

# MODIFICAÇÃO DE CARVÕES ACTIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE PET RECICLADO PARA A ADSORÇÃO DE HERBICIDAS

*Cansado I.P.P\**, Galacho C., Nunes A., Carrott, M.M.L.R. e Carrott, P.J.M.

*Universidade de Évora, Centro de Química de Évora e Departamento de Química da Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho, nº 59, 7000 - 671 Évora*

\* *ippc@uevora.pt*

## Introdução

A utilização benéfica dos produtos agro-químicos na Agricultura Moderna é incontestável. No entanto, a elevada toxicidade e a persistência dos mesmos nos solos e nos cursos hídricos (águas de superfície e subterrâneas) devida a pulverizações aéreas e terrestres, a lixiviação, a derrames pontuais e à rejeição de embalagens e/ou à limpeza de tanques contaminados pode provocar graves problemas quer a nível ambiental quer a nível de saúde pública. A remoção dos referidos compostos de águas subterrâneas ou de superfície constitui um assunto de crucial importância. Esta problemática conduziu ao aparecimento de legislação restrita quanto à presença destes poluentes nas águas para consumo e obriga, inclusivamente, ao tratamento dos efluentes contaminados. Vários processos são utilizados na remoção de pesticidas/herbicidas de águas e efluentes, tais como, biodegradação, oxidação (com ar, cloro, permanganato ou ozono), processos de oxidação avançados (degradação Fenton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>), coagulação, filtração e adsorção em carvões activados. De entre todos os métodos empregues, a adsorção em materiais porosos é um dos mais utilizados. Refira-se que, os métodos tradicionais de tratamento de água, que geralmente incluem as etapas de coagulação, clarificação, filtração e desinfecção, são eficazes na remoção de pesticidas que possuem uma baixa solubilidade em água. Para a remoção de pesticidas que possuem elevada solubilidade em água é necessário recorrer a processos de afinação, como a adsorção em carvões activados (AC) os quais exibem elevadas áreas superficiais e possibilidade de modificação textural e química, e, ainda, de regeneração por desadsorção térmica ou combustão.

Na literatura são referidos vários trabalhos de adsorção em fase líquida efectuados em AC, obtidos a partir de diferentes precursores, que exibem capacidades de remoção em alguns casos semelhantes às dos AC comerciais utilizados no tratamento de efluentes líquidos [1,3,4]. Numa perspectiva de ampliar a gama de adsorptivos a serem removidos da fase aquosa, os AC podem ser submetidos a pós-tratamentos conducentes ao alargamento médio dos poros. A eventual utilização de materiais mesoporosos ordenados, tais como os MCM-41 e os SBA-15 poderá ser uma alternativa, visto estes apresentarem elevadas áreas superficiais, possibilidade de controlo do tamanho dos poros na gama meso e das propriedades de adsorção por funcionalização.

Neste trabalho estudou-se a influência dos pós-tratamentos de oxidação e de redução do AC, na capacidade de adsorção do azul de metileno, MB, corante usado como referência, e, do ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético, MCPA, herbicida cujo limite máximo admitido na água potável é de 2µg/L, e considerado pela EPA como um potencial contaminante das águas subterrâneas [1].

O AC foi preparado usando o poli(tereftalato de etileno) reciclado [2] como precursor, por activação química com o KOH numa razão de KOH/PET igual a 2, a 973 K (PET-2-700). Este AC foi posteriormente modificado por oxidação com HNO<sub>3</sub> (PET-2-700ox) e redução a elevada temperatura (PET-2-700red). Os três AC foram caracterizados por adsorção de N<sub>2</sub> a 77K, FTIR, AE e PZC. As isotérmicas de adsorção de azoto foram analisadas com recurso aos métodos de BET, alfa-s e DR. Os estudos de adsorção do MB e do MCPA foram realizados a 298K e as respectivas isotérmicas foram analisadas com base nas equações de Langmuir e de Freundlich.

## Resultados e discussão

A análise das isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K, todas do tipo I, permitiu confirmar a obtenção de AC microporosos. O PET-2-700 apresenta um volume poroso de 0.52 cm<sup>3</sup>/g e um tamanho médio de poro de 1.05 nm. Os pós-tratamentos efectuados conduziram a uma redução do volume microporoso, enquanto a oxidação fomentou um alargamento do tamanho médio dos poros.

Os três AC exibem uma percentagem de carbono elevada (entre 55.5 e 95.7%). O tratamento de redução (PET-2-700red) promoveu a remoção dos heteroátomos presentes sob a forma de grupos ácidos, o que se reflectiu numa diminuição do teor de oxigénio, no aumento do teor de carbono e no aumento do PZC (8.73). Por outro lado, a oxidação originou o PET-2-700ox, com teor de carbono mais baixo, devido ao aumento do teor de oxigénio. A introdução de grupos ácidos, durante a oxidação, foi confirmada por FTIR e através da diminuição do PZC (2.15).

As isotérmicas de adsorção do MB e do MCPA obtidas nos diferentes AC foram analisadas com recurso às equações de Langmuir e de Freundlich, cujas representações gráficas apresentavam uma excelente gama de linearidade, indicando a aplicabilidade destas equações aos sistemas em estudo.

Os resultados da aplicação destas equações encontram-se na tabela 1. O PET-2-700 apresenta uma capacidade de adsorção de 1.42 e 1.02 mmol/g, para o MCPA e MB respectivamente. O tratamento de redução promoveu a diminuição do volume microporoso e do tamanho médio dos poros, o que se reflectiu numa baixa da capacidade adsorptiva do MCPA e do MB. A oxidação também originou uma redução do volume poroso, mas o aumento do tamanho médio dos poros e a introdução de grupos ácidos na superfície favoreceu a adsorção do MB (1.43 mmol/g). O MB (~13 Å) é um adsorptivo com diâmetro molecular superior ao MCPA (~7Å), mas possui carácter básico o que facilita as interacções com a superfície do PET-2-700ox.

Com o presente trabalho demonstrou-se que PET-2-700 e o PET-2-700ox podem ser considerados como adsorventes promissores para a remoção do MCPA e do MB, dado que apresentam capacidades de adsorção semelhantes ou mesmo superiores às dos AC descritos na literatura [1,3,4]. Adicionalmente os AC estudados são preparados a partir de um precursor de custo reduzido, obtido a partir do plástico reciclado de garrafas PET, contribuindo desta forma para o desenvolvimento sustentável.

**Agradecimentos:** Os autores agradecem à Selenis (Portalegre – Portugal) por prover o precursor e à Fundação para a Ciência e Tecnologia, COMPETE o apoio financeiro através do Projecto FCOMP-01-0124-FEDER-007145.

### Referências

- [1] Gimeno O., Plucinski P. and Kolaczowski S.T., Removal of the Herbicide MCPA by Commercial Activated Carbons: Equilibrium, Kinetics, and Reversibility Ind. Eng. Chem. Res, 42 (2003), 1076 -1086.
- [2] Cansado I.P.P., Ribeiro Carrott M.M.L., Carrott P.J.M. and Mourão P.A.M., Textural Development of Activated Carbon Prepared from Recycled PET with Different Chemical Activation Agents Materials Science Forum 587 (2008) 753- 757.
- [3] Hameed b.H., Din A.T.M., Ahmad A.L., Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 819–825.
- [4] Vasanth K. Kumar and Sivanesan S., Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon, Journal of Hazardous Materials B134 (2006) 237–244.

**Tabela 1.** Resultados da aplicação da equação de Langmuir e de Freundlich às isotérmicas de adsorção do MB e do MCPA nos diferentes carvões activados.

Sistema	$n_{mL}$ [mmolg <sup>-1</sup> ]	$K_L$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$K_F$	$n_F$
<b>PET-2-700</b>				
MB	1.02	----	1.24	10.8
MCPA	1.42	81	1.21	8.31
<b>PET-2-700ox</b>				
MB	1.43	497	1.29	10.3
MCPA	0.79	441	1.01	3.53
<b>PET-2-700red</b>				
MB	0.67	23	--	--
MCPA	0.59	304	1.13	2.18

( $n_{mL}$  -capacidade da monocamada,  $K_L$  - constante de Langmuir

$K_F$  - constante de Freundlich e  $n_F$  - expoente de Freundlich).