

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1. Problemas decorrentes da contaminação das águas por agrotóxicos

O desenvolvimento da síntese orgânica durante a Segunda Guerra Mundial e a consolidação do padrão tecnológico da agricultura chamada de moderna teve importância fundamental no desenvolvimento da indústria mundial dos agrotóxicos. A introdução de agrotóxicos organo-sintéticos no Brasil teve início em 1943, quando chegaram as primeiras amostras do inseticida DDT (SPADOTTO *et al*, 2004).

Os agrotóxicos são substâncias cada vez mais são utilizadas no controle das pragas na agricultura que podem oferecer riscos à saúde humana e ao ambiente. O uso freqüente, e muitas vezes incorreto, oferece riscos como contaminação dos solos agrícolas, das águas superficiais e subterrâneas, dos alimentos e introdução na cadeia trófica dos seres vivos. Apresentando riscos para organismos terrestres e aquáticos, além de intoxicação humana pelo consumo de água e alimentos contaminados (ALVES *et al*, 2003; LEVIGARD, 2001; YEDLA, 2000; WAXMAN, 1998).

Nas últimas décadas tem-se aumentado a preocupação pública sobre a contaminação da água potável por pesticidas orgânicos originados a partir de efluentes agrícolas. As razões para tais preocupações são atribuídas a vários fatores: altos níveis de toxicidade em mamíferos, efeitos na saúde humana, e sua persistência no meio ambiente (SPADOTTO *et al*, 2004).

Em muitos países, principalmente naqueles em desenvolvimento, o uso indiscriminado dos agrotóxicos é generalizado e tem chamado atenção dos governos, das agências de proteção do meio ambiente e dos trabalhadores.

Em 1998, o consumo de agrotóxicos no Brasil foi de cerca de 307 mil toneladas de produtos comerciais, produzidos com cerca de 250 ingredientes ativos. Expresso em quantidade de ingrediente ativo, o consumo passou de 16 mil toneladas em 1964 para mais de 128 mil toneladas em 1998; enquanto a área ocupada com lavouras agrícolas no Brasil, em 1960, foi de 28 milhões de hectares e em 1998 passou para, aproximadamente, 50 milhões de hectares. Por tanto, a área com culturas agrícolas aumentou 78%, enquanto o aumento no consumo de agrotóxicos foi de 700% neste período. O consumo desses produtos difere nas várias regiões do país nas quais se misturam atividades agrícolas intensivas e tradicionais (SPADOTTO *et al*, 2004).

O Brasil é um país de perfil agro exportador e depende muito do resultado do setor agrícola para o equilíbrio da sua balança comercial, dados oficiais recentes o colocam como maior consumidor de agrotóxicos da América do Sul e o 7º maior consumidor no mundo. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA (2006) em 2001 consumiu 328 413 toneladas destes produtos, isso retrata bem a dependência química das plantações brasileiras pelos agrotóxicos.

Durante as ultimas décadas, tem sido divulgado o aumento de compostos orgânicos detectados em águas superficiais e potáveis, através de estudos de monitoramento ambiental realizados em estações de tratamento de água de abastecimento para consumo humano, aumentando assim a preocupação sobre a contaminação nos recursos hídricos (*Environmental Protection Agency - EPA*, 2000). Uma razão principal para isto é o uso de corpos de águas superficiais como receptores de despejos de águas residuárias. Muitos dos efluentes das cidades e das indústrias contêm uma grande variedade de poluentes, até mesmo depois do tratamento, os quais terminam em rios ou lagos (HARRIS, 2002; MEYER, 1998). Como a remoção dos poluentes nos tratamentos de águas convencionais é muitas vezes incompleta, estas contêm frequentemente muitas substâncias químicas dissolvidas, as quais podem afetar os ecossistemas e o abastecimento das águas potáveis. (RODRIGUEZ-MOZAZ *et al*, 2004).

A determinação do tratamento de água contaminada depende de fatores como a natureza dos poluentes, sua concentração, volume a tratar e toxicidade. Existem diferentes métodos físico-químicos e biológicos, que são usados para a remoção de pesticidas, seja independentemente ou em conjunto, tais como a oxidação química com ozônio, a fotodegradação, a combinação de ozônio com radiação UV, a degradação pelo reagente de Fenton, degradação biológica, a coagulação e a adsorção.

A adsorção com carvão ativado é a tecnologia mais utilizada na purificação de águas contaminadas por pesticidas e outros compostos químicos perigosos. Nesse processo o parâmetro mais importante é a capacidade do adsorvente de remover os poluentes, e essa dependerá dos seguintes fatores: as propriedades do adsorvente (geometria, tamanho molecular, polaridade, hidrofobicidade, solubilidade na água), condições da dissolução (pH, temperatura, concentração do poluente, força iônica e solutos competitivos), as características do carvão (área superficial, distribuição do tamanho do poro, distribuição de grupos funcionais na superfície) (SOTELO *et al*, 2002; GUPTA *et al*, 2006).

Embora o carvão ativado seja muito usado no tratamento de efluentes e seu mercado mundial seja de aproximadamente 400.000 toneladas por ano (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998), os mecanismos específicos pelos quais a adsorção de compostos orgânicos acontece ainda são ambíguos. Isso é porque a adsorção na fase líquida é muito mais complicada que os processos de adsorção na fase gasosa (MORENO-CASTILLA *et al*, 2004). Consequentemente surge a necessidade de realizar estudos de adsorção para compreender e otimizar este processo.

Nakamura *et al*. (2000), realizaram um estudo com carvão ativado para a adsorção do Paraquat. Para uma área superficial total de 1129 m<sup>2</sup>/g de carvão, conseguiram adsorver 32.98 mg de Paraquat/g carvão a partir de uma solução de 100 mg de Paraquat.L<sup>-1</sup>.

Nadhem *et al*, (2004), usaram um carvão ativado derivado de pneus de autos. Seu desenvolvimento como adsorvente do pesticida Paraquat mostrou que

a velocidade de adsorção do Paraquat no carvão foi muito rápida; aproximadamente 90% da remoção ocorreu nos primeiros 5 minutos. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor correlação com os dados observados. As isotermas de Langmuir, obtidas pelos autores a diferentes temperaturas, indicaram que a capacidade de adsorção do material diminuiu com a temperatura e que o mecanismo dominante foi a adsorção física.

Tsai *et al.*, (2005) trabalharam com um resíduo de diatomita, que foi ativado com NaOH a 100°C e foi usado para adsorção de Paraquat. Os resultados indicaram que o processo de adsorção pode ser ajustado pelo modelo de pseudo-segunda ordem e que as isotermas de Freundlich se ajustaram melhor que as de Langmuir.

O presente estudo busca avaliar o uso do carvão ativado e de um resíduo carbonáceo da indústria siderúrgica como um método econômico e factível para o tratamento de águas contaminadas por pesticidas em comunidades agrícolas. Toma-se como exemplo a região agrícola do Município de Nova Friburgo - RJ.

Na região serrana do estado de Rio de Janeiro se encontra o Município de Nova Friburgo, que é responsável por 70% da produção interna de verduras, legumes e frutas. Esta região é a área de estudo do grupo de pesquisa, onde o efeito da modernização da agricultura com o uso desmedido de agrotóxicos está produzindo a contaminação de água, solo, fauna e até do próprio homem (CARVALHO, 2005; CARNEIRO, 2003).

## **1.2. Objetivos**

O objetivo principal do presente trabalho é verificar a viabilidade tecnológica e avaliar a eficiência de remoção de alguns pesticidas presentes em efluentes agrícolas na Região de Nova Friburgo (RJ), mediante a adsorção de carvão ativado. Procura-se com isso contribuir para que se estabeleça um processo de tratamento passível de ser utilizado por comunidades agrícolas e capaz de oferecer água virtualmente isenta de agrotóxicos.

Os objetivos específicos são:

- Utilizando resultados de levantamentos de campo na região de Nova Friburgo (RJ), determinar os pesticidas mais utilizados e mais passíveis de serem encontrados como poluentes das águas naturais daquela região. Justificar a escolha de um ou um grupo de pesticidas a serem testados no presente trabalho.
- Fazer uma revisão bibliográfica focalizando os aspectos relevantes (para o presente trabalho) da química e toxicologia do pesticida estudado, assim como da sua adsorção por carvão ativado e a moinha de carvão.
- Selecionar um carvão ativado comercialmente disponível, de baixo custo, adequado para o tratamento de efluentes agrícolas contendo pesticidas, na Região de Nova Friburgo, RJ. Fazer a caracterização do carvão ativado selecionado, utilizando os métodos e técnicas descritas no **Capítulo 4: Matérias e Métodos**.
- Obter isotermas de adsorção visando determinar capacidades de adsorção dos carvões utilizados para o pesticida estudado.
- Realizar estudos cinéticos de adsorção do pesticida avaliado nos adsorventes escolhidos, visando obter os principais parâmetros cinéticos do processo (ordem de reação, constante cinética, afinidade do adsorvente).
- Determinar a eficiência de remoção do pesticida, num ensaio preliminar em contínuo (coluna) para obter sua curva de carregamento ou “breakthrough”.
- Comparar qual dos materiais adsorventes usados no estudo é o mais adequado para o tratamento das águas residuais em estudo, baseando-se na capacidade de adsorção do pesticida estudado.