

I-068 - ADSORÇÃO DE 2,4,6-TRIBROMOFENOL EM CARVÃO ATIVADO DE OSSO – PARÂMETROS CINÉTICOS E ISOTÉRMICOS

Ian Rocha de Almeida⁽¹⁾

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal do Pará (UFPA). Mestre Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Doutorando em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo IPH/UFRGS.

Geovana Eliza Maria Keller⁽²⁾

Graduanda em Biotecnologia pelo Instituto de Biociências da UFRGS.

Lígia Conceição Tavares⁽³⁾

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela UFPA. Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo IPH/UFRGS. Doutoranda em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo IPH/UFRGS.

Maria Teresa de Jesus Camelo Guedes⁽⁴⁾

Engenheira Civil pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Mestranda em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo IPH/UFRGS.

Antônio Domingues Benetti⁽⁵⁾

Engenheiro Civil pela UFRGS. Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela UFRGS. Doutor em Civil and Environmental Engineering - Cornell University. Professor Titular no IPH/UFRGS

Endereço⁽¹⁾: Avenida Bento Gonçalves, 9500 - Agronomia – Porto Alegre - RS - CEP: 91501-970- Brasil. e-mail: ian.almeida@ufrgs.br.

RESUMO

O 2,4,6-Tribromofenol (TBF) é um retardante de chamas classificado como Extremamente Tóxico pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Brasil (ANVISA). O composto é muito persistente no ambiente e está normalmente presente em retardantes de chama e equipamentos eletrônicos como computadores, por exemplo. O trabalho mostra os resultados de experimentos com a remoção de TBF por adsorção em carvão ativado granular (GAC), identificando parâmetros cinéticos e isotérmicos. Foram realizados testes em batelada com 10 mg/L de TBF em água deionizada e 100 mg de GAC a 25, 35, 45, e 55° C. O tempo de contato foi de 6h e as alíquotas foram coletadas e analisadas em intervalos de tempo regulares. A maior remoção foi obtida a 25°C (94,0%) e o modelo de cinética de primeira ordem ajustava-se melhor à adsorção. A difusão intrapartícula exerceu uma influência significativa sobre o processo de adsorção. A isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou à adsorção de TBF em GAC. O parâmetro $1/n$ de Freundlich foi menor do que a unidade ($1/n < 1,0$) sugerindo que a adsorção de TBF em GAC é um processo favorável.

PALAVRAS-CHAVE: 2,4,6 – Tribromofenol; CAG de osso; adsorção em carvão ativado; água contaminada com 2,4,6- TBF.

INTRODUÇÃO

Um grupo de Contaminantes de Preocupação Emergente (CPE) que vem ganhando atenção nos últimos anos são os Retardantes de Chama. Esses CPE são substâncias aplicadas como aditivos em produtos manufaturados visando reduzir a sua combustibilidade (Heberle et al., 2019). Muitas dessas substâncias são consideradas persistentes ao meio ambiente e são encontradas em equipamentos domésticos, além de fábricas e demais produtos eletrônicos (Alaee et al., 2003). Eles são empregados em locais onde há grande risco de incêndio. No caso específico de aeronaves, Strid et al (2014) mostraram que a tripulação e equipe de manutenção apresentaram Éteres Difenílicos Polibromados (PBDE) no sangue. A equipe de manutenção apresentou significativamente maiores níveis em relação aos pilotos, tripulação de cabine e grupo controle. Essa particularidade mostra a capacidade de desprendimento e contaminação desse composto em humanos (Strid et al., 2014; Heberle et al., 2019).

Dentre os PBDE, está incluído o 2,4,6 – Tribromofenol (TBF), presente em dispositivos eletrônicos como computadores. Estudo de Chen et al. (2012) mostrou a presença de TBF em concentrações de 3.449 mg/kg em

computadores residenciais. O TBF pode ser encontrado facilmente nos centros urbanos e distantes dos locais em que foram gerados, atestando a sua persistência no ambiente (de Wit, Alae e Muir, 2006). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) classifica do TBF como extremamente tóxico.

Com o intuito de mitigar os impactos ao meio ambiente e à saúde humana provocados pela exposição às concentrações de CPE consideradas tóxicas, diversos estudos têm sido realizados sobre tecnologias de tratamento para a remoção destes compostos. Dentre as técnicas apresentadas, o processo de adsorção em carvão ativado é amplamente estudado, apresentando custo acessível de aplicação (Crittenden et al., 1987). Nesse sentido, o carvão ativado tem se tornado um dos adsorventes mais aplicados para a remoção de contaminantes complexos em soluções aquosas devido à grande eficiência na remoção dos CPE (Rathi e Kumar, 2021).

O presente trabalho apresenta os resultados de ensaios de adsorção do TBF em Carvão Ativado Granular (CAG) produzido a partir de osso. Também são apresentados os parâmetros cinéticos e isotérmicos envolvidos no processo adsorptivo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o preparo da solução de TBF foi utilizado reagente da Sigma Aldrich com 99% de pureza, dissolvido em água deionizada. Nos ensaios, foi utilizada a concentração de 10 mg/L. Este valor foi escolhido para melhor acompanhar o processo adsorptivo pela metodologia utilizada. As análises foram realizadas em um Espectrofotômetro UV-1600, da Pró-Análise, no comprimento de onda de 235 nm (Heberle et al., 2019). Os testes foram replicados três vezes para cada condição e as análises foram realizadas em triplicata.

O Carvão Ativado Granular foi produzido pela Companhia Bonechar a partir de ossos bovinos com tamanhos de poros variando de 7,5 a 60.000 nm e volume de 0,225 cm³/g. O diâmetro utilizado nos experimentos foi de 60 x 80 mesh, com massa de CAG de 100 mg.

Os testes foram realizados nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55° C. Alíquotas foram coletadas nos intervalos de tempo de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos. As soluções contendo TBF foram acondicionadas em um Shaker Dubnoff modelo TE-053.

Os cálculos dos parâmetros cinéticos e isotérmicos foram feitos utilizando o método não linear do Microsoft Office Excel 2019 através da função Solver. Para os parâmetros cinéticos foram testados os modelos de primeira e segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula (Equações 1, 2 e 3 respectivamente). Para os parâmetros isotérmicos, foram analisados os modelos de Langmuir e Freundlich (Equações 4 e 5 respectivamente).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Em que q_t – Quantidade de adsorvato removida por unidade do adsorvente no tempo t , em mg/g; q_e – Quantidade de adsorvato adsorvida por unidade do adsorvente no equilíbrio, em mg/g; k_1 – constante da taxa de primeira ordem, em g/mg.min; t – tempo de contato, em min.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

Em que k_2 – constante da taxa de segunda ordem, em g/mg.min.

$$q_t = k_{di} \cdot t^{0.5} + C \quad (3)$$

Em que k_{di} – Constante de difusão intrapartícula, em mg/g.min^{0.5}; C – Constante relacionada com a resistência à difusão, em mg/g. O modelo considera que se nos estágios iniciais de adsorção o coeficiente linear (C) for igual a zero, então a difusão dentro do poro controla o processo de adsorção.

$$q_e = q_{\max} \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4)$$

Em que C_e – Concentração de equilíbrio do contaminante na solução (mg/L); q_{max} - concentração máxima de contaminante no carvão ativado (mg adsorvato/g adsorvente), e; b = constante de adsorção de Langmuir do contaminante (L/mg).

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

Em que k_f – constante de equilíbrio de Freundlich [(mg adsorvato/g adsorvente).(L/mg de adsorvato)^{1/n}]. Segundo Anfar et al. (2020), o expoente $1/n$ indica se o processo de adsorção é favorável ($0,1 < 1/n < 1$) ou desfavorável ($1/n > 1$). Valores mais próximos de 1 significam as condições mais favoráveis de adsorção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 mostra a remoção média, em percentual, de TBF nas soluções após o tempo de contato. Nas temperaturas, massas de CAG e tempo de contato testados, a maior remoção de TBF ocorreu a 25° C, mas um mínimo de 70% de eficiência foi atingido, considerando outras temperaturas. Dessa forma, considerou-se que o CAG apresentou boa eficiência em todas as temperaturas para a remoção do TBF, com melhor desempenho em 25° C, sugerindo um processo exotérmico.

Tabela 1: Remoção de TBF (%) em temperaturas diferentes.

Temperatura (°C)	25	35	45	55
Remoção de TBF (%)	94.0	77.1	89.7	70.6

A Tabela 2 mostra a concentração média a 25° C, temperatura em que a remoção de TBF obteve melhor desempenho. Observa-se um decréscimo esperado ao longo do experimento, devido ao maior tempo de contato do composto com o carvão.

Tabela 2: Concentração média de TBF (mg/L) e o intervalo de variância a 25° C.

Tempo	TBF
0	9.02 ±0.51
5	8.68 ±1.74
10	8.13 ±0.92
15	6.81 ±1.63
20	7.19 ±0.56
30	6.07 ±0.14
60	6.16 ±1.75
120	6.00 ±2.67
180	4.62 ±1.08
240	3.11 ±1.04
300	2.43 ±1.24
360	0.54 ±0.62

A Tabela 3 mostra os parâmetros cinéticos da adsorção do TBF a 25° C. Os resultados sugerem que a cinética de primeira ordem se ajustou melhor à adsorção no CAG de osso, ainda que a cinética de segunda ordem também tenha se ajustado bem ao processo adsorptivo. É possível observar através do parâmetro “C” que a difusão intrapartícula exerceu influência significativa no processo adsorptivo.

Tabela 3: Parâmetros cinéticos da adsorção do TBF.

1ª Ordem		2ª Ordem		Difusão intrapartícula	
q_e (mg/g)	28.26	q_e (mg/g)	41,39	K_{dti} (mg/g.min)	0.74
K_1 (min ⁻¹)	2.26×10^{-3}	K_2 (mg/g.cm)	4.04×10^{-5}	C	0.00
R^2	0.95	R^2	0.94	R^2	0.93

A Tabela 4 mostra os parâmetros isotérmicos da adsorção do TBF a 25° C. Os resultados indicam que o modelo de Freundlich melhor se ajusta ao processo adsorptivo. O parâmetro $1/n$ foi menor do que a unidade ($1/n < 1$), sugerindo que a adsorção do TBF no CAG de osso é um processo favorável (Anfar et al., 2020).

Tabela 4: Parâmetros isotérmicos.

Freundlich		Langmuir	
K_f	6.15	q_{max}	6.15
$1/n$	5.24×10^{-11}	B	2.34×10^{10}
R^2	0.87	R^2	0.58

CONCLUSÕES

Os dados obtidos mostraram que o CAG de osso alcançou remoções maiores de 70% das concentrações iniciais de TBF nas condições testadas, mostrando que o adsorvente possui boa eficiência na remoção do composto. A maior eficiência ocorreu à temperatura de 25° C, sugerindo um processo exotérmico. A adsorção do TBF foi melhor representada pela cinética de primeira ordem, com bom ajuste da cinética de segunda ordem, também. A isoterma de Freundlich melhor se ajustou à adsorção do composto, comparada ao modelo de Langmuir. Além disso, a difusão intrapartícula exerceu influência significativa no processo adsorptivo do Carbendazim no CAG de osso bovino.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agência Nacional De Vigilância Sanitária (ANVISA). (2019). Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos -PARA. Relatórios das amostras analisadas no período de 2017-2018. Gerência Geral de Toxicologia. Brasília, 2019. http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+%E2%80%93PARA+2017-2018_Final.pdf/e1d0c988-1e69-4054-9a31-70355109acc9 (Acesso em 14/12/2021).
2. ALAEE M., ARIAS P., SJÖDIN A., BERGMAN A. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International*, 29 (6), 683–689. 2003.
3. ANFAR Z., AHSAINI H. A., ZBAIR M., AMEDLOUS A., FAKIR A. A. E., JADA A. & ALEM N. E. Recent trends on numerical investigations of response surface methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(10), 1043–1084. 2020.
4. CHEN Y., LI J., CHEN L., CHEN S., DIAO W. Brominated flame retardants (BFRs) in waste electrical and electronic equipment (WEEE) plastics and printed circuit boards (PCBs). *Procedia Environmental Sciences*, 16, 552–559. 2012.
5. CRITTENDEN J. C., HAND, D. W., ARORA H., LYNKIS JR B. W. Design Considerations for Gac Treatment of Organic Chemicals. *Journal American Water Works Association*, 79(1), 74–82. 1987.
6. HEBERLE A. N. A., ALVES M. E. R., SILVA S. W., KLAUCK C. R., RODRIGUES M. A. S., BERNARDES A. M. Phytotoxicity and genotoxicity evaluation of 2,4,6-tribromophenol solution treated by UV-based oxidation processes. *Environmental Pollution*, 249, 354–361. 2019.
7. RATHI B. S., KUMAR P. S. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution*, 280, 116995. 2021.
8. STRID A., SMEDJE G., ATHANASSIADIS I., LINDGREN T., LUNDGREN H., JAKOBSSON K. BERGMAN A. Brominated flame retardant exposure of aircraft personnel. *Chemosphere*, 116, 83–90. 2014.
9. De Wit C. A., Alae M. And Muir D. C. G. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. *Chemosphere*, 64(2), 209–233. 2006.