

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados nos Laboratórios de Metalurgia e Meio Ambiente do DCMM e da Química da PUC-Rio.

4.1. Seleção do pesticida

O pesticida a ser usado nesta pesquisa foi classificado segundo já foi explicado no capítulo 2:

- Gramaioxone é o nome do sal Dicloreto de Paraquat produzido pela Syngenta Proteção de Cultivos Ltda (Brasil). Sua composição é a seguinte:
 - Dicloreto de Paraquat, íon Paraquat... 200 g/L
 - Ingredientes Inertes... 876 g/L
- Padrão de Dicloreto de Paraquat fornecido pela Sigma Aldrich Chemical (> 99% de pureza).

4.2. Seleção e preparação dos adsorventes

No presente trabalho foram considerados carvões ativados de duas procedências distintas, e um resíduo de carvão vegetal, os quais serão devidamente referidos como segue:

- Carvão A: Carvão vegetal
- Carvão B: Carvão ativado tipo granulado CARBOMAFRA 119 (Procedência Brasil)

- Carvão B1: carvão tipo B atacado quimicamente com HNO₃.
- Carvão C: Carvão ativado tipo granulado CALGON GRC-22 (Procedência EUA)

Todos os materiais adsorventes foram preparados inicialmente antes de serem uso. Preliminarmente os carvões foram lavados com água deionizada e secados a 110°C por 6 horas na estufa. Posteriormente foram moídos até conseguir ser passados pela peneira de -325 mesh (0,04 mm) e finalmente conservados numa dessecador até a realização dos experimentos.

4.2.1. Carvão Vegetal de *Eucalyptus Saligna*

A moimha de carvão utilizada foi fornecida pela Embrapa Solos (RJ). Este material é a fração da granulometria fina de um carvão produzido pela pirólise da madeira de *Eucalyptus saligna* utilizada na indústria siderúrgica. Este fino é separado pelo peneiramento do carvão para evitar o entupimento no alto-forno na etapa de produção do ferro gusa.

Na **Tabela 4.1** são mostradas algumas das características principais do carvão a partir de sua análise elementar e Termogravimétrica (TROMPOWSKY *et al*, 2005).

Tabela 4.1. Análise elementar e Termogravimétrica do carvão de *Eucalyptus saligna* obtido a 550°C (TROMPOWSKY *et al*, 2005)

Composição	(%)
C	90,0
H	3,00
O	8,6
N	0,2
Relação Atômica	
H/C	0,36
O/C	0,06
C/N	541
Umidade (%)	5,7
Cinza	1,4

Na **Figura 4.1** são citados descreve os experimentos nos quais será usado o material:

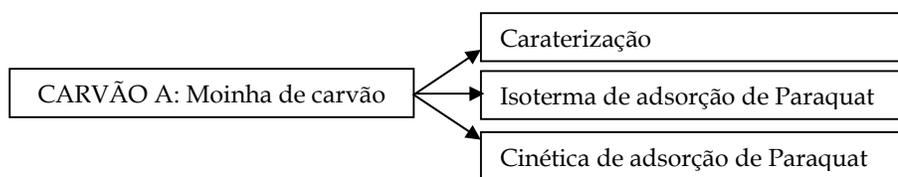


Figura 4.1. Diagrama que descreve os testes nos quais será usados a moinha de carvão = Carvão A.

4.2.2.

Carvão ativado de Casca de Coco

Foram usados dois tipos de carvões ativados feitos a partir de casca de coco e de diferentes procedências.

O carvão ativado B usado é de origem brasileira. Foi fornecido pela Indústria Química Carbomafra S.A. situada no estado de Santa Catarina, sendo um dos principais produtores de carvão ativado do país (**Figura 4.2**). Entre suas principais características temos o tipo granular, produzido a partir da casca de coco. Na **Tabela 4.2** amostra as especificações técnicas deste tipo de carvão fornecidas pela indústria.

Tabela 4.2. Especificações do carvão ativado Granular 119 (CARBOMAFRA, 2006).

ESPECIFICAÇÕES	
Número de Iodo (mg I ₂ /g)	850 a 950
Cinzas (%)	Max. 10
Umidade (%)	Max. 10
Peso Especifico Aparente (g/cm ³)	0,5 - 0,05
Dureza (%)	Min. 90
Granulometrias (ASTM)	12x40



Figura 4.2. Carvão Ativado Granular Carbomafra 119

O carvão ativado C foi fornecido pela Calgon Corp., Philadelphia, Pa. (EUA) é do tipo granulado CALGON CGC-22 e produzido a partir da casca de coco.

Na **Figura 4.3** descreve os testes feitos a cada tipo de carvão.

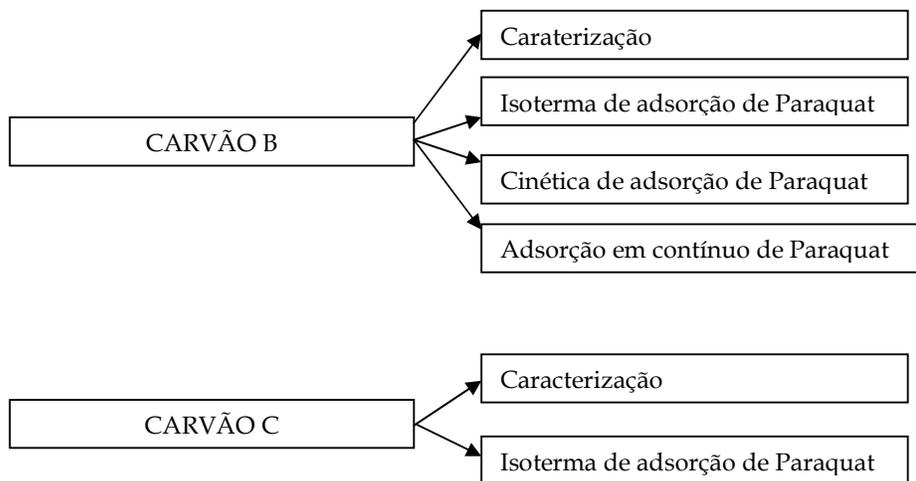


Figura 4.3. Diagrama que descreve os testes nos quais serem usados os carvões B e C.

4.3. Tratamento Químico do carvão ativado

Foi realizado um tratamento químico oxidante no carvão B usando como agente oxidante HNO_3 .

4.3.1.

Tratamento do carvão ativado com soluções de HNO₃

Foi efetuado um ataque químico com solução de HNO₃. A concentração usada foi de 6 mol.L⁻¹ à ebulição. O processo de oxidação foi feito pela adição de 100 ml da solução ácida a 10 g de carvão ativado num frasco de vidro cônico num sistema em refluxo, durante 1 hora a temperatura de ebulição (78 °C). Posteriormente a amostra foi lavada com água destilada até alcançar um pH neutro, decantada e o sólido secado a 110 °C na estufa durante 6 horas (EL-HENDAWY, 2003).

Na **Figura 4.4** descreve os testes feitos a cada tipo de carvão B1.

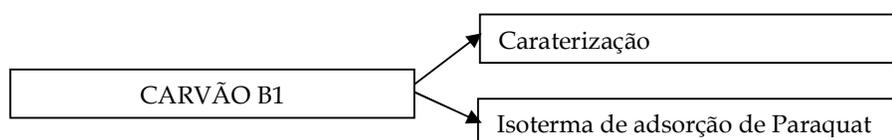


Figura 4.4. Diagrama que descreve os testes nos quais será empregado o carvão B1.

4.4.

Determinação do pesticida Paraquat em solução aquosa

A determinação da concentração do Paraquat em soluções aquosas foi feita através do método de espectrofotometria de absorção no visível desenvolvido pelo AOAC (2000). O radical azul, formado a partir da reação do ditionito de sódio e o íon Paraquat é medido em comprimento de onda de 600 nm. As medidas foram feitas no espectrofotômetro Spec 20mv da Comb. Indl. Dourado Ltda. A curva de calibração foi obtida a partir da diluição da solução estoque do pesticida formulado (Gramoxone 200) na faixa de concentração de 1 até 100 ppm ou mg.L⁻¹, seguindo o procedimento descrito no **apêndice IV**.

4.5. Ensaio de adsorção em batelada

Todos os experimentos foram feitos em duplicatas, e se usou o procedimento descrito anteriormente para quantificação do pesticida Paraquat. As condições ótimas estão resumidas nas **Tabelas 4.3 e 4.4** abaixo.

4.5.1. Influência do pH na solução

Foram realizados ensaios para se determinar a influência do pH no processo de adsorção em batelada. Um volume de 50 mL de solução de pesticida foi mantido em contato por 12 h com carvão B a uma velocidade de rotação de 175 rpm num agitador com banho Maria Dubnoff e à temperatura de $22 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$. O pH do meio foi medido e ajustado para situar-se na faixa desejada. Este ajuste foi feito empregando-se soluções de NaOH 0,1M e/ou HCl 0,1N. A solução a ser analisada foi separada por filtração, empregando-se um filtro com membrana Millipore de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro de poro (Schleicher & Schuell). Nas amostras se determinou, a quantidade de Paraquat seguindo o procedimento espectrofotométrico UV-VIS descrito no item 4.4.

Na **Tabela 4.3** são apresentadas às condições experimentais empregadas nos testes.

Tabela 4.3. Condições empregadas para a determinação da influência do pH no processo.

Parâmetro	Paraquat
Vol. solução pesticida (mL)	50
Concentração inicial pesticida ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	100
Massa de material adsorvente (g)	1
Agitação (rpm)	175
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	22 ± 2
pH	2,0; 4,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 10
Tempo (h)	12

4.5.2. Determinação do tempo de equilíbrio

Foram realizados experimentos com o carvão B para determinar o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio e que posteriormente será usado no procedimento experimental das isotermas de adsorção.

Um volume de 50 mL de solução de pesticida com concentração de 100 mg.L⁻¹ de Paraquat, massa de material adsorvente 1 g, foi mantido a uma velocidade de rotação de 175 rpm em uma placa agitadora Modelo PC-320 e à temperatura de 22 ± 2°C.

O valor de pH empregado para a determinação do tempo de equilíbrio foi obtido do ensaio apresentado na **seção 4.4.1** Este foi valor de pH foi medido e ajustado empregando soluções de NaOH 1M e 0,1 M e/ou HCl 0,1M.

Para diferentes tempos de contato foram coletadas amostras, verificando a percentagem de remoção em o tempo até que a concentração atinja em equilíbrio. Finalmente determina-se o tempo onde ocorreu a maior porcentagem de remoção.

Na **Tabela 4.4** estão apresentadas as condições experimentais empregadas, nestes ensaios.

Tabela 4.4. Condições empregadas na determinação do tempo de equilíbrio.

Parâmetros	Paraquat
Concentração pesticida (mg.L ⁻¹)	100
Massa de carvão B (g)	0,25
Vol. Solução pesticida (mL)	50
Agitação (rpm)	175
Temperatura (°C)	22±2
Tempo (min)	5,10,15,20,30,60,120,180, 200, 250, 300, 350, 400, 450

4.5.3.

Isotermas de adsorção

Os ensaios para a obtenção das isotermas foram feitos seguindo a Norma ASTM D3860-98 (**Apendice IV**). As massas dos materiais adsorventes variam entre 0,05-2,0 g para a concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ do Paraquat. O valor de pH empregado foi obtido do ensaio anterior.

Na **Tabela 4.5** são apresentados os valores experimentais adotados para cada um dos parâmetros.

Tabela 4.5. Valores experimentais dos parâmetros investigados

Parâmetro	Paraquat
Concentração inicial pesticida (mg.L ⁻¹)	100
Massa de material adsorvente (g)	0,05; 0,10; 0,20; 0,5; 1;1,5; 2
Vol. Solução de pesticida (mL)	50
Agitação (rpm)	175
Tempo (h)	6
Temperatura (°C)	22±2

4.5.4.

Cinética de adsorção

Foram realizados experimentos com o carvão B na sua granulometria original (12x40 ASTM), para determinar o modelo cinético que se ajuste melhor a este sistema.

Num volume de 50 mL de solução de pesticida com uma concentração de 100 mg.L⁻¹ de Paraquat, adicionou-se a 0,5 g do material adsorvente, levou-se a agitação a diferentes tempos, foi mantido a uma velocidade de rotação de 175 rpm em uma placa agitadora Modelo PC-320 e à temperatura de 22 ± 2°C.

O valor de pH empregado para a os estudos de cinética de adsorção foi obtido do ensaio apresentado na **secção 4.4.1** O pH da solução foi ajustado empregando-se soluções de NaOH 1M e 0,1M e/ou HCl 0,1M.

Para diferentes tempos de contato foram coletadas amostras, para a determinação residual do pesticida até que a concentração não variasse mais. Estes resultados foram convertidos em porcentagem de pesticida removida com o tempo e ajustados nos modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Na **Tabela 4.6** estão apresentadas as condições experimentais empregadas.

Tabela 4.6. Condições empregadas no estudo cinético.

Parâmetros	Paraquat
Concentração pesticida (mg.L ⁻¹)	100
Massa de carvão B (g)	0,5
Vol. Solução pesticida (mL)	50
Agitação (rpm)	175
Temperatura (°C)	22±2
Tempo (min)	5,10,15,20,30,60,120,180, 200, 250, 300, 350, 400, 450

4.5.5.

Ensaio de adsorção em regime contínuo

Os ensaios de adsorção em regime contínuo foram realizados em uma coluna de adsorção com diâmetro interno de 2,0 cm e comprimento de 6 cm. Foi testado o carvão B na sua granulometria original (12x40 ASTM). O esquema do sistema usado é visto na **Figura 4.5**.

A concentração inicial da solução de Paraquat foi de 100 mg.L⁻¹ a pH 6,3 e 22±2°C, a qual foi alimentada à coluna através de uma bomba peristáltica Marca Milan, modelo BP-601 a uma velocidade de fluxo de 6 cm.min⁻¹.

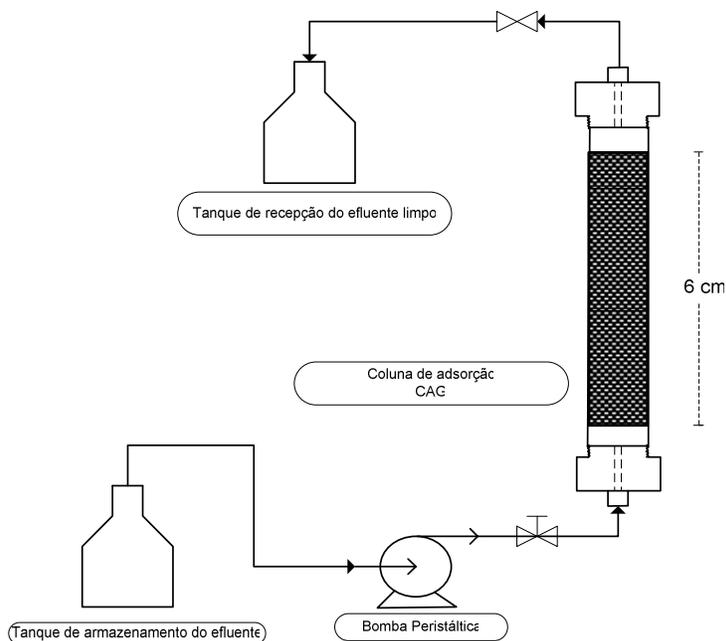


Figura 4.5. Esquema de um sistema contínuo utilizado uma coluna de leito fixo para o processo de adsorção em carvão ativado.

A finalidade destes ensaios foi obter as curvas de breakthrough ou de carregamento (AHMAD *et al*, 2006; AKSU *et al*, 2006) e determinar a percentagem de remoção, a massa de pesticida adsorvido, a capacidade de adsorção do íon Paraquat no leito de carvão e o tempo de exaustão no que se atinge a máxima capacidade de adsorção, a partir de dados obtidos dos ensaios na coluna.

Na **Tabela 4.7** mostra as condições de trabalho do sistema em contínuo.

Tabela 4.7. Condições para avaliar a adsorção em contínuo.

Parâmetro	Carvão B
Concentração solução (mg.L ⁻¹)	100
Massa do adsorvente (g)	15
Altura do Leito (cm)	6
Vol. Solução pesticida (L)	5
Vazão do fluxo cm ³ /s	3 - 6,5
Tempo (min)	1100
Temperatura (°C)	22±2

4.6. Métodos instrumentais para a caracterização dos materiais

4.6.1. Determinação do BET

O método de adsorção gasosa está baseado na determinação da quantidade de um gás inerte, requerido para formar uma camada monomolecular sobre a superfície do adsorvente a uma temperatura constante.

Área superficial do adsorvente = Área a ser ocupada por cada molécula de gás em condições determinadas.

O método de adsorção gasosa com N₂ a 77 K será usado em nossas amostras. A relação matemática que representam a isoterma de adsorção é a seguinte:

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad (4.1)$$

Onde:

V = Volume adsorvido

P/P₀ = pressão relativa

P₀ = pressão de saturação

Segundo a forma que apresenta a isoterma poderia indicar o seguinte (Figura 4.6):

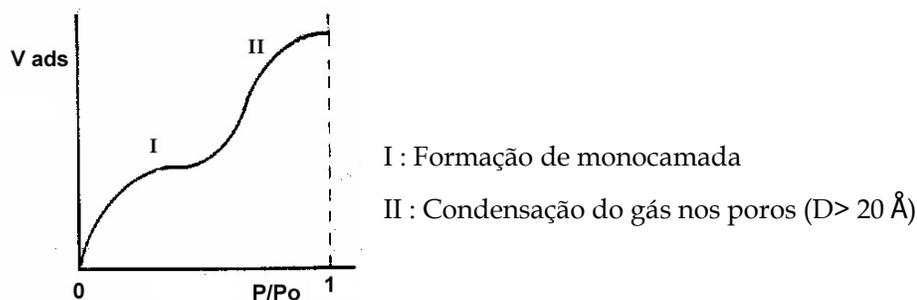


Figura 4.6. Comportamento da isoterma gasosa. Modificado de ADAMSON e GAST, 1997; YOUSSEF et al, 2005.

O número de moléculas necessário para formar esta única camada pode ser calculado através do volume de gás (V_m) requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido:

$$S_w = \frac{V_m \cdot S \cdot N}{M} \quad (4.2)$$

Onde:

S: área ocupada por molécula de N_2

M: volume molecular do N_2

N: número de Avogadro

Foi usado o modelo do Método BET: Braunauer, Emmet e Teller (1938) para determinar o volume adsorvido a partir das isotermas de adsorção:

$$V_{ads} = \frac{CP \cdot V_m}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)(P/P_0)]} \quad (\text{forma não linear}) \quad (4.3)$$

$$V_{ads} = \frac{P}{(P_0 - P)V_{ads}} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{forma linear}) \quad (4.4)$$

Onde:

P e V_{ads} : pressão de equilíbrio e volume total adsorvido

P_0 : pressão de saturação de vapor de gás (N_2) na temperatura da isoterma

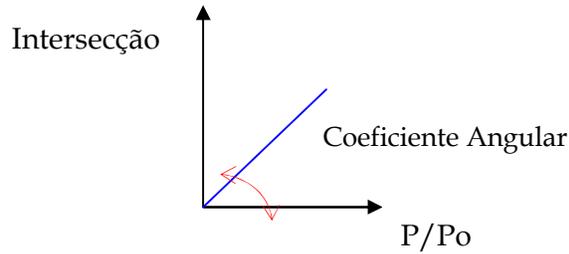
V_m : Volume correspondente à monocamada

C: Constante relacionada com a entalpia de adsorção

M: volume molecular do N_2

N: número de Avogadro

Efetuada a linearização do método da isoterma de BET se obtém o Volume correspondente à monocamada do material.



$$C = \frac{\text{Coeficiente Angular}}{\text{Intersecção}} + 1 \quad (4.5)$$

$$V_m = \frac{1}{\text{Coeficiente Angular} + \text{Intersecção}} \quad (4.6)$$

Empregou-se um equipamento da Micrometrics Instrument Corporation e o Modelo ASAP 2010, usando nitrogênio como adsorvato. Todas as amostras foram submetidas a um pré-tratamento na temperatura de 180°C com ar sintético, a uma vazão de 30 mL.min⁻¹, por 2 horas para a remoção da umidade e eventuais impurezas nelas adsorvidas.

4.6.2. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

Foi avaliada a morfologia dos materiais antes e depois do processo adsorvativo mediante o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) marca ZEISS, modelo DSM 960 acoplado ao Sistema de microanálise Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) INCA-Oxford, o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-qualitativa das amostras de carvão a partir da emissão de raios X característico, sendo o limite de detecção da ordem de 0,5%.

Este equipamento gera imagens em branco e preto, com aumento até 2x10⁵ vezes da morfologia externa de uma amostra sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons sobre a superfície da amostra promove a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados assim como de raios X característicos, de cada material a ser analisado.

Amostras que não são condutoras para serem analisados no MEV/EDS devem ser previamente metalizadas. A metalização consiste na deposição no vácuo de uma película nanométrica de um material condutor (ouro) sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica. Os materiais carbonosos usados no trabalho (carvão A, B, B1 e C) são bons condutores e só precisaram ser depositadas num filme de carbono para sua caracterização.

Uma amostra de carvão B1 depois do processo de adsorção foi caracterizada. Foi empregada a amostra contendo a maior concentração para facilitar a determinação dos pesticidas na superfície do carvão, uma vez que a sensibilidade da técnica é baixa. Todas as amostras foram secas em estufa durante 24 h a uma temperatura de 110 °C, antes de ser levadas a MEV.

4.6.3. Espectroscopia no infravermelho (FT - IR)

As análises de infravermelho foram realizadas com o objetivo de identificar os principais grupos de ligações químicas presentes na superfície de todos os tipos de carvões estudados.

Os espectros na região do infravermelho (400 – 4000 cm^{-1}) foram realizados no FT-IR Nicolet Modelo Nesux 470. A relação para a preparação de cada amostra foi de 1 mg de amostra de carvão ativado por 50 mg de KBr. Os espectros foram adquiridos com uma resolução de 4cm^{-1} (YOUSSEF *et al.* 2005).

4.6.4. Medidas de potencial Zeta

Foram preparadas soluções com cada tipo de carvão, pesando-se 0.5 g de amostra de carvão a -325 Mesh, num volume de 100 ml do eletrólito indiferente KNO_3 0,01 M. Finalmente, ajustou-se o pH numa faixa de 1 a 11, empregando HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M.

Os valores dos potenciais Zeta dos carvões foram quantificados usando um equipamento denominado Zeta Meter System 3.0 da Zeta-Meter INC. para os diferentes valores de pH. Este equipamento mede a mobilidade eletroforética das partículas. Os valores do potencial Zeta são obtidos mediante a equação de Smoluchowski através do procedimento computacional integrado ao aparelho.

Abaixo é apresentada a equação de Smoluchowski.

$$Z_p = \frac{4 \cdot \pi \cdot \nu_t}{D_t} \cdot E_m \quad (4.7)$$

Onde:

E_m : Mobilidade eletroforética.

ν_t : Viscosidade do líquido suspenso (poises) a temperatura ambiente.

D_t : Constante dielétrica

Z_p : Voltagem (mV).

$$Z_p = 113000 \cdot \frac{\nu_t}{D_t} \cdot E_m \quad (4.8)$$

Nesta determinação se verificou a carga superficial dos materiais carbonosos ou ponto isoelétrico (PI) e o efeito do pH no comportamento das cargas superficiais dos carvões..

4.7.

Quantificação do adsorvato

A massa adsorvida de íon Paraquat por unidade de massa de carvão; “q”, foi calculada segundo a seguinte relação:

$$q = \frac{V \cdot (C_i - C_{eq})}{M} \quad (4.9)$$

Onde:

C_i : Concentração inicial do pesticida ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

C_{eq} : Concentração final do pesticida (ou de equilíbrio $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

V : Volume da solução do pesticida (L).

M : Massa do carvão(g).