



Claudia Alexandra Vizcarra Valencia

**Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros
Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas
Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Olavo Barbosa Filho
Co-orientador: Raul Almeida Nunes

Rio de Janeiro, Julho 2007.



Claudia Alexandra Vizcarra Valencia

**Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros
materiais carbonosos no tratamento de águas
contaminadas por pesticidas de uso agrícola**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e
de Materiais pelo programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos
Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Olavo Barbosa Filho
Orientador

Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

Prof. Raul Almeida Nunes
Co-orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Profa. Lídia Yokoyama
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Dr. Marcos Henrique de Pinho Maurício
Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 06 de julho de 2007

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Claudia Alexandra Vizcarra Valencia

Graduou-se na Escola Profissional de Engenharia Química - Universidade Nacional San Agustín de Arequipa (UNSA) – Peru, 2003. Foi estagiária na Minsur S.A. (2003) – Peru e em 2004 em Phelps Dodge Mining Company - Peru.

Ficha Catalográfica

Valencia, Claudia Alexandra Vizcarra

Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola / Claudia Alexandra Vizcarra Valencia ; orientador: Olavo Barbosa Filho ; co-orientador: Raul Almeida Nunes. – 2007.

116 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

Inclui bibliografia

1. Ciência dos Materiais e Metalurgia – Teses. 2. Pesticida. 3. Paraquat. 4. Carvão ativado. 5. Águas residuárias. I. Barbosa Filho, Olavo. II. Nunes, Raul Almeida. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. V. Título.

CDD: 669

*Para minha querida família, por seu incondicional apoio e amor.
Especialmente a minha avó Felicitas e meus pais Frida e Henry*

Agradecimentos

A Deus por dar-me fortaleza e fé em todo momento.

Ao Professor Olavo Barbosa Filho e ao Professor Raul Almeida Nunes, pela sua amizade, paciência, apoio e orientação na realização deste trabalho.

A todos os professores do DCMM-PUC-Rio, por me transmitir seus conhecimentos e experiências.

A Jose Concha por estar comigo nos bons e maus momentos.

A Professora Maria Isabel Silva Pais do Departamento de Química (PUC-RIO) e ao Professor Tacio Pereira e Professora Denise Mano do Departamento de Engenharia Civil (PUC- Rio) pela sua amizade e apoio.

Ao Dr. Marcos Henrique de Pinho Maurício pela sua ajuda nas análises de MEV.
A Lusinete P. de Araújo e a todos os funcionários do DCMM pela sua ajuda.

A meus amigos a Família Gordon Hull pela acolhida e apoio de sempre.

A meus amigos peruanos e brasileiros pela amizade e colaboração.

Em geral a todas as pessoas que colaboraram de forma direta e indireta na realização deste trabalho.

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro durante o curso de mestrado.

Resumo

Vizcarra Valencia, Claudia Alexandra; Barbosa Filho Olavo. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola.** PUC-Rio, 2007. 116 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A partir do trabalho de campo feito na região agrícola de Nova Friburgo, RJ, determinou-se que o pesticida Paraquat é altamente usado. Investigou-se o processo de adsorção com carvão ativado e carvão vegetal deste pesticida em solução aquosa, como uma alternativa para o tratamento de águas residuárias da região. Foi utilizado um resíduo de carvão vegetal, denominado carvão A; e dois carvões ativados comerciais de procedências distintas, denominados respectivamente de carvão B (Brasil) e carvão C (EUA). Realizou-se uma oxidação química com HNO_3 do carvão brasileiro, sendo o carvão assim tratado denominado carvão B1. Os estudos de adsorção foram precedidos de um estudo de caracterização dos carvões utilizados, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de raios X (EDS), para a sua caracterização morfológica. Da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K, obtiveram-se dados do volume de microporos, área superficial e distribuição de tamanhos dos poros. Espectros de FT-IR detectaram a presença de grupos funcionais nas superfícies e medições de potencial zeta permitiram a determinação do ponto isoelétrico para cada carvão estudado. No processo de adsorção em batelada foram avaliados os efeitos do pH e do tempo para se alcançar o equilíbrio. Foram levantadas experimentalmente isotermas de adsorção para os quatro tipos de carvão. Os carvões ativados B, B1 e C se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de isoterma de Freundlich. Estas isotermas forneceram informação a respeito das capacidades de carregamento desses carvões. No estudo da cinética de adsorção, foram avaliadas as correlações dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem com os dados experimentais obtidos. Finalmente, os testes preliminares em coluna, em regime contínuo, permitiram a obtenção da curva de carregamento (curva de breakthrough) para o carvão ativado comercial de fabricação brasileira.

Palavras chaves

Pesticida; Paraquat; Carvão ativado; Águas residuárias.

Abstract

Vizcarra Valencia, Claudia Alexandra; Barbosa Filho, Olavo. **Application of activated carbon and other carbonaceous material in the treatment of agricultural wastewater.** PUC- Rio, 2007. 116 p. Master Dissertation – Department of Materials Science and Metallurgy. Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

According to the work performed in the agricultural region in Nova Friburgo, RJ; it was determined that the Paraquat Pesticide is highly used. There have investigated the adsorption process with activated carbon and vegetal charcoal for pesticide treatment in aqueous solution, this will an alternative for the wastewater treatment in this region. The experimental study was conducted for a vegetal charcoal and two kinds of porous carbonaceous materials. The first of those was a charcoal made of Eucalyptus spp. wood shavings (carbon A). The second was Brazilian activated carbon (carbon B) made of coconut shell. The third material was an American coconut shell activated carbon (carbon C). The Brazilian activated carbon was further submitted to chemical modification treatment procedure with HNO_3 (carbon B1). The tests of adsorption were preceded by study of characterization of the used carbons, through techniques such as scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), for its morphologic characterization. The nitrogen adsorption isotherm at 77 K, obtained data of micropore volume, superficial area and pore size distribution. Besides, the FT-IR spectroscopy detected the surfaces functional groups and the Zeta Potential Zeta determinate of the isoelectric point for each carbon. The main parameters influencing adsorption treatment process, pH and equilibrium time have been examined. There have been experimentally made adsorption isotherms for the four types of carbons, which for the carbons (B, B1 and C) adjust to the Freundlich isotherm model. The uptakes capacities information of carbons was originated by these isotherms. The pseudo-first order model and pseudo-second order model was used for evaluated the kinetic data experimental in this process. Finally, the preliminary tests in column had given a vision about of the continue adsorption and the breakthrough curve formation.

Key-words

Pesticide; Paraquat; activated carbon; wastewater.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	16
1.1. Problemas decorrentes da contaminação das águas por agrotóxicos	16
1.2. Objetivos	19
2 PESTICIDAS	21
2.1. Principais pesticidas encontrados na área de São Pedro da Serra	21
2.2. Definição e Classificação	26
2.2.1. Quanto o grupo de organismos que controlam:	27
2.2.2. Quanto à toxicidade:	27
2.2.3. Quanto ao grupo Químico:	28
2.3. Paraquat	29
2.4. Problemas associados aos pesticidas na saúde humana	31
3 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E OUTROS MATERIAIS	34
3.1. Aspectos gerais do fenômeno de adsorção	34
3.2. Propriedades do carvão ativado	36
3.2.1. Características adsorptivas do carvão ativado	39
3.3. Equilíbrios de Adsorção e Isotermas de Adsorção	42
3.4. Cinética de Adsorção	46
3.4.1. Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem:	48
3.4.2. Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem:	48
3.5. Adsorção em leito empacotado e curvas de carregamento ou <i>Breakthrough</i>	49
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1. Seleção do pesticida	53
4.2. Seleção e preparação dos adsorventes	53
4.2.1. Carvão Vegetal de Eucalyptus Saligna	54
4.2.2. Carvão ativado de Casca de Coco	55
4.3. Tratamento Químico do carvão ativado	56
4.3.1. Tratamento do carvão ativado com soluções de HNO_3	57

4.4. Determinação do pesticida Paraquat em solução aquosa	57
4.5. Ensaios de adsorção em batelada	58
4.5.1. Influência do pH na solução	58
4.5.2. Determinação do tempo de equilíbrio	59
4.5.3. Isotermas de adsorção	60
4.5.4. Cinética de adsorção	60
4.5.5. Ensaios de adsorção em regime contínuo	61
4.6. Métodos instrumentais para a caracterização dos materiais	63
4.6.1. Determinação do BET	63
4.6.2. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)	65
4.6.3. Espectroscopia no infravermelho (FT - IR)	66
4.6.4. Medidas de potencial Zeta	66
4.7. Quantificação do adsorvato	67
 5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	 68
5.1. Análise da Caracterização dos Materiais Adsorventes	68
5.1.1. Área Superficial (BET)	68
5.1.2. Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)	71
5.1.3. Avaliação da morfologia dos materiais	73
5.1.4. Análise do potencial Zeta	77
5.2. Ensaios de adsorção em Batelada	78
5.2.1. Efeito do pH na adsorção de Paraquat	78
5.3. Determinação do tempo de equilíbrio	79
5.4. Isotermas de adsorção	80
5.5. Cinética de adsorção do Paraquat	86
5.6. Ensaios de adsorção em contínuo	90
 6 CONCLUSÕES	 92
 7 RECOMENDAÇÕES	 95
 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	 96
 APENDICE I Lista de reagentes usados neste trabalho	 102

APENDICE II Determinação da capacidade de adsorção do carvão ativado em fase aquosa pela técnica da Isoterma (NORMA ASTM D 3860)	103
APENDICE III Determinação espectrofotométrica do Paraquat	104
APÊNDICE IV: Dados Experimentais: Isotermas de adsorção	107
APÊNDICE V Dados experimentais da Cinética de adsorção	111
APÊNDICE VI Dados experimentais da curva de carregamento	115

Lista de figuras

Figura 2.1. Mapa de localização do Estado do Rio de Janeiro e em destaque o município de Nova Friburgo, pontuando a região de São Pedro da Serra (CIDE, 2004).	22
Figura 2.2. Ilustração mostrando a área de estudo em Nova Friburgo, RJ; obtida no trabalho do campo.	23
Figura 2.3. Fotografias da área da agricultura onde são preparadas as soluções dos diferentes pesticidas, tiradas no trabalho de campo.	25
Figura 2.4. Consumo de Pesticidas ao nível mundial em kg/há (Anvisa, 2006).	32
Figura 3.1. Fluxograma do processo de fabricação de Carvão ativado a partir de carvão mineral. Modificado de Di Bernardo, 2005.	38
Figura 3.2. Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, 1982.	39
Figura 3.3. Principais grupos químicos na superfície do carvão ativado (Brennan, 2001).	41
Figura 3.4. Isotermas de adsorção mais comuns encontradas a partir de soluções aquosas em materiais carbonosos. Modificado de Moreno-Castilla (2004).	44
Figura 3.5. Os quatro passos da adsorção. Adaptado de Weber e Smith, 1987 ; Baup, 2000.	47
Figura 3.6. Típica curva de carregamento ou “Breakthroug”. Modificado de BORBA, 2006.	50
Figura 4.1. Diagrama que descreve os testes nos quais será usados a moinha de carvão = Carvão A.	55
Figura 4.2. Carvão Ativado Granular Carbomafra 119	56
Figura 4.3. Diagrama que descreve os testes nos quais serão usados os carvões B e C.	56
Figura 4.4. Diagrama que descreve os testes nos quais será empregado o carvão B1.	57
Figura 4.5. Esquema de um sistema contínuo utilizado uma coluna de leito fixo para o processo de adsorção em carvão ativado.	62

Figura 4.6. Comportamento da isoterma gasosa. Modificado de ADAMSON e GAST, 1997; YOUSSEF et al, 2005.	63
Figura 5.1. Isotherma de adsorção-dessorção de N ₂ (g) a 77 K dos carvões A, B, B1, C, obtidas durante o presente trabalho.	69
Figura 5.2. Espectros na região de 400 a 4000 cm ⁻¹ dos carvões utilizados no presente trabalho (A, B, B1 e C).	71
Figura 5.3. Resultado do espectro de FT-IR do trabalho feito por MOCHIDZUKI et al. (2003) com carvões de casca de coco e macadâmia, pirolisados a 950OC.	73
Figura 5.4. Micrografias das superfícies dos carvões A, B e C obtidas neste trabalho.	73
Figura 5.5: a) Micrografia SE-MEV do carvão B, b) espectro EDS da superfície da amostra na região transversal em destaque, c) espectro EDS da região rica em Si.	74
Figura 5.6. a)Micrografia no MEV do carvão C. b) e c) Micrografia no MEV e EDS para o carvão C	75
Figura 5.7.a) Microfotografia do carvão B oxidado com HNO ₃ b) Espectro EDS da superfície da amostra da região em destaque.	75
Figura 5.8. Micrografia no MEV e EDS do carvão A.	76
Figura 5.9. Microfotografia e EDS do carvão ativado depois do processo de adsorção de Paraquat.	76
Figura 5.10: Curvas do potencial Zeta para o carvões (A, B, B1 e C) desenvolvidos neste trabalho, em função de diferentes valores de pH. Eletrólito indiferente: KNO ₃ 0.001 M.	77
Figura 5.11. Curvas do potencial Zeta para o carvão C1(original) e C2 (oxidado com HNO ₃), em função de diferentes valores de pH. Eletrólito: KNO ₃ 0.001 M. Modificado de Menendez et al. 1995.	78
Figura 5.12. Efeito do pH na remoção do Paraquat em solução. Co de 100 mg.L ⁻¹ , peso de carvão B: 1g a 22±2 °C.	79
Figura 5.13. Tempo de equilíbrio para a adsorção do íon Paraquat (Co = 50 mg.L ⁻¹) em solução com 0,2 g de carvão B, pH=7 a 22±2 °C no trabalho desenvolvido.	80

Figura 5.15. Linearização do modelo de Langmuir para a adsorção do Paraquat os carvões B, B1 e C, pH: 7; concentração de íon Paraquat 100 mg.L-1, velocidade de agitação de 175 rpm, a 22°C (dados experimentais no Apêndice IV). 81

Figura 5.16. Linearização do modelo de Langmuir para a adsorção do Paraquat através do carvão A, pH 7,0; concentração de Paraquat 100 mg/L, velocidade de agitação de 175 rpm, a 22°C (dados experimentais no Apêndice IV). 82

Figura 5.17. Linearização do modelo de Freundlich para a adsorção do íon Paraquat com o carvão ativado B, B1 e C, pH 7,0; concentração de Paraquat 100 mg.L-1, velocidade de agitação de 175 rpm, a 22°C (dados experimentais no Apêndice IV). 82

Figura 5.18. Linearização do modelo de Freundlich para a adsorção do Paraquat com o carvão ativado A, pH 7,0; concentração de Paraquat 100 mg.L-1, velocidade de agitação de 175 rpm, a 22°C (dados experimentais no Apêndice IV). 83

Figura 5.19. Cinética de adsorção do íon Paraquat com o carvão B, Cinicial de íon Paraquat de 100 mg.L-1, concentração de carvão 10 g.L-1, pH: 7; velocidade de agitação de 175 rpm, a 23°C (Dados experimentais no Apêndice V). 87

Figura 5.20. Cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem de Paraquat no carvão B para uma concentração inicial de 100 ppm a a 22±2 °C (Dados experimentais no Apêndice V). 88

Figura 5.21. Comparação dos dados obtidos da captação experimental de Paraquat com a curva predita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, para uma concentração inicial de 100 mg.L-1 de íon Paraquat a 22±2 °C (Dados experimentais no Apêndice V). 89

Figura 5.22. Curva de Breakthrough ou Carregamento do carvão B , Co do Paraquat 100 mg.L-1, T = 25oC (Dados experimentais no Apêndice VI). 91

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Lista dos principais produtos mercantis na Região de Nova Friburgo. Modificado de Carneiro et al. 2003.	24
Tabela 2.2. Listagem dos principais pesticidas para uso agrícola usados em Nova Friburgo.	25
Tabela 2.3. Classificação dos agrotóxicos segundo o organismo que controlam	27
Tabela 2.4. Classificação dos pesticidas pelo grau de toxicidade (Organização Mundial da Saúde, 2004).	28
Tabela 2.5. Classificação dos pesticidas segundo o grupo químico e seus exemplos.	28
Tabela 2.6. Características físico-químicas do Paraquat (ANVISA, 2005; European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General, 2003; EISLER, 2000).	30
Tabela 3.1 Diferenças entre a quimiosorção e a fisiosorção. (Mc Cash, 2001; Ruthven, 1984).	36
Tabela 4.1. Análise elementar e Termogravimétrica do carvão de Eucalyptus saligna obtido a 550°C (Trompowsky et al, 2005)	54
Tabela 4.2. Especificações do carvão ativado Granular 119 (Carbomafra, 2006).	55
Tabela 4.3. Condições empregadas para a determinação da influência do pH no processo.	58
Tabela 4.4. Condições empregadas na determinação do tempo de equilíbrio.	59
Tabela 4.5. Valores experimentais dos parâmetros investigados	60
Tabela 4.6. Condições empregadas no estudo cinético.	61
Tabela 4.7. Condições para avaliar a adsorção em contínuo.	62
Tabela 5.1. Resultados da área específica total, área de microporos, área específica e diâmetro médio de poro dos carvões em estudo.	70
Tabela 5.2. Principais bandas apresentadas pelos carvões A, B, B1 e C.	71
Tabela 5.3. Constantes de adsorção do íon Paraquat nos diferentes carvões segundo modelo de Langmuir e Freundlich.	83
Tabela 5.4. Relação entre as capacidades de adsorção e as áreas superficiais totais dos carvões ativados em estudo (carvão B, B1 e C).	85

Tabela 5.5. Valores dos diferentes parâmetros dos modelos cinéticos propostos para o sistema de adsorção de Paraquat a 25 ± 2 °C e concentração inicial de 100 mg.L ⁻¹ (Dados experimentais no Apêndice V)	89
Tabela 5.6. Tabela dos resultados obtidos a partir do teste em regime contínuo.	90