgis, BS. **Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. v.180, p.209-221, 2001.
4. Giles, C.H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. **Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids.** Journal of Chemical Society. p. 3973-3993, 1960.
5. Hollister, C.C., Bisogni, J.J., Lehmann, J. **Ammonium, Nitrate, and Phosphate sorption to and solute leaching from biochars prepared from corn stover (*Zea mays* L.) and oak wood (*Quercus* spp.).** Journal of Environmental Quality. v.42, p.137-144, 2013.
6. Jin, H., Wang, X., Shen, Y., Gu, Z. **A high-performance carbon derived from corn stover via microwave and slow pyrolysis for supercapacitors.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. v. 110, n. 1, p. 18–23, 2014.
7. Ko, D.C.K., Porter, J.F., Mackay, G. **Application of the concentration-dependent surface diffusion model on the multicomponent fixed-bed adsorption systems.** Chemical Engineering Science. v. 60, p. 5472-5479, 2005.
8. Leeq, J.W., Kidder, M., Evans, B.R., Paik, S., Buchanan, A.C. **Characterization of biochars produced from corn stovers for soil amendment.** Environmental Science Technology. v. 44, p. 7970-7974, 2010.
9. Nelder, J.A., Mead, R. **A simplex method for function minimization.** Computer Journal, v.7, p. 308-313, 1964.
10. Noh, J.S., James, A. S. **Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration.** Journal of Colloid and Interface Science. v. 130, p.157-164, 1989.
11. Puziy, A. M., Poddubnaya, O.I., Martínez-Alonso, A., Castro-Muniz, A., Suarez-García, F., Táscon, J.M.D. **Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. carbons prepared in air.** Carbon. v. 41, p.1181-1191, 2003.
12. Rajeswary, S., Kumaran, B., Ilangovan, R., Yuvaraj, S., Sridhar, M., Venkataraman, P., Srinivasan, N., Aruldas, M.M. **Modulation of antioxidante defense system by the environmental fungicide carbendazim in Leyding cells of rats.** Reproductive Toxicology. v. 24, 371-380, 2007.
13. Sun, Y., Webley, P.A. **Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage.** Chemical Engineering Journal. v.162, p.883-892, 2010.
14. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.O., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution.** (IUPAC Technical Report). Pure applied chemical, 2015.
15. Zhu, L., Lei, H., Wang, L., Yadavalli, G., Zhang, X., Wei, Y., Liu, Y., Yan, D., Chen, S., Ahring, B. **Biochar of corn stover: Microwave-assisted pyrolysis condition induced changes in surface functional groups and characteristics.** Journal of analytical and applied pyrolysis. v. 115, p. 149-156, 2015.