



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

LORENA FRASSON LOUREIRO

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D EM
CARVÃO ATIVADO EM PÓ E GRANULAR POR MEIO DE
ANÁLISES DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO
DIFERENTES QUALIDADES DE ÁGUA**

VITÓRIA
2012

LORENA FRASSON LOUREIRO

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D EM
CARVÃO ATIVADO EM PÓ E GRANULAR POR MEIO DE
ANÁLISES DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO
DIFERENTES QUALIDADES DE ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, na área de concentração Saneamento.

Orientadora: Profa. Dra. Edumar Ramos Cabral Coelho.

Co-orientador: Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas.

VITÓRIA
2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

L892a Loureiro, Lorena Frasson, 1986-
Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água / Lorena Frasson Loureiro. – 2012.
128 f. : il.

Orientador: Edumar Ramos Cabral Coelho.
Coorientador: Jair Carlos Checon de Freitas.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) –
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Herbicidas. 2. Carbono ativado. 3. Adsorção. I. Coelho, Edumar Ramos Cabral. II. Freitas, Jair Carlos Checon de. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 628



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

LORENA FRASSON LOUREIRO

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D EM
CARVÃO ATIVADO EM PÓ E GRANULAR POR MEIO DE
ANÁLISES DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO
DIFERENTES QUALIDADES DE ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, na área de concentração Saneamento.

Banca Examinadora:

Prof. Dr^a. Edumar Ramos Cabral Coelho
Orientadora – DEA/CT/UFES

Prof. Dr^o. Jair Carlos Checon de Freitas
Co-orientador – DFIS/CCE/UFES

Prof. Dr^o. José Antônio Tosta dos Reis
Examinador Interno – DEA/CT/UFES

Prof. Dr^o. Antonio Domingues Benetti
Examinador Externo – IPH/UFRGS

Coordenador do PPGEA: Prof^a. Dr^a. Regina de Pinho Keller

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Vitória, ES, 11 de junho de 2012

*“Dedico esta dissertação aos meus pais: Rachel e Wallace e à minha irmã: Natalia,
pessoas essenciais em minha vida”*

AGRADECIMENTOS

- ☹ A Deus por ter me dado oportunidade de realizar o mestrado e força nos momentos em que eu mais precisei;
- ☹ Aos meus pais e à minha irmã pelo incentivo e por acreditarem nos meus sonhos;
- ☹ A Douglas pelo incentivo, carinho, compreensão, ajuda e por também acreditar nos meus sonhos;
- ☹ À minha querida professora e orientadora, Dra. Edumar Ramos Cabral Coelho, pela orientação, dedicação e por ter sido também uma grande amiga;
- ☹ Ao professor Dr. Jair Carlos Checon de Freitas pela co-orientação, atenção e ajuda na realização de análises no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC);
- ☹ Ao Dr. Miguel Ângelo Schettino Junior, ao Mestre Hercílio de Angeli Honorato e ao aluno de IC Gustavo dos Reis Gonçalves pela ajuda na execução das análises realizadas no LMC;
- ☹ Ao professor Dr. Eloi Alves da Silva Filho, do departamento de química da UFES, pela ajuda na realização de análises e pelo empréstimo de equipamentos;
- ☹ Ao professor Dr. Fernando Avancini Tristão e ao Sr Carlos, do departamento de Engenharia Civil da UFES, por disponibilizarem o Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção (LEMAC) para o desenvolvimento de análise do trabalho;
- ☹ À professora Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis, do departamento de Química da UFES, pelo empréstimo de equipamento;
- ☹ Ao professor MSc. Deusélio Bassini Fioresi pela ajuda nas análises estatísticas;
- ☹ À MSc. Carla Cristine Müller pela atenção e ajuda;

- Ao Químico e amigo MSc. Deivyson Roris de Freitas pela ajuda em análises químicas;
- Aos amigos do LABSAN, que são muitos, pelos momentos de descontração e pela ajuda direta ou indireta neste trabalho;
- À Elaine Pagung, apoio técnico do LABSAN, por estar sempre disposta a ajudar;
- À Rose Leão, secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA), pela atenção e simpatia;
- À Márcia Coutinho pela simpatia e por ajudar sempre nas tarefas que estivessem ao seu alcance;
- Ao Sr. Paulo Cezar Ferro da Rosa, Técnico em Mecânica da UFES, pela ajuda na parte de manutenção e reparos de equipamentos;
- A todos os professores do PPGEA por partilharem seus conhecimentos e contribuírem para a minha formação científica;
- À empresa Bahiacarbon Agro Industrial Ltda. pela doação de amostras de carvões ativados para realização da pesquisa e por abrir às portas da empresa para conhecimento do processo produtivo dos seus produtos;
- À empresa ActivBras Industrial Ltda. pela doação de amostras de carvões ativados para realização da pesquisa;
- À CESAN pela doação da água filtrada utilizada na pesquisa proveniente da ETA Carapina;
- Aos examinadores interno (Prof. Dr. José Antônio Tosta dos Reis) e externo (Prof. Dr. Antonio Domingues Benetti) pelas contribuições para melhoria desta dissertação;
- Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

“Que não me empolgue a subida,
Que a humildade viva em mim,
Que eu suba sempre na vida
Sem me esquecer de onde vim.”
Manoel Botti

“(…) Um aprendizado acadêmico,
não baseado na prática, é como
um cadáver embalsamado, talvez
para ser visto, mas que não
inspira nem nobilita nada.”
Mahatma Gandhi

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar as características físico-químicas do carvão ativado (CA) gerado a partir da casca de coco e do pinus e tentar associá-las à capacidade de adsorção do herbicida 2,4-D pelos carvões ativados estudados por meio de ensaios de isotermas de adsorção em água destilada e deionizada (ADD) e em água filtrada (AF) a partir dos modelos de Freundlich e de Langmuir, assim como verificar se a redução da granulometria do carvão interfere na capacidade de adsorção do 2,4-D. O motivo pelo qual inicialmente se utilizou ADD foi avaliar a eficiência do CA em adsorver o herbicida sem que houvesse qualquer outro interferente que pudesse competir com o 2,4-D e para comparar os resultados obtidos em ADD com os obtidos na AF. O pH da solução de 2,4-D (6,86) foi ajustado para valores/condições reais de operação da ETA Carapina - ES, que forneceu a AF utilizada nesse trabalho. A pesquisa utilizou carvões ativados vegetais fornecidos por dois fabricantes brasileiros. Uma das empresas forneceu o CAG e o CAP derivados da casca de coco. O CAG foi utilizado na sua granulometria original (08x30 mesh), onde foi denominado de CA-1, e na granulometria menor que 325 mesh, denominado de CA-2. Já o CAP, fornecido por esta mesma empresa, foi denominado de CA-3. O outro fabricante forneceu o CAP derivado do pinus e este carvão foi denominado de CA-4. Dentre os carvões estudados, o CA-3 apresentou maior capacidade adsortiva máxima ($q_{A,máx}$). As análises físico-químicas não contribuíram para a escolha do carvão mais eficiente e, estatisticamente, não houve diferença entre os ensaios realizados em ADD e AF.

Palavras chaves: herbicidas; carbono ativado; adsorção.

ABSTRACT

This research aims to evaluate the activated carbon (AC) physical-chemicals characteristics generated from coconut's peel and pinus and associate them to 2,4-D herbicide adsorption capacity of studied activated carbons by adsorption isotherms assay in destilated and deionized water (DDW) and filtered water (FW) from Freundlich and Langmuir models, as well as verifying the carbon granulometry reduction interference on the 2,4-D adsorption capacity. Firstly, the DDW was used to evaluate the AC herbicide adsorption efficiency without any interferent which might compete with 2,4-D and to compare the results obtained from DDW with FW results. 2,4-D pH solution (6,86) was fitted to real operational values/conditions of Carapina Water Treatment Plant (WTP) – ES, which provide the FW used in this study. The research used vegetable AC provided by two Brazilian producers. One company provided GAC and PAC derivated from coconut peel. The GAC used with the normal granulometry (08x30 mesh) was named CA-1, and with a granulometry lower than 325 mesh was named CA-2. CAP was named CA-3. The another company provided PAC derivated from pinus, which was named CA-4. CA-3 showed higher maximum adsorption capacity (q_{Amax}). The physical-chemicals analysis did not contributed to the most efficient coal selection and, statistically, there were not differences between DDW and FW assays.

Key-Words: herbicides, activated carbon, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Uso de defensivos agrícolas por tipo no Brasil	41
Figura 3.2 - Fórmula estrutural do herbicida 2,4-D	44
Figura 3.3 – Formas de isotermas de adsorção	47
Figura 3.4 – Isotermas pela classificação BET.....	48
Figura 3.5 – Representação do fenômeno de histerese.....	49
Figura 3.6 - Distribuição diferencial de tamanhos de poros em diferentes tipos de carvão ativado	59
Figura 3.7 - Representação da classificação dos diferentes tipos de poros quanto à forma	60
Figura 3.8 - Esquema da estrutura dos poros	62
Figura 4.1 – Origem, matéria-prima e denominação dos carvões ativados	65
Figura 4.2 - Shaker utilizado nos ensaios de adsorção.....	72
Figura 5.1 – Difratoformas de raios-X do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4	102

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 5.1 – Curva de calibração do herbicida 2,4-D.....	81
Gráfico 5.2 – Isoterma de Freundlich (forma linear) em ADD para adsorção do 2,4-D pelo CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4	82
Gráfico 5.3 - Isoterma de Langmuir (forma linear) em ADD para adsorção do 2,4-D pelo CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4	82
Gráfico 5.4 - Isoterma de Freundlich (forma linear) em AF para adsorção do 2,4-D pelo CA-1, CA-3 e CA-4	83
Gráfico 5.5 - Isoterma de Langmuir (forma linear) em AF para adsorção do 2,4-D pelo CA-1, CA-3 e CA-4	83
Gráfico 5.6 - Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do CA-1	91
Gráfico 5.7 - Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do CA-2	91
Gráfico 5.8 - Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do CA-3	92
Gráfico 5.9 - Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do CA-4	92
Gráfico 5.10 - Distribuição e volume dos poros do CA-1.....	93
Gráfico 5.11 - Distribuição e volume dos poros do CA-2.....	93
Gráfico 5.12 - Distribuição e volume dos poros do CA-3.....	94
Gráfico 5.13 - Distribuição e volume dos poros do CA-4.....	94
Gráfico 5.14 – Espectro vibracional FTIR para amostras de carvão	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Classificação de risco de toxicidade aguda através da LD ₅₀	32
Tabela 3.2 - Categorias de risco de toxicidade aguda e estimativa de toxicidade aguda, que define os valores das respectivas categorias	33
Tabela 3.3 – Elementos do rótulo da embalagem para toxicidade aguda.....	34
Tabela 3.4 – Comparação entre os limites máximos permitidos para o herbicida 2,4-D presente em água destinada ao consumo humano definidos por diferentes normas	42
Tabela 3.5 – Características do herbicida 2,4-D	44
Tabela 3.6 – Uso agrícola do 2,4-D para diferentes culturas	44
Tabela 3.7 – Principais usos, vantagens e desvantagens do CAG e do CAP.....	56
Tabela 3.8 - Classificação dos poros, quanto à dimensão, segundo a IUPAC e características	61
Tabela 3.9 - Subdivisão dos microporos	61
Tabela 4.1 – Granulometria dos carvões ativados de acordo com os respectivos fabricantes.....	66
Tabela 4.2 - Tipos, matérias-primas, fabricantes e modelos dos carvões ativados ..	66
Tabela 4.3 – Parâmetros, unidades, métodos, referências e equipamentos utilizados para a caracterização físico-química da água filtrada	67
Tabela 4.4 – Massas de carvão ativado adicionadas aos frascos para ensaio de adsorção.....	71
Tabela 5.1 – Características de qualidade da água filtrada	80
Tabela 5.2 – Constantes de adsorção, coeficiente de determinação e capacidade máxima adsorptiva ($q_{A,máx}$) e (Q_M) obtidas a partir da linearização das isotermas de Freundlich e de Langmuir realizadas em água destilada e deionizada para o CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.....	84
Tabela 5.3 - Constantes de adsorção, coeficiente de determinação e capacidade máxima adsorptiva ($q_{A,máx}$) e (Q_M) obtidas a partir da linearização das isotermas de Freundlich e de Langmuir realizadas em água filtrada para o CA-1, CA-3 e CA-4 ...	85
Tabela 5.4 - Massas de carvão, porcentagens de remoção do 2,4-D e $q_{A,máx}$ do CA-3 e CA-4	87
Tabela 5.5 – Massas de carvão, porcentagens de remoção do 2,4-D e $q_{A,máx}$ do CA-1 e CA-2	88

Tabela 5.6 – Área superficial específica e distribuição e volume de micro e mesoporos.....	90
Tabela 5.7 – Densidade aparente, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4	95
Tabela 5.8 – pH, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.....	96
Tabela 5.9 – Número de iodo, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4	97
Tabela 5.10 – Teor de umidade, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4	98
Tabela 5.11 – Teor de material volátil, média, desvio padrão e dados dos fabricantes do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.....	99
Tabela 5.12 – Teor de cinzas, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4	100
Tabela 5.13 - Correlação de Pearson e significância entre as variáveis físico-químicas e entre as variáveis físico-químicas e as de adsorção de Freundlich em ADD e AF	103
Tabela 5.14 - Valores mínimo e máximo da $q_{A,máx}$ em ADD e em AF, médias, desvios padrão e coeficientes de variação.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADD - Água Destilada e Deionizada

AF - Água Filtrada

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASE - Área Superficial Específica

ASTM - *American Society for Testing and Materials* - Sociedade Americana para Testes e Materiais

bA - Constante de adsorção de Langmuir

BET - Brunauer, Emmet e Teller

CA – Carvão Ativado

CAG - Carvão Ativado Granular

CAP - Carvão Ativado em Pó

CESAN – Companhia Espírito-Santense de Saneamento

Cinzas - Teor de cinzas

COA - carbono orgânico assimilável

COD - carbono orgânico dissolvido

COT - Carbono Orgânico Total

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

COD - Carbono Orgânico Dissolvido

ETA - Estação de Tratamento de Água

FAO - *Food and Agriculture Organization* – Organização da agricultura e dos alimentos

FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy* - Espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier

GHS - *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals* - Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos

HRAC - *Herbicide Resistance Action Committee* - Comitê da ação e resistência dos herbicidas

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry* – União Internacional de Química Pura e Aplicada

K_A - Constante de adsorção de Freundlich

LABSAN - Laboratório de Saneamento

LEMAC - Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção

LMC - Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos

LMR - Limite Máximo de Resíduo

MAVs - *Maximum Acceptable Values* - Valores Máximos Aceitáveis

MCL - *Maximum Contaminant Level* – Nível Máximo de Contaminante

MON - Matéria Orgânica Natural

MV - Teor de materiais voláteis

NI - Número de iodo

NLDFT - *Non-local density function theor*

NTU - Unidade Nefelométrica de Turbidez

OD - Oxigênio Dissolvido

OMS - Organização Mundial da Saúde

ONU – Organização das Nações Unidas

OPAS - Organização Pan-Americana da Saúde

PÓS - Pós-emergência

PPI - Pré-plantio Incorporado

PRÉ - Pré-emergência

$q_{A,máx}$ - Capacidade máxima adsortiva do modelo de Freundlich

Q_M - Capacidade máxima adsortiva do modelo de Langmuir

SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola

SNC - Sistema Nervoso Central

SNP - Sistema Nervoso Periférico

SUCEN-SP - Superintendência de Controle de Endemias do Estado de São Paulo

uH - Unidade Hazen

Um - Teor de umidade

UNECE - *United Nations Economic Commission for Europe* – Comissão Econômica das Nações Unidas para a Europa

UNEP - *United Nations Environment Programme* – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

VM - Volume de microporos totais

WSSA - *Weed Science Society of America* – Sociedade Científica das Plantas Daninhas da América

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	20
2 - OBJETIVOS	22
2.1 GERAL	22
2.2 ESPECÍFICOS	22
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE DA ÁGUA	23
3.1.1 Parâmetros físico-químicos de qualidade da água	23
3.1.1.1 Parâmetros físicos	24
3.1.1.2 Parâmetros químicos	25
3.2 AGROTÓXICOS	26
3.2.1 Classificação dos agrotóxicos	27
3.2.1.1 Quanto à finalidade, ação ou grupo de organismos-alvo	27
3.2.1.2 Quanto à natureza química	28
3.2.1.3 Quanto à derivação química orgânica ou grupos químicos	29
3.2.1.4 Quanto ao modo de ação	30
3.2.1.5 Quanto à persistência	30
3.2.1.6 Quanto ao deslocamento	31
3.2.1.7 Quanto à duração do efeito de tratamento	31
3.2.1.8 Quanto à toxicidade	31
3.2.2 Herbicidas	35
3.2.2.1 Classificação dos herbicidas	35
3.2.3 Contaminação humana	38
3.2.4 Contaminação ambiental	40
3.2.5 Uso de agrotóxicos no Brasil	40
3.2.6 Legislação sobre agrotóxicos presentes em águas destinadas ao consumo humano	41
3.3 2,4-D	43
3.4 ADSORÇÃO	45
3.4.1 Isotermas e equações utilizadas para determinar o equilíbrio de adsorção	47
3.4.1.1 Isotermas de Langmuir	49
3.4.1.2 Isotermas de Freundlich	50
3.4.1.3 Isotermas de Brunauer, Emmet and Teller (BET)	52
3.5 CARVÃO ATIVADO	54
3.5.1 Produção de carvão ativado	56

3.5.2	Características físico-químicas do carvão ativado	59
3.5.2.1	Área superficial específica	59
3.5.2.2	Distribuição e volume de poros	60
3.5.2.3	Densidade aparente.....	62
3.5.2.4	pH do carvão ativado	62
3.5.2.5	Número de iodo	62
3.5.2.6	Teor de umidade.....	63
3.5.2.7	Teor de material volátil.....	63
3.5.2.8	Teor de cinzas	63
3.5.2.9	Análise espectrofotométrica no infravermelho.....	64
3.5.2.10	Difração de raios-X	64
4	- MATERIAIS E MÉTODOS	65
4.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	65
4.2	CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE DA ÁGUA FILTRADA	67
4.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	67
4.3.1	Preparo das soluções aquosas de 2,4-D.....	68
4.3.2	Curva de calibração da água destilada e deionizada	69
4.3.3	Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	69
4.3.4	Determinação do tempo de equilíbrio	70
4.3.5	Isotermas de adsorção	70
4.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CARVÃO ATIVADO	72
4.4.1	Área superficial específica e distribuição e volume de poros.....	73
4.4.2	Densidade aparente	73
4.4.3	pH do carvão ativado	74
4.4.4	Número de iodo	74
4.4.5	Teor de umidade.....	76
4.4.6	Teor de material volátil	77
4.4.7	Teor de cinzas.....	78
4.4.8	Análise espectrofotométrica no infravermelho	79
4.4.9	Difração de raios-X.....	79
5	- RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
5.1	CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE DA ÁGUA FILTRADA	80
5.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	80
5.2.1	Curva de calibração	80
5.2.2	Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	81
5.2.3	Determinação do tempo de equilíbrio	81

5.2.4	Isotermas de adsorção	81
5.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CARVÃO ATIVADO	90
5.3.1	Área superficial específica e distribuição e volume de poros.....	90
5.3.2	Densidade aparente	95
5.3.3	pH do carvão ativado	96
5.3.4	Número de iodo	97
5.3.5	Teor de umidade.....	98
5.3.6	Teor de material volátil	99
5.3.7	Teor de cinzas.....	100
5.3.8	Análise do espectro de infravermelho.....	101
5.3.9	Difração de raios-X.....	102
5.4	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	103
6	- CONCLUSÕES.....	106
7	- RECOMENDAÇÕES	108
8	- REFERÊNCIAS	109
	ANEXO A – Classificação dos herbicidas segundo o mecanismo de ação.....	117
	APÊNDICE Aa – Linearização do modelo BET para análise de ASE do CA-1	119
	APÊNDICE Ab - Linearização do modelo BET para análise de ASE do CA-2.....	120
	APÊNDICE Ac - Linearização do modelo BET para análise de ASE do CA-3	121
	APÊNDICE Ad - Linearização do modelo BET para análise de ASE do CA-4.....	121
	APÊNDICE B - Valores utilizados para elaboração da curva de calibração.....	123
	APÊNDICE Ca – Parâmetros para elaboração das isotermas de freundlich e de langmuir pela forma linear e não linear linear em água destilada e deionizada e água filtrada	124
	APÊNDICE Cb – Parâmetros para elaboração das isotermas de freundlich e de langmuir pela forma linear e não linear em água destilada e deionizada.....	125
	APÊNDICE Cc – Parâmetros para elaboração das isotermas de freundlich e de langmuir pela forma linear e não linear em água destilada e deionizada e água filtrada	126
	APÊNDICE Cd – Parâmetros para elaboração das isotermas de freundlich e de langmuir pela forma linear e não linear em água em água destilada e deionizada e água filtrada.....	127
	APÊNDICE D – Tipo de isotermas de adsorção do 2,4-D para o CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 em ADD e para o CA-1, CA-3 e CA-4 em AF.....	128

1 - INTRODUÇÃO

As áreas agrícolas são fontes potenciais de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por fontes difusas, decorrente do uso de grande quantidade de fertilizantes e agrotóxicos, dentre eles o 2,4-D, que por serem facilmente lixiviados no solo, oferecem riscos de contaminação das águas (JACOMINI, 2006; SILVA, 2004 *apud* SENS, 2009).

Segundo Ferraz (1996) os recursos hídricos agem como integradores dos processos biogeoquímicos de qualquer região. Sendo assim, quando os pesticidas são introduzidos no ambiente, os recursos hídricos, sejam superficiais ou subterrâneos, aparecem como o seu principal destino final, mas, na maioria das vezes, a concentração dos pesticidas em água é baixa, em parte por serem, geralmente, pouco solúveis e em parte devido ao efeito de diluição. Entretanto, mesmo nestas concentrações, tais produtos representam riscos tanto para algumas espécies de organismos aquáticos, quanto para a saúde humana.

De acordo com Ceballos, Daniel e Bastos (2009), a inovação tecnológica no tratamento da água para consumo humano é de fundamental importância na remoção de concentrações cada vez menores de contaminantes capazes de resultar em efeitos crônicos à saúde e na garantia do cumprimento dos padrões de potabilidade mais rigorosos a medida que novos estudos são feitos.

Foster *et al.* (1991) estudaram e afirmaram que os efeitos do tratamento de ciclo completo de água, para remoção de compostos orgânicos sintéticos, devem ser amplamente discutidos mediante a sua significativa ineficácia. Desta forma, comentam que os processos mais indicados para a remoção de pesticidas são: a adsorção em carvão ativado (CA), a ozonização, os processos oxidativos avançados e os tratamentos por membranas.

O carvão ativado pode ser utilizado, no processo de tratamento de água, para adsorver moléculas orgânicas específicas que causam gosto e odor, mutagenicidade

e toxicidade, bem como a matéria orgânica natural que causa cor e que pode reagir com o cloro na etapa de desinfecção e formar sub-produtos (AWWA, 1999).

Logo, tendo em vista que o 2,4-D está entre os cinco ingredientes ativos, da classe dos herbicidas, mais utilizados no Brasil e em quase todas as unidades da Federação, inclusive no Espírito Santo (IBAMA, 2010), este trabalho teve o objetivo de avaliar a capacidade de remoção do 2,4-D, adicionado em água destilada e deionizada (ADD) e em água filtrada (AF), por diferentes carvões ativados e avaliar, também, as características físico-químicas desses carvões com o objetivo que verificar se elas podem ser usadas isoladamente para escolher o CA mais eficiente na remoção do 2,4-D e se estão relacionadas com a capacidade máxima adsortiva ($q_{A,máx}$) dos carvões ativados estudados.

2 - OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar a adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando ADD e AF proveniente da Estação de Tratamento de Água (ETA) Carapina que capta água do Rio Santa Maria da Vitória/ ES.

2.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar os carvões ativados quanto à área superficial específica, distribuição e volume de poros, densidade aparente, pH, número de iodo, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, análise espectrofotométrica no infravermelho e Difração de Raios-X (DRX);
- Avaliar a eficiência do processo de adsorção do 2,4-D adicionado em ADD e AF, tanto em carvão ativado em pó quanto em granular, pelo método isotérmico de Freundlich e de Langmuir;
- Verificar se há aumento ou redução da eficiência de remoção do 2,4-D nos ensaios de adsorção quando é utilizado o carvão ativado granular (tamanho original) e o mesmo carvão ativado com sua granulometria reduzida (≤ 325 mesh) em uma mesma qualidade de água;
- Verificar se há aumento ou redução da eficiência de remoção do 2,4-D nos ensaios de adsorção quando é utilizada ADD e AF para cada um dos carvões estudados.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE DA ÁGUA

Segundo Crittenden *et al.* (2005), as características de qualidade da água geralmente são classificadas como físicas, químicas (inorgânicas e orgânicas) e biológicas, e estão relacionadas à qualidade estética do corpo hídrico e à saúde.

De acordo com von Sperling (2005), as características físicas da água devem-se à presença dos sólidos dissolvidos, sólidos em suspensão e gases dissolvidos.

Com relação às características químicas, Crittenden *et al.* (2005) citam os principais constituintes químicos orgânicos e inorgânicos encontrados na água. Dentre os constituintes químicos inorgânicos estão: cálcio, magnésio, manganês, sódio, potássio, bicarbonato, cloreto, fluoreto, nitrato, sílica, sulfato e constituintes-traço, basicamente, metais pesados. Já os constituintes químicos orgânicos incluem: matéria orgânica natural, compostos orgânicos sintéticos, entre eles os pesticidas (caracterizados como constituintes traço), compostos orgânicos contidos nas descargas de esgotos e compostos formados a partir do contato com cloro, com ozônio e com outros desinfectantes.

Quanto às características microbiológicas, von Sperling (2005) afirma que os microorganismos de maior interesse na Engenharia Sanitária e Ambiental são: bactérias, arqueia, algas, fungos, protozoários, vírus e helmintos.

De acordo com os mesmos autores, a qualidade da água pode ser representada por diversos parâmetros que traduzem as suas principais características físicas, químicas e biológicas.

3.1.1 Parâmetros físico-químicos de qualidade da água

Crittenden *et al.* (2005) afirmam que os parâmetros comumente usados para quantificar as características físicas da água são: absorvância/transmitância, sabor e odor, turbidez, número e tipo de partículas, cor e temperatura.

Os mesmos autores afirmam, ainda, que os parâmetros usados para quantificar os constituintes químicos inorgânicos, com exceção dos constituintes-traço, são: pH, alcalinidade, dureza, sólidos totais dissolvidos, condutividade, corrosividade e relação de adsorção de sódio; e para quantificar os constituintes químicos orgânicos, com exceção dos constituintes-traço, são: absorvância de ultravioleta, fluorescência, carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD), halogênio orgânico total e potencial de formação de trihalometanos. Os constituintes-traço orgânicos ou inorgânicos são identificados pelos seguintes parâmetros: isolamento, resolução e identificação, e quantificação.

Por outro lado, von Sperling (2005) afirma que os parâmetros químicos mais usuais na caracterização de corpos d'água e/ou de águas de abastecimento brutas e tratadas são: pH, alcalinidade, acidez, dureza, ferro e manganês, cloretos, nitrogênio, fósforo, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), COT, micropoluentes orgânicos e inorgânicos.

Para efeitos desta pesquisa, dar-se-á enfoque a apenas alguns parâmetros físicos e químicos da água, que são: turbidez, cor aparente, pH, alcalinidade e matéria orgânica natural (MON) representada pela absorvância UV₂₅₄.

3.1.1.1 Parâmetros físicos

Turbidez: a turbidez é provocada principalmente por silte e argila, partículas coloidais, microorganismos, plâncton e matéria orgânica particulada que causam a dispersão da luz através da água (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2011) e conferem uma aparência turva a mesma (VON SPERLING, 2005). Águas com turbidez similares podem apresentar partículas suspensas com características (tamanho, composição e forma) e quantidades diferentes, o que altera as condições de coagulação, motivo pelo qual não é recomendável comparar águas de mananciais diferentes (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2011). Ela é expressa em unidade nefelométrica de turbidez (NTU) (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

Cor: a cor da água é uma indicação do teor de matéria orgânica, incluindo os ácidos húmicos e fúlvicos, a presença de íons naturais metálicos como ferro e manganês e a turbidez. Ela é determinada pela cor real, também denominada de cor verdadeira ou pela cor aparente. A cor aparente é medida em amostras não filtradas, já a cor

verdadeira é medida em amostras filtradas em membrana de 0,40 a 0,45 μm . A turbidez aumenta a cor aparente da água, enquanto a cor verdadeira é causada por espécies dissolvidas e é usada para definir a qualidade estética da água (CRITTENDEN *et al.*, 2005). A remoção de cor verdadeira na água não é facilmente conseguida com algumas tecnologias de tratamento e, na maioria dos casos, há necessidade de processos oxidativos que podem gerar compostos perigosos à saúde pública como, por exemplo, os trihalometanos que são potencialmente cancerígenos (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2011). A unidade de medida da cor verdadeira ou aparente é Unidade Hazen – padrão de Platina-Cobalto (uH) (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

3.1.1.2 Parâmetros químicos

pH: o pH é importante no tratamento de água, uma vez que influencia diretamente nas dosagens dos produtos químicos adicionados para reduzir a dureza e na coagulação das partículas (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

Alcalinidade: é a capacidade de neutralizar ácidos ou de resistir às mudanças de pH (tamponamento). Os seus principais constituintes são: bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e hidróxidos (OH^-). No tratamento de água ela está relacionada com a coagulação, redução da dureza e prevenção da corrosão em tubulações (VON SPERLING, 2005). Segundo Libânio (2008), a alcalinidade minimiza a redução muito significativa do pH após a dispersão do coagulante no processo de coagulação. Sua unidade de é mg/L de CaCO_3 .

Matéria orgânica natural (MON): MON é o termo usado para descrever a matriz complexa de compostos químicos orgânicos provenientes de fontes naturais que estão presentes em todos os corpos d'água. A complexidade da MON torna impraticável a medida individual dos compostos. Em vez disso, a MON é normalmente quantificada através de parâmetros específicos. Os parâmetros mais comuns no tratamento da água são: COT, COD, carbono orgânico assimilável (COA), absorvância UV_{254} e absorvância UV específica (AUVE) (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

3.2 AGROTÓXICOS

De acordo com a Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989, modificada pela Lei Federal nº 9.974, de 06 de junho de 2000, e regulamentada pelo Decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002 que foi posteriormente modificado pelo Decreto nº 5.549, de 22 de setembro de 2005 e pelo Decreto nº 6.913, de 23 de julho de 2009, os agroquímicos, conhecidos também como agrotóxicos, defensivos agrícolas, praguicidas, pesticidas, desinfestantes ou biocidas, são definidos como:

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Essa definição exclui fertilizantes e químicos administrados a animais para estimular o crescimento ou modificar o comportamento reprodutivo (OPAS, 1996).

Por outro lado, a *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO, 2005) define os pesticidas como:

Qualquer substância ou mistura de substâncias destinadas a prevenir, destruir ou controlar qualquer praga, incluindo vetores de doenças humanas ou animais, espécies de plantas indesejáveis ou animais que interferem na produção, transformação, transporte, armazenagem ou comercialização de alimentos, produtos agrícolas, madeira e produtos de madeira ou alimentos para animais, ou substâncias que podem ser administradas aos animais para o controle de insetos, aracnídeos ou outras pragas em seus corpos. O termo inclui substâncias destinadas para uso como reguladores de crescimento, dessecantes, desfolhantes ou agentes para reduzir a densidade dos frutos ou impedir a queda prematura de frutos e substâncias aplicadas aos cultivos antes ou depois da colheita para proteger o produto da deterioração durante o armazenamento e transporte.

Segundo a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2011a), a definição dada pela FAO (2005) não abrange: as drogas usadas para controle de doenças dos seres humanos ou animais (como o gado e animais domésticos); fertilizantes, nutrientes e outras substâncias utilizadas para promover a sobrevivência e a saúde das plantas; agentes de controle biológico (com exceção de

certos microorganismos), como aves ou joaninhas que comem insetos; e produtos que contenham ingredientes de baixo risco específicos, como alho e óleo de menta.

Embora os pesticidas possam ser benéficos para a sociedade, eles também podem representar riscos para a saúde humana e ao meio ambiente se manuseados incorretamente (USEPA, 2011b). Contudo, para entender melhor os efeitos adversos provocados pelos defensivos agrícolas, é necessário saber como esses compostos são classificados. Portanto, do item 3.2.1 ao 3.2.4 estão apresentadas a classificação dos agrotóxicos, a descrição e classificação dos herbicidas e, por último, a contaminação humana e ambiental provocada por eles.

3.2.1 Classificação dos agrotóxicos

Os agrotóxicos são classificados de acordo com vários critérios, entre eles: finalidade, ação ou organismos-alvos; natureza química, derivação química orgânica ou grupos químicos; modo de ação; persistência; deslocamento; duração do efeito de tratamento; e toxicidade (SUCEN-SP, 2011).

3.2.1.1 Quanto à finalidade, ação ou grupo de organismos-alvo

A Organização Mundial da Saúde (OMS) juntamente com a *United Nations Environment Programme* (UNEP) (OMS; UNEP, 2006) classificam os agrotóxicos quanto à finalidade da seguinte forma:

- Inseticidas: combatem insetos;
- Larvicidas: combatem larvas de insetos e outras espécies;
- Fungicidas: combatem fungos (bolors);
- Rodenticidas: combatem ratos, camundongos e outros roedores;
- Herbicidas: combatem ervas daninhas;
- Avicidas: combatem aves;
- Acaricidas: combatem ácaros diversos;
- Nematicidas: combatem nematóides parasitas (vermes, principalmente microscópicos);
- Moluscicidas: combatem caramujos e lesmas;

- Algicidas: combatem algas.

De acordo com Faro (2007), há também, a classe dos piscicidas:

- Piscicida: combatem peixes;

Fornari (2002) acrescenta mais uma classificação que ainda não foi citada pelos outros autores, que são:

- Bactericidas: combatem bactérias.

A Superintendência de Controle de Endemias do Estado de São Paulo (SUCEN-SP, 2011) apresenta outras contribuições para a classificação dos agrotóxicos quanto à finalidade, que são:

- Escorpionicidas: combatem escorpiões;
- Vampiricida: combatem morcegos.

Vale ressaltar que as referências do subitem 3.2.1.1 são complementares, ou seja, nenhuma delas cita todas as classificações quanto à finalidade dos agrotóxicos, nem mesmo a SUCEN-SP que é a referência mais atual.

3.2.1.2 Quanto à natureza química

A SUCEN-SP (2011) afirma que os agrotóxicos são classificados quimicamente como compostos inorgânicos ou orgânicos.

- Inorgânicos: acumulam-se nos tecidos orgânicos, são estáveis e possuem longa persistência no ambiente por serem à base de metais. Possuem, ainda, alta toxicidade e não têm antídotos. Ao longo do tempo, foram substituídos pelos agrotóxicos orgânicos; hoje não totalizam 10% dos produtos em uso.
- Orgânicos: os agrotóxicos orgânicos constituem o grupo de maior importância. São divididos em *sintéticos* e *naturais*. A descoberta dos compostos orgânicos sintéticos possibilitou a geração de imensa gama de produtos orgânicos, classificados como organoclorados, clorofosforados, organofosforados, carbamatos, piretróides, dinitro compostos, cloronitrofenol, etc.

3.2.1.3 Quanto à derivação química orgânica ou grupos químicos

A classificação dos agrotóxicos quanto à derivação química orgânica ou grupos químicos foi descrita pela Organização Pan-Americana da Saúde (OPAS, 1996) e por Faro (2007) de forma complementar.

A seguir são apresentados conceitos e exemplos dos principais grupos químicos que compõem os agrotóxicos.

- Organofosforados: São compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico, do ácido tiofosfórico ou do ácido ditiofosfórico.
Ex.: Folidol, Azodrin, Malation, Paration, Diazinon, Nuvacron, Tantarom e Rhodiatox.
- Carbamatos: são éteres derivados do ácido carbâmico.
Ex.: Carbaril, Temik, Zectram, Furadan, Sevin.
- Organoclorados: são compostos orgânicos sintéticos à base de carbono, com radicais de cloro. São derivados do ciclobenzeno, do ciclo-hexano ou do ciclodieno.
Ex.: Aldrin, Endrin, BHC, DDT, Endossulfan, Heptacloro, Lindane, Mirex, Toxafeno, Hexaclorobenzeno, Pentaclorofenol
- Piretróides: são compostos orgânicos sintéticos que apresentam estruturas semelhantes à piretrina, substância existente nas flores do *Chrysanthemum (pyrethrum) cinerariaefolium*.
Ex.: aletrina, dismetrina, resmetrina, decametrina e cipermetrina
- Ditiocarbamatos: são carbamatos que contém, quase sempre, um metal em sua estrutura química.
Ex.: Mancozeb, Maneb, Propineb, Ziram, Tiram, e Zineb
- Dipiridilos ou Bipiridilos: são herbicidas sólidos, insípidos, inodores e muito solúveis em água.
Ex.: Paraquat, Diquat, Difensoquat e Benzoquat.
- Dinitrofenóis: são compostos orgânicos sintéticos nitroderivados.
Ex.: Dinoseb e DNOC
- Derivados do ácido fenoxiacético: são compostos orgânicos derivados do ácido fenoxiacético.
Ex.: 2,4-D e 2,4,5-T
- Neonicotinoides: são compostos que apresentam estrutura química parecida com a nicotina, com efeito biológico similar a esta.
Ex.: Tiametoxam

Vazzoler (2005) descreve outras classificações que não foram citadas por OPAS (1996) e Faro (2007) quanto à derivação química orgânica dos agrotóxicos, que são as seguintes:

- Ureias substituídas: são compostos orgânicos que derivam de substituições da molécula de ureia.
Ex.: Diuron
- Triazinas: são compostos sintéticos que apresentam estruturas com anel aromático triazínico.
Ex.: Atrazina
- Aril oxi-fenóxi-propionato: representam compostos orgânicos derivados dos aril oxi-fenóxi-propionatos.
Ex.: Ácido fluazipop
- Derivados da glicina: são compostos orgânicos derivados diretos da molécula de glicina.
Ex.: Glifosato

3.2.1.4 Quanto ao modo de ação

A SUCEN-SP (2011) classifica os agrotóxicos quanto ao modo de ação da seguinte maneira:

- Contato: resultante da absorção pelo tegumento do organismo alvo em borrições residuais ou espaciais.
- Ingestão: age e penetra no organismo alvo através da via oral.
- Fumigante: alcança o organismo alvo na forma de vapor, através das vias respiratórias.

3.2.1.5 Quanto à persistência

A SUCEN-SP (2011) classifica os agrotóxicos, quanto à persistência, segundo a meia vida, que é o tempo necessário, após aplicado, para que tenha sua eficácia reduzida à metade. Consideram-se persistências:

- Curta: até 90 dias;
- Média: de 91 a 180 dias;
- Longa: maior que 180 dias.

3.2.1.6 Quanto ao deslocamento

De acordo com a SUCEN-SP (2011), o deslocamento do agrotóxico no ambiente durante sua meia vida pode ser:

- Pequeno: até 20 cm;
- Médio: de 21 a 60 cm;
- Grande: maior que 60 cm.

3.2.1.7 Quanto à duração do efeito de tratamento

A SUCEN-SP (2011) classifica os agrotóxicos quanto à duração do efeito do tratamento da seguinte forma:

- Efeito residual: o ingrediente ativo aplicado num determinado local, permanece em dosagens letais para um organismo alvo por um tempo prolongado (algumas semanas ou meses);
- Efeito instantâneo (“knockdown”): logo que aplicado, o efeito é imediato sobre o organismo que se quer combater.

3.2.1.8 Quanto à toxicidade

Os defensivos agrícolas podem determinar três tipos de intoxicação: aguda, subaguda ou crônica (OPAS, 1996).

De acordo com a *United Nations Economic Commission for Europe* (UNECE) – UNECE (2009a), a toxicidade aguda refere-se aos efeitos adversos que ocorrem após a administração oral ou dérmica de uma única dose de determinada substância, ou múltiplas doses proferidas no prazo de 24 horas, ou, ainda, uma exposição por inalação de 4 horas.

Segundo a OPAS (1996), a intoxicação aguda pode ocorrer de forma leve, moderada ou grave, a depender da quantidade de substância absorvida. Gérin *et al.* (2003) afirmam que as intoxicações agudas são geralmente pequenas, de caráter acidental e normalmente ligadas a erros de manipulação, a fraudes ou à utilização de agrotóxicos não indicados para certas culturas.

A intoxicação subaguda ocorre por exposição moderada ou pequena a produtos altamente ou moderadamente tóxicos e tem aparecimento mais lento que a intoxicação aguda (OPAS, 1996).

Segundo Ceballos, Daniel e Bastos (2008), a toxicidade crônica é o efeito da exposição prolongada (vários anos ou décadas) à determinada dose de uma substância, por vezes muito baixas. Os mesmos autores afirmam, também, que os efeitos à saúde associados a várias substâncias químicas são ainda desconhecidos ou cercados de incertezas.

A OMS, por meio da “*The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification*” (OMS, 2009), classifica os agrotóxicos em classes de toxicidade aguda, já a UNECE, por meio do “*Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)*” (UNECE, 2009a), classifica os agrotóxicos em categorias.

O GHS foi desenvolvido e está sendo amplamente utilizado para a classificação e rotulagem de produtos químicos em todo o mundo. Em 2009, as classes de risco definidas pela OMS foram alinhadas de forma adequada com as categorias de toxicidade aguda oral ou cutânea do GHS como ponto de partida para a atribuição de agrotóxicos a uma classe de perigo da OMS. A classificação de alguns pesticidas foi ajustada para se levar em conta os riscos graves para a saúde e não apenas o risco de toxicidade aguda (Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3).

A Tabela 3.1 apresenta detalhes de como a classificação da OMS (2009) foi alinhada com o GHS da UNECE (2009a) para a toxicidade aguda.

Tabela 3.1 - Classificação de risco de toxicidade aguda através da LD₅₀

Classificação OMS	LD ₅₀ ^(a) (mg/kg de peso corporal)	
	Oral	Dérmica
Ia Extremamente tóxicos	< 5	< 50
Ib Altamente tóxicos	5 – 50	50 – 200
II Moderadamente tóxicos	50 – 2000	200 – 2000
III Levemente tóxicos	> 2000	> 2000
U Pouco provável de apresentar risco agudo	≥ 5000	

Fonte: OMS (2009).

Nota: (a) LD₅₀ = O valor da LD₅₀ é uma estimativa estatística do número de mg de substância tóxica por quilograma de peso corporal necessária para matar 50% de uma grande população de animais de laboratório.

A Tabela 3.2 mostra a faixa de concentração da LD₅₀ e LC₅₀ para as diferentes categorias em função das vias de exposição de acordo com a UNECE.

Tabela 3.2 - Categorias de risco de toxicidade aguda e estimativa de toxicidade aguda, que define os valores das respectivas categorias

Vias de Exposição	Categoria I	Categoria II	Categoria III	Categoria IV	Categoria V
Oral LD ₅₀ (mg/kg p.c.) (a) e (b)	≤ 5	> 5 e ≤ 50	> 50 e ≤ 300	> 300 e ≤ 2000	> 2000 e ≤ 5000 ^(g)
Dérmica LD ₅₀ (mg/kg p.c.) (a) e (b)	≤ 50	> 50 e ≤ 200	> 200 e ≤ 1000	> 1000 e ≤ 2000	
Inalação - gás LC ₅₀ (ppmV) (a), (b) e (c)	≤ 100	> 100 e ≤ 500	> 500 e ≤ 2500	> 2500 e ≤ 20000	
Inalação - vapor LC ₅₀ (mg/L) (a), (b), (c), (d) e (e)	≤ 0,5	> 0,5 e ≤ 2,0	> 2,0 e ≤ 10,0	> 10,0 e ≤ 20,0	> 2000 e ≤ 5000 ^(g)
Inalação - poeiras e névoas LC ₅₀ (mg/L) (a), (b), (c) e (f)	≤ 0,05	> 0,05 e ≤ 0,5	> 0,5 e ≤ 1,0	> 1,0 e ≤ 5,0	

Fonte: Adaptado de UNECE (2009a) e UNECE (2009b).

Notas para a Tabela 3.2: (a) A estimativa de toxicidade aguda para a classificação de uma substância é derivada do uso da LD₅₀ ou da concentração letal (LC₅₀) quando disponível. A LC₅₀ é a concentração atmosférica de uma substância química que provoca a morte de 50% de um grupo de animais expostos, em um tempo definido.

(b) A estimativa de toxicidade aguda para uma substância em uma mistura é derivada do uso:

(i) da LD₅₀ ou LC₅₀ quando avaliada; caso contrário,

(ii) do valor de conversão adequado (ver tabela 3.1.2 de UNECE (2009a)), que se relaciona com os resultados de um teste de alcance, ou

(iii) do valor de conversão adequado (ver tabela 3.1.2 de UNECE (2009a)), que diz respeito a uma categoria de classificação.

(c) Os valores de corte da tabela são baseados em testes de 4 horas de exposição. Conversão de dados existentes de toxicidade por inalação que foram gerados a partir de exposições de 1 hora devem ser divididos por um fator 2 para gases e vapores e 4 para poeiras e névoas.

(d) A concentração saturada de vapor pode ser utilizada como elemento adicional por alguns sistemas de regulação para fornecer condições de saúde e segurança. (Por exemplo, recomendações da ONU para o transporte de mercadorias perigosas).

(e) Algumas substâncias no ambiente de teste não estarão apenas no estado de vapor, mas consistirão em uma mistura de fases líquida e vapor. Para outras substâncias, a atmosfera de ensaio pode consistir num vapor que está perto da fase gasosa. Nestes últimos casos, a classificação deve ser baseada em ppmv da seguinte forma: Categoria 1 (100 ppmv), Categoria 2 (500 ppmv), Categoria 3 (2500 ppmv), Categoria 4 (20000 ppmv).

Os termos, poeira, névoa e vapor são definidos como segue:

(i) Poeira: partículas sólidas de uma substância ou mistura em suspensão num gás (geralmente ar);

(ii) Névoa: gotículas de líquido de uma substância ou mistura em suspensão num gás (geralmente ar);

(iii) Vapor: a forma gasosa de uma substância ou mistura libertado do seu estado líquido ou sólido

O pó é geralmente formado por processos mecânicos. A névoa é geralmente formada pela condensação de vapores supersaturados ou por cisalhamento dos líquidos. Poeiras e névoas, em geral, têm tamanhos que variam de menos de 1 a cerca de 100 µm;

(f) Os valores para névoas e poeiras devem ser revisados para se adaptar a quaisquer mudanças futuras para orientações de ensaio da OECD no que diz respeito a limitações técnicas na geração, manutenção e medição de concentrações de poeira e névoa no dormitório respirável;

(g) Critérios para a categoria são destinados a permitir a identificação de substâncias que são de perigo de toxicidade aguda relativamente baixo, mas que em determinadas circunstâncias, podem representar perigo para populações vulneráveis. Essas substâncias se espera que tenham uma DL_{50} oral ou dérmica na faixa de 2000-5000 mg/kg de peso corporal e as doses equivalentes para inalação. Os critérios de especificação para a categoria 5 são:

(i) A substância é classificada nesta categoria se evidência confiável indicar valores de um intervalo da LD_{50} (ou LC_{50}) ou outros estudos em animais ou efeitos tóxicos em humanos indicarem uma preocupação para a saúde humana de uma natureza aguda.

(ii) A substância é classificada nesta categoria, por meio de extrapolação, estimativa ou medição de dados, se a atribuição a uma categoria mais perigosa não se justifica, e:

- Se houver informações fidedignas disponíveis que indiquem efeitos tóxicos significativos nos seres humanos, ou
- Se qualquer mortalidade for observada quando testados valores até a categoria 4 por inalação, via oral, ou por via cutânea, ou
- Sempre que o perito confirme relevância dos sinais clínicos de toxicidade, quando testados valores até à categoria 4, exceto para diarreia ou piloereção, ou
- Sempre que o perito confirme a informação fidedigna indicando o potencial para efeitos agudos significativos de outros estudos em animais.

Reconhecendo a necessidade de proteger os animais, testes em animais da categoria 5 são desencorajados e só devem ser realizados quando há uma forte probabilidade de que os resultados deste teste teria uma relevância direta para a proteção da saúde humana.

A Tabela 3.3 apresenta todos os elementos que devem estar presentes nos rótulos das embalagens de agrotóxicos para prevenção de toxicidade aguda.

Tabela 3.3 – Elementos do rótulo da embalagem para toxicidade aguda

Categoria de perigo	Símbolo	Palavra de alerta	Advertência de perigo		
			Oral	Dérmica	Inalação ^(a)
Categoria I	Caveira e ossos cruzados	Perigo	Fatal se ingerido	Fatal em contato com a pele	Fatal se inalado
Categoria II	Caveira e ossos cruzados	Perigo	Fatal se ingerido	Fatal em contato com a pele	Fatal se inalado
Categoria III	Caveira e ossos cruzados	Perigo	Tóxico se ingerido	Tóxico em contato com a pele	Tóxico se inalado
Categoria IV	Ponto de exclamação	Aviso	Nocivo se ingerido	Nocivo em contato com a pele	Nocivo se inalado
Categoria V	Sem símbolo	Aviso	Pode ser prejudicial se ingerido	Pode ser prejudicial em contato com a pele	Pode ser prejudicial se inalado

Fonte: Adaptado de UNECE (2009a).

Nota: (a) Se uma substância ou mistura também é determinada como corrosiva (baseado em fatores, tais como a pele ou os olhos), em perigo de corrosão podem igualmente ser transmitidos por algumas autoridades como o símbolo e/ou declaração de perigo. Ou seja, além de um símbolo de toxicidade aguda apropriado, um símbolo de corrosividade (utilizado para a pele e corrosão ocular) podem ser adicionadas, juntamente com uma advertência de perigo de corrosividade, como “corrosivas” ou “corrosivas ao trato respiratório”.

3.2.2 Herbicidas

No Brasil, os ingredientes ativos com ação herbicida lideram a lista de agrotóxicos mais comercializados (IBAMA, 2010).

3.2.2.1 Classificação dos herbicidas

Há diversas formas de classificar os herbicidas, embora nenhuma delas seja totalmente completa ou definitiva, pois a maioria das classificações aborda apenas certos aspectos relacionados ao comportamento dos produtos ou às suas características. O maior problema no desenvolvimento de um sistema de classificação adequado é a grande diversidade de modos de ação e de composição química dos herbicidas (OLIVEIRA JÚNIOR; CONSTANTIN; INOUE, 2011).

Oliveira Júnior, Constantin e Inoue (2011) descrevem, ainda, as principais classificações dos herbicidas de acordo com os seguintes aspectos: seletividade, translocação, época de aplicação, estrutura química e mecanismos de ação.

- Quanto a seletividade
 - Herbicidas seletivos: matam ou restringem severamente o crescimento de plantas daninhas numa cultura, sem prejudicar as espécies de interesse além de um nível aceitável de recuperação.
 - Herbicidas não seletivos: são aqueles de amplo espectro de ação, capazes de matar ou injuriar severamente todas as plantas, quando aplicado nas doses recomendadas.
- Quanto a translocação
 - ação de contato: não se translocam ou se translocam de forma muito limitada. Só causam danos nas partes que entram em contato direto com os tecidos das plantas.
 - ação sistêmica: normalmente são caracterizados pelo efeito mais demorado, crônico. A translocação pode ocorrer pelo xilema, pelo floema, ou através de ambos, dependendo do herbicida e da época de aplicação.
- Quanto à época de aplicação
 - Herbicidas aplicados em pré-plantio incorporado (PPI): são aplicados ao solo e posteriormente precisam de incorporação mecânica ou através de irrigação, pois possuem uma ou mais das seguintes características: baixa

solubilidade em água, fotodegradação, volatilidade e/ou mecanismo de ação que requer contato entre o herbicida e plântulas antes da emergência.

- Herbicidas aplicados em pré-emergência (PRÉ): A aplicação é feita após a semeadura ou plantio, mas antes da emergência da cultura, das plantas daninhas ou de ambas. O herbicida depende, neste caso, da umidade do solo, da água da chuva ou de irrigação para atuar.

- Herbicidas aplicados em pós-emergência (PÓS): Em aplicações em pós-emergência, o produto deve ser absorvido em maior parte via foliar, além da cultura normalmente necessitar ter uma boa tolerância à exposição direta ao produto. Aplicações normalmente são feitas em fases precoces do desenvolvimento das invasoras.

- Quanto à estrutura química

Para identificar herbicidas é útil agrupá-los de acordo com sua estrutura química básica e seu mecanismo de atuação nas plantas. De forma geral, herbicidas que pertencem à mesma família química apresentam sintomas similares nas plantas suscetíveis, embora existam exceções à regra (ZIMDAHL, 1993). Também pode haver forte similaridade nos sintomas mostrados pelas plantas entre herbicidas de famílias químicas diferentes, mas que apresentam o mesmo mecanismo de ação (OLIVEIRA JÚNIOR, 2011).

Os sistemas de classificação baseados apenas na estrutura química são, portanto, insuficientes para o propósito de esclarecer a atividade dos herbicidas sobre as plantas. No entanto, associada à classificação concernente aos mecanismos de ação dos herbicidas, torna-se de grande utilidade (OLIVEIRA JÚNIOR; CONSTANTIN; INOUE, 2011).

Por outro lado, Faro (2007) classifica os herbicidas quanto ao grupo químico em: bipyridilos, organoclorados e triazinas. Já a OPAS (1996), classifica em: derivados da glicina, organoclorados, derivados do ácido fenoxiacético e dinitrofenóis, enquanto Vazzoler (2005) cita os seguintes grupos químicos: organoclorados, derivados do ácido fenoxiacético, ureias substituídas, triazinas, aril oxi-fenoxi-propionato e derivados da glicina.

- Quanto aos mecanismos de ação

O mecanismo de ação é o primeiro ponto do metabolismo das plantas onde o herbicida atua. Já o modo de ação é o conjunto de uma série de eventos metabólicos que resultam na expressão final do herbicida sobre a planta, incluindo os sintomas visíveis da ação do herbicida sobre a planta.

O Anexo A apresenta uma tabela com a classificação internacionalmente aceita proposta pelo *Herbicide Resistance Action Committee* (HRAC). Nela, os herbicidas são classificados por ordem alfabética de acordo com os sítios de atuação e classes químicas. O sistema de classificação da *Weed Science Society of America* (WSSA) (numérico) também é listado nessa tabela.

De acordo com Marchi, Marchi e Guimarães (2008), os herbicidas podem, ainda, ser classificados quanto à forma de aplicação embora a classificação quanto à forma com que os herbicidas são usados (aquáticos, de contato, translocáveis pelas folhas e aplicados ao solo) tenha sido adotada por Radosevich; Holt; Ghersa (1997), mas não seja aceita universalmente.

- Quanto à forma de aplicação

- Aplicados ao solo: se movem das raízes para as folhas (translocados via xilema).

- Aplicados às folhas (contato): reagem rapidamente no ponto de contato e não se movem nos sistemas internos das plantas (não translocados).

- Aplicados às folhas (sistêmicos): movimentam-se das folhas para os pontos de crescimento das plantas (translocados via floema).

- Outras classificações

De acordo com Oliveira Júnior (2011), existem várias outras formas de classificar os herbicidas que envolvem aspectos específicos como, por exemplo, quanto ao tipo de formulação, volatilidade, persistência, potencial de lixiviação, toxicidade, classe toxicológica, solubilidade e polaridade ou forma de dissociação.

A classificação dos herbicidas quanto a toxicidade/classe toxicológica é a mesma já descrita no item 3.2.1.8 para os agrotóxicos. As outras formas de classificação não

foram incluídas neste trabalho, pois, como já foi mencionado, envolvem critérios muito específicos.

3.2.3 Contaminação humana

A exposição do homem aos agrotóxicos ocorre por três vias: oral, respiratória e cutânea. As avaliações dos riscos atribuem 90% da exposição à alimentação, 9,5% à água e uma parte menor ao ar (CPP, 2002).

O risco para a saúde humana pode vir de várias fontes: exposição direta por uso indevido, residuais de pesticidas em alimentos e liberação no meio ambiente provenientes da má conservação ou eliminação (USEPA, 2011b).

De acordo com a USEPA (2011c), para determinar os riscos dos pesticidas sobre a saúde humana, deve-se considerar tanto a toxicidade quanto a probabilidade de exposição. Um baixo nível de exposição a um pesticida muito tóxico pode não ser mais perigoso do que um elevado nível de exposição a um pesticida com toxicidade relativamente baixa, por exemplo.

A USEPA (2011c) afirma que os efeitos potenciais de pesticidas sobre a saúde humana dependem do tipo de pesticida (classificação quanto ao grupo químico). Eles podem causar danos aos olhos, intoxicação e perturbação do sistema endócrino e doenças respiratórias (USEPA, 2011b).

A seguir estão apresentados os efeitos das intoxicações por agrotóxicos sobre a saúde humana, descritos complementarmente por Carraro (1997) e OPA (1996), de acordo com o grupo químico de origem:

- **Organofosforados:** induzem a fosforilação da acetilcolinesterase das hemácias, sinapses e músculos esqueléticos e da colinesterase do fígado e plasma. O processo só se modifica com a regeneração das enzimas ou por atuação de medicamentos. Além dessa ação, os organofosforados também causam pneumonite química, alterações no metabolismo hepático e alterações na coagulação. Não se acumulam no organismo, mas é possível o acúmulo de efeitos. Sintomas de alarme: aumento do ritmo respiratório, tosse, edema pulmonar, contrações involuntárias, tardias câimbras, ansiedade, inquietação, tensão nervosa, alterações no sono, entre outros.

- Carbamatos: são menos tóxicos que os organofosforados, ainda que seus efeitos sejam similares: também inibem a acetilcolinesterase, que leva ao acúmulo de acetilcolina com seus efeitos sobre o sistema nervoso central (SNC). Não se acumulam no organismo, mas é possível o acúmulo de efeitos. Sintomas de alarme: fraqueza, dor de cabeça, opressão no peito, visão turva, pupilas não reativas, salivação abundante, náuseas, vômitos e cólicas abdominais.
- Organoclorados: são estimulantes do SNC (quando estão presentes em altas doses, são indutores das enzimas microssômicas hepáticas). Foram muito utilizados na agricultura como inseticidas, porém seu emprego tem sido progressivamente restringido ou mesmo proibido. São bem absorvidos pelo trato gastrointestinal, pela pele e por inalação. São altamente lipo-solúveis e, por isso, são armazenados no tecido adiposo, em equilíbrio dinâmico com a absorção. Alguns podem ser carcinogênicos. Atuam sobre o SNC provocando alterações do comportamento, distúrbios sensoriais, do equilíbrio, da atividade da musculatura involuntária e depressão dos centros vitais, particularmente da respiração. Sintomas de alarme: excitabilidade, tonturas, cefaléia, desorientação, cansaço, tremores, convulsões e coma.
- Piretróides: são estimulantes do SNC. São facilmente absorvidos pelo trato digestivo, pela via respiratória e pela via cutânea. Em doses altas, podem produzir lesões duradouras ou permanentes no sistema nervoso periférico (SNP). Além disso, possuem capacidade para provocar alergias e asma brônquica. Sintomas de alarme: após a ingestão, o SNC pode ser afetado e o estado de coma pode ocorrer. Eventualmente também podem ocorrer convulsões ou depressão respiratória.
- Ditiocarbamatos: Alguns pesticidas pertencentes ao grupo dos ditiocarbamatos contêm manganês, que pode determinar parkinsonismo pela ação no SNC. Outro aspecto importante refere-se à presença de etileno-ureia como impureza de fabricação na formulação desses produtos, já se tendo observado efeitos carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos em animais de laboratório. As intoxicações ocorrem pelas vias oral e respiratória, podendo também ser absorvidos por via cutânea.
- Dипiridilos ou Bipiridilos: são bem absorvidos pela ingestão ou através da pele irritada ou lesionada, sendo a via respiratória a de menor absorção. Provoca lesões hepáticas, renais e fibrose pulmonar irreversível.
- Dinitrofenóis: estimulam fortemente o metabolismo, com hipertermia, que pode se tornar irreversível. Não se acumulam no organismo, mas as exposições repetidas podem causar uma acumulação de efeitos. Sintomas: primeiramente causam dificuldade respiratória, hipertermia e fraqueza. Depois, causam convulsões e perda da consciência.
- Derivados do ácido fenoxiacético: esse grupo tem dois representantes: o 2,4-D e o 2,4,5-T. O 2,4-D é bem absorvido pela pele, por ingestão e inalação, podendo produzir neurite periférica e diabetes transitória no período da exposição. Já o 2,4,5-T apresenta uma dioxina como impureza, responsável

pelo aparecimento de cloroacnes, abortamento e efeitos teratogênico e carcinogênico.

- Ureias substituídas e triazinas: causam irritação do aparelho digestivo, onde são bem absorvidos. Absorção pela pele e pulmões não foi suficientemente investigada. Sintomas de alarme: irritação dos olhos e das mucosas, náuseas, vômitos e diarreia podem ser esperadas em caso de ingestão de grandes quantidades.
- Derivados da glicina: no caso específico do Round-up, causa problemas dermatológicos, principalmente dermatite de contato. Além disso, é irritante de mucosas, principalmente de mucosa ocular.

3.2.4 Contaminação ambiental

Os defensivos agrícolas acabam atingindo o meio ambiente na forma de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas durante as etapas associadas à sua produção, durante a sua utilização, após o seu uso, e, até mesmo, pelo lançamento acidental ou indiscriminado no meio ambiente (MIERZWA; AQUINO, 2009).

Considerando os processos de transpore entre compartimentos ambientais, com os quais os agrotóxicos estão relacionados depois de aplicados em áreas agrícolas, a lixiviação e o carreamento superficial merecem destaque. O carreamento superficial favorece a contaminação das águas superficiais, com os agrotóxicos sendo levados adsorvidos às partículas do solo erodido ou em solução na água de escoamento. A lixiviação dos agrotóxicos através do solo tende a resultar em contaminação das águas subterrâneas e, neste caso, as substâncias químicas são carregadas juntamente com a água que alimenta os aquíferos (SPADOTTO *et al.*, 2004).

De acordo com Oliveira Júnior, Constantin e Inoue (2011), somente conhecendo e entendendo os processos que afetam o comportamento e o destino final dos herbicidas no ambiente, dentre eles: retenção, lixiviação, degradação, volatilização e escoamento superficial (runoff), pode-se obter maior eficiência de utilização dos produtos, com menor risco de contaminação ambiental.

3.2.5 Uso de agrotóxicos no Brasil

De acordo com Menten *et al.* (2010), em documento publicado pelo Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), no ano de 2009 foram comercializadas 725 mil toneladas de produtos formulados. As principais

classes são os herbicidas com 59% (429.693 toneladas), seguido por inseticidas e acaricidas com 21% (150.189 toneladas), fungicidas com 12% (89.889 toneladas) e outros com 8% (55.806 toneladas).

Considerando os ingredientes ativos, foram comercializadas 335.816 toneladas, das quais 61% (202.554 toneladas) foram herbicidas, 18% (61.254 toneladas) inseticidas e acaricidas, 11% (37.934 toneladas) fungicidas e 10% (34.074 toneladas) outras classes.

A Figura 3.1 apresenta a proporção do uso de defensivos agrícolas por tipo no Brasil, em 2009, considerando o volume utilizado igual a 725,577 toneladas.

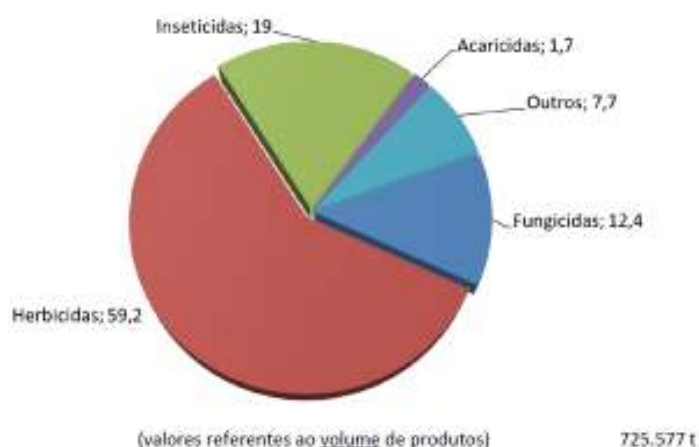


Figura 3.1 – Uso de defensivos agrícolas por tipo no Brasil, 2009
Fonte: Theisen (2011, *apud* Ferreira *et al.*, 2010)

Os valores apresentados no gráfico representado pela figura 3.1 são ligeiramente diferentes dos apresentados por Menten *et al.*, pois este autor arredondou o volume total para 725.000 toneladas.

3.2.6 Legislação sobre agrotóxicos presentes em águas destinadas ao consumo humano

Muitos países possuem normas referentes à presença de agrotóxicos em águas destinadas ao consumo humano como, por exemplo, Brasil, Canadá, Estados Unidos, Austrália e Nova Zelândia.

O Brasil é regido pela Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2011).

O Canadá é regido pela *Guidelines for Canadian Drinking-water Quality* que dispõe sobre as diretrizes para qualidade da água potável (HEALTH CANADA, 2008).

Os Estados Unidos possuem a norma *Drinking Water Standards and Health Advisories* que dispõe sobre os padrões de substâncias para água potável e para a saúde humana (USEPA, 2009).

A Austrália é regida pela *Australian Drinking Water Guidelines* que não é uma norma obrigatória, mas representa um quadro para identificação da qualidade da água aceitável através de consulta à comunidade (AUSTRALIA, 1996).

A Nova Zelândia é regida pela *Drinking-water Standards for New Zealand* que dispõe sobre diretrizes para qualidade da água potável com exceção da água engarrafada que segue outra legislação do país (NEW ZEALAND, 2005).

Além das normas elaboradas por diversos países, a OMS também define os padrões aceitáveis para a qualidade da água potável na *Guidelines for Drinking-water Quality* (OMS, 2011).

A Tabela 3.4 apresenta uma comparação entre os limites máximos permitidos para o herbicida 2,4-D, presente em águas destinadas ao consumo humano, definidos pelas normas dos países mencionados acima.

Tabela 3.4 – Comparação entre os limites máximos permitidos para o herbicida 2,4-D presente em água destinada ao consumo humano definidos por diferentes normas

2,4-D (µg/L)	LEGISLAÇÃO					
	Canadá ¹	EUA ²	Austrália ³	NZ ⁴	Brasil ⁵	OMS ⁶
	100	70	200	40	30	30

Nota: ¹Guidelines for Canadian Drinking-water Quality (2008), maximum acceptable concentrations (MAC). ²Drinking Water Standards and Health Advisories (2009), maximum contaminant level (MCL). ³Australian Drinking Water Guidelines (1996), health value. ⁴Drinking-water Standards for New Zealand (2005), maximum acceptable values (MAVs). ⁵Portaria MS nº 2.914/2011, padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde. ⁶Guidelines for Drinking-water Quality (2011), guideline value.

3.3 2,4-D

O 2,4-D foi o primeiro composto orgânico sintetizado pela indústria a ser utilizado como herbicida seletivo (OLIVEIRA JUNIOR; CONSTANTIN, 2001).

Segundo a OMS (2011), o 2,4-D é um herbicida sistêmico, usado para controle de plantas daninhas de folhas largas, incluindo plantas aquáticas, e é rapidamente biodegradado no ambiente.

A AWWA (1999) afirma que o 2,4-D sofre tanto degradação química quanto biológica no ambiente e que a meia-vida do herbicida na água é de cerca de uma semana, enquanto que no solo este herbicida persiste por aproximadamente seis semanas.

O 2,4-D é um membro dos herbicidas derivados do ácido fenoxiacético e possui um grupo polar carboxílico e uma molécula de fenil lipofílica. Seu grupo carboxílico pode interagir tanto com grupos presentes na superfície de matéria orgânica em solos e também com argila negativamente carregada através de pontes de íons metálicos, assim como ele pode ser particionado em matéria orgânica por meio de interações lipofílicas (AYAR; BILGIN; ATUN, 2008).

De acordo com a OMS (2009), o herbicida 2,4-D está enquadrado na classe II, ou seja, moderadamente perigoso ou tóxico, já que a sua LD₅₀ (via oral) é igual a 375 mg/kg (ver Tabela 3.1), e segundo a UNECE (2009a), o 2,4-D está enquadrado na categoria 4, ou seja, é nocivo se ingerido, se em contato com a pele ou se inalado, como pode ser observado nas Tabelas 3.2 e 3.3.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) – (ANVISA, 2010), a aplicação do 2,4-D se dá na pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo.

A Tabela 3.5 apresenta algumas características do herbicida 2,4-D, a Figura 3.2 mostra a sua fórmula estrutural e a Tabela 3.6 detalha o seu uso agrícola.

Tabela 3.5 – Características do herbicida 2,4-D

Ingrediente ativo ou nome comum	2,4-D
Sinonímia	2,4-D LV6; DMA; DMA 4; BH 2,4-D; U-46; U-5043
N° CAS ^(a)	94-75-7
Nome químico (IUPAC)	Ácido 2,4 diclorofenoxiacético
Fórmula molecular	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Grupo químico	Ácido ariloxialcanóico
Massa Molar	221,02 g.mol ⁻¹
Solubilidade em água	540 mg/L

Nota: (a) CAS: número único de registro do composto, da literatura científica, indexado, fornecido pela Sociedade Americana de Química.

Fonte: Anvisa (2010)

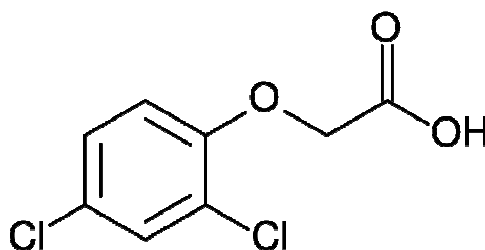


Figura 3.2 - Fórmula estrutural do herbicida 2,4-D
Fonte: ANVISA (2010)

Tabela 3.6 – Uso agrícola do 2,4-D para diferentes culturas

Culturas	Modalidade de emprego (aplicação)	LMR (mg/kg)	Intervalo de Segurança
Arroz	Pré/Pós-emergência	0,2	(1)
Aveia	Pré/Pós-emergência	0,2	(1)
Café	Pré/Pós-emergência	0,1	30 dias
Cana-de-açúcar	Pré/Pós-emergência	0,1	(3)
Centeio	Pré/Pós-emergência	0,2	(1)
Cevada	Pré/Pós-emergência	0,2	(1)
Milho	Pré/Pós-emergência	0,2	(2)
Pastagem	Pré/Pós-emergência	300,0	(5)
Soja	Pré/Pós-emergência	0,1	(4)
Sorgo	Pré/Pós-emergência	0,2	(1)

Fonte: ANVISA (2010)

Nota: LMR = Limite Máximo de Resíduo permitido: concentração máxima de resíduo de agrotóxico que pode estar presente em um determinado alimento sem trazer danos à saúde (mg de 2,4-D/ kg de cultura).

- (1) Intervalo de segurança não determinado por ser de uso até a fase de emborrachamento.
- (2) Intervalo de segurança não determinado por ser de uso desde a fase pré-emergência até o milho atingir a altura de 25 cm.
- (3) Intervalo de segurança não determinado por ser de uso em pré e pós-emergência até três meses após o plantio ou corte.
- (4) Uso permitido somente em pré-plantio.
- (5) Intervalo de segurança não determinado.

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície decorrente da aderência de moléculas de um componente presente em uma fase fluida (líquida ou gasosa) sobre a superfície de um sólido. O material sólido capaz de adsorver é chamado de adsorvente, enquanto o material da fase fluida capaz de ser adsorvido é chamado adsorvato (AWWA, 1999).

Segundo a AWWA (1999), a adsorção de moléculas pode ser representada pela reação 3.1:



Onde:

A = Adsorvato

B = Adsorvente

A.B = Composto adsorvido

Da mesma forma, mas usando outros termos, Crittenden *et al.* (2005) afirmam que a adsorção de moléculas é representada pela reação 3.2:



Onde:

S_v = sítios vagos na superfície do adsorvente (mmol/m^2)

A = adsorvato em solução (mmol)

S.A = adsorvato adsorvido na superfície dos sítios (mmol/m^2)

De acordo com a AWWA (1999), os adsorvatos são mantidos na superfície dos adsorventes por vários tipos de forças químicas, tais como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals. Se a reação for reversível, como é para muitos compostos adsorvidos em carvão ativado, as moléculas continuam a se acumular na superfície até que a taxa da reação direta (adsorção) seja igual à taxa da reação inversa (dessorção). Quando existe essa condição, o equilíbrio foi atingido e não ocorre mais acumulação adicional.

O adsorvato é concentrado na superfície do sólido adsorvente por meio de atração física (adsorção física) ou reação química (quimissorção) (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

A adsorção física é não-específica, rápida, reversível e exotérmica. O calor de adsorção liberado durante o processo varia de 4 a 40 kJ/mol. Nesse processo, o adsorvato encontra-se ligado à superfície do adsorvente por forças de van der Waals. A adsorção física é o mecanismo mais comum para remoção de adsorvatos no tratamento de água (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

A quimissorção ou adsorção química é um processo específico onde ocorre efetiva troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Geralmente é irreversível, pois o adsorvato é quimicamente ligado à superfície e se ocorrer dessorção, haverá mudança química no adsorvato. A quimissorção também é um processo exotérmico cujo calor de adsorção é tipicamente acima de 200 kJ/mol. (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

Os processos de separação de componentes de misturas por adsorção normalmente baseiam-se na adsorção física, em virtude da sua reversibilidade, o que facilita a recuperação dos componentes adsorvidos (OLIVEIRA, 2004)

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele pode acumular (AWWA, 1999). Três tipos de adsorventes comercialmente disponíveis merecem consideração no tratamento de água: zeólitas, poliméricos adsorventes sintéticos e carvão ativado; destes, o carvão ativado é o adsorvente mais comum, pois ele é muito menos dispendioso em relação às outras alternativas (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

O item 3.5 descreve a fabricação, o uso e as características físico-químicas do carvão ativado, adsorvente utilizado nesta pesquisa.

Além da característica do adsorvente e do adsorvato, a natureza da fase líquida, como pH e viscosidade, a temperatura e o tempo de contato podem afetar a adsorção de modo significativo (MUCCIACITO, 2006).

3.4.1 Isotermas e equações utilizadas para determinar o equilíbrio de adsorção

A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é função da pressão (quando gases) ou da concentração (quando líquidos) e da temperatura. Quando em um processo a capacidade de adsorção varia com a concentração à temperatura constante, é possível a obtenção de curvas denominadas isotermas (CLAUDINO, 2003).

As isotermas de adsorção são usadas para expor uma quantidade conhecida de adsorvato em um volume fixo de líquido a várias dosagens de adsorvente em temperatura constante (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

A Fig. 3.3 mostra as várias formas de isotermas de adsorção.

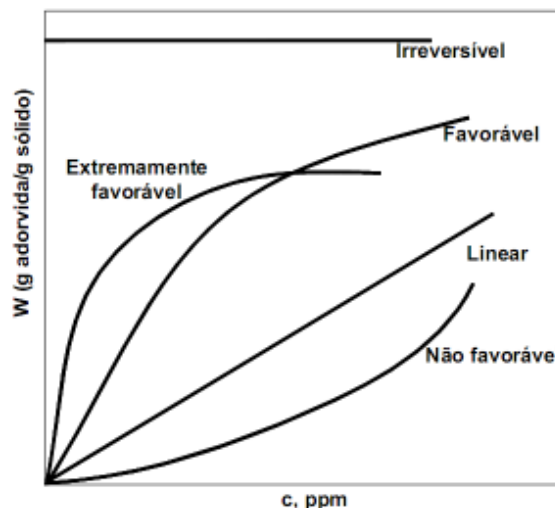


Figura 3.3 – Formas de isotermas de adsorção
Fonte: CUSSLER (1997)

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), apesar da importância de se conhecer algumas características físico-químicas do CA, a isoterma é o melhor indicador da potencialidade do uso de um certo tipo de CA para remoção de um composto específico em água.

O equilíbrio de adsorção é calculado pela Equação 3.1 (CRITTENDEN *et al.*, 2005):

$$q_e = \frac{V}{M} (C_0 - C_e) \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

q_e = concentração de equilíbrio da fase adsorvente (mg adsorvato/g adsorvente)

C_0 = Concentração inicial do adsorvato na fase aquosa (mg adsorvato/L solução);

C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase aquosa (mg adsorvato/ L solução);

V = Volume da fase aquosa adicionado no frasco (L);

M = Massa do adsorvente (g).

Em geral os dados de equilíbrio de adsorção de um adsorvente são determinados e apresentados pelas isotermas. Elas são de grande importância para o projeto de sistemas de adsorção uma vez que, em geral, os leitos de adsorção trabalham essencialmente à temperatura constante (SOARES, 2001).

Há dezenas de milhares de registros na literatura de isotermas para diversos tipos de adsorventes e adsorvatos. Contudo, a maioria dessas isotermas resulta na adsorção física. Elas podem ser convenientemente agrupadas em cinco classes, que representam a classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmet e Teller (BET) (GREGG; SING, 1982). Na Fig 3.4 é mostrado um esboço desses tipos de isotermas. Cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo de poro envolvido.

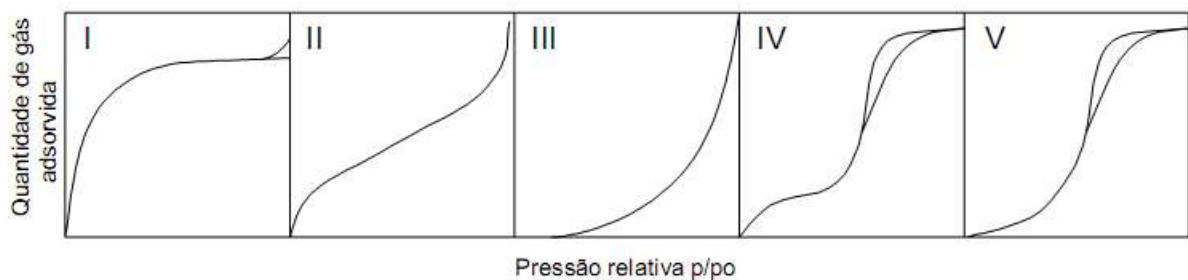


Figura 3.4 – Isotermas pela classificação BET

Fonte: Gregg e Sing (1982)

A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa (WEBB; ORR, 1997).

A Figura 3.5 representa o fenômeno de histerese durante o processo de adsorção.

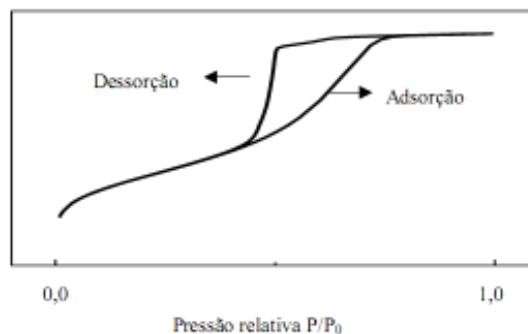


Figura 3.5 – Representação do fenômeno de histerese
Fonte: SOARES (2001)

A histerese está relacionada com diferenças entre os processos de adsorção e dessorção, que estão associadas ao fenômeno de condensação capilar nos mesoporos. A ocorrência de histerese é função do formato do poro e do menisco do líquido (GREGG; SING, 1982).

Segundo Crittenden *et al.* (2005), equações desenvolvidas por Langmuir; Freudlich; e Brunauer, Emmet and Teller (BET) são usadas para determinar a capacidade de equilíbrio dos adsorventes.

3.4.1.1 Isotermas de Langmuir

A isoterma de adsorção de Langmuir é usada para descrever o equilíbrio químico reversível entre a superfície e a solução (adsorção física) (LANGMUIR, 1918).

Para cobrir toda a faixa de concentrações até a saturação da fase sólida, o modelo mais simples utilizado para representar a adsorção física em monocamada é o modelo clássico de Langmuir, desenvolvido em 1915, que normalmente representa bem as isotermas do Tipo I (OLIVEIRA, 2004).

No modelo de Langmuir supõe-se que a reação tenha uma variação constante de energia livre (ΔG° ads) para todos os sítios. Além disso, assume-se que cada sítio é capaz de se ligar, no máximo, a uma molécula de adsorvato, ou seja, o modelo de Langmuir permite a acumulação de somente uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

Crittenden *et al.* afirmam, ainda, que a equação mais usada do modelo de Langmuir para se calcular a concentração de equilíbrio está apresentada na equação 3.2.

$$q_A = \frac{Q_M \cdot b_A \cdot C_A}{1 + b_A \cdot C_A} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde:

q_A = concentração de equilíbrio da fase adsorvente (mg adsorvato/g adsorvente)

Q_M = concentração máxima de adsorvato A quando a superfície dos sítios são saturadas (mg adsorvato/g adsorvente)

b_A = constante de adsorção de Langmuir do adsorvato A (L/mg)

C_A = concentração de equilíbrio do adsorvato A em solução – fase aquosa (mg/L)

A equação 3.3 mostra o rearranjo da equação 3.2 para uma forma linear (técnica que permite o ajuste de pontos experimentais a uma reta).

$$\frac{C_A}{q_A} = \frac{1}{b_A \cdot Q_M} + \frac{C_A}{Q_M} \quad \text{Equação 3.3}$$

Um gráfico de C_A/q_A versus C_A usando a equação 3.3 resulta em uma linha reta com inclinação de $1/Q_M$ e intercepto em $1/b_A \cdot Q_M$.

3.4.1.2 Isotermas de Freundlich

A isoterma de adsorção de Freundlich, originalmente proposta como uma equação empírica, é usada para descrever os dados de adsorventes heterogêneos como, por exemplo, o carvão ativado (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

Segundo os mesmos autores, a equação de Freundlich pode ser obtida através da equação de Langmuir para descrever a adsorção nos sítios de energia livre considerando as duas hipóteses seguintes: (1) a energia dos sítios de adsorção

segue uma distribuição de Boltzmann e a energia local média é ΔH_M° e (2) as mudanças na entropia dos sítios aumentam linearmente com o aumento da entalpia dos sítios - ΔH_{ad}° e a constante de proporcionalidade é r . Com base nestas hipóteses, o parâmetro da intensidade de adsorção ($1/n$) dependerá da temperatura, como mostra a equação 3.4:

$$\frac{1}{n} = \frac{\Delta H_M^\circ}{RT} - \frac{r \Delta H_{ad}^\circ}{R} \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

ΔH_M° = parâmetro da capacidade de adsorção de Freundlich (mg/g) (L/mg)^{1/n}

R = constante universal dos gases, 8,314 J/mol.K (1,987 cal/mol.K)

ΔH_{ad}° = parâmetro da intensidade de adsorção

T = temperatura absoluta (K)

r = constante de proporcionalidade

Os mesmos autores afirmam, ainda, que o modelo de Freundlich pode ser expresso pela equação 3.5.

$$q_A = K_A \cdot C_A^{1/n} \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde:

K_A = parâmetro da capacidade de adsorção de Freundlich (mg/g) (L/mg)^{1/n}

$1/n$ = parâmetro da intensidade de adsorção

“ q_A ” e “ C_A ” = têm o mesmo significado daqueles já definidos para a isoterma de Langmuir.

A Equação 3.6 mostra a forma linear da equação 3.5, em que $1/n < 1$ é muitas vezes mais adequado, particularmente para adsorção de líquidos.

$$\log(q_A) = \log(K_A) + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \log(C_A) \quad \text{Equação 3.6}$$

A constante n está relacionada com a força de ligação entre os agentes da adsorção, ou seja, entre o adsorvente e o adsorvato e a constante K_A relaciona-se

com a capacidade do adsorvente em adsorver o adsorvato (BRASIL; BRANDÃO, 2005).

O expoente n dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo que valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (MEZZARI, 2002),

Segundo IBAMA (1990, *apud* FALONE; VIEIRA, 2004), quanto maior o valor de K_A , maior a capacidade de adsorção da substância pelo carvão. Valores de K_A entre 0 e 24 classificam a adsorção como pequena, entre 25 e 49 como média, entre 50 a 149 como grande e maior que 150 como elevada.

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato (RUPP, 1996).

3.4.1.3 Isotermas de Brunauer, Emmet and Teller (BET)

De acordo com Brunauer (1938), em 1938, Brunauer, Emmett and Teller propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir e introduzindo algumas hipóteses simplificadoras, admitindo a possibilidade de que uma camada é capaz de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra. As hipóteses básicas deste modelo, as quais são alvo de críticas e correções de outros modelos, são:

- Homogeneidade da superfície do sólido. O modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície "gerado por impurezas e defeitos".
- Não consideração das forças horizontais entre uma molécula e suas moléculas vizinhas na mesma camada. Considera-se apenas as interações verticais entre adsorvente e molécula adsorvida.

- Todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente. O modelo não prevê um mecanismo de decaimento do potencial atrativo gerado na superfície.
- A entalpia (calor) de adsorção é igual à entalpia (calor) de condensação q_L .
- As condições de evaporação e condensação, a partir da segunda monocamada, são idênticas, isto é: $V_2 = V_3 = \dots = V_i$ e $a_2 = a_3 = \dots = a_i$

Segundo Guimarães (2006), admite-se que na pressão de saturação do gás forma-se um número ilimitado de camadas sobre a superfície. A equação BET está descrita pela equação 3.7:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 3.7}$$

Onde:

$\frac{P}{P_0}$ = pressão relativa

P = Pressão final

P_0 = Pressão inicial

V_a = volume adsorvido na pressão P ;

V_m = volume adsorvido na pressão infinita (quando toda superfície está coberta com uma monocamada);

C = constante relacionada com o calor de adsorção;

O gráfico de $\frac{P/P_0}{V_a (1 - P/P_0)}$ em função de P/P_0 é uma reta com inclinação $(C-1)/V_m C$ e a interseção com o eixo das ordenadas é $1/V_m C$.

Guimarães (2006) indica, ainda, que o volume da monocamada, V_m , é utilizado no cálculo da área superficial específica a partir da área ocupada por uma molécula do adsorvato. Ele é determinado pela equação 3.8.

$$S_{BET} = V_m \times N \times w \quad \text{Equação 3.8}$$

Onde:

S_{BET} = área superficial específica;

N = número de Avogadro;

w = área ocupada por uma molécula de adsorvato (para o nitrogênio – gás utilizado na determinação da S_{BET} , $w = 0,162 \text{ nm}^2$ por molécula).

3.5 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material carbonáceo, caracterizado por possuir área superficial interna elevada e porosidade altamente desenvolvida (COUTINHO; BARBIERI; PAVANI, 2000, *apud* KURODA *et al.*, 2005), de forma a possibilitar a adsorção de moléculas tanto em fase líquida como gasosa. (ALBUQUERQUE Jr *et al.*, 2003). Tal propriedade depende sobretudo da distribuição dos tamanhos de seus poros e também da geometria e tamanho da molécula do adsorvato (BANSAL *et al.*, 1988, *apud* ALBUQUERQUE Jr *et al.*, 2003).

Carvões ativados podem ser produzidos a partir de inúmeras matérias-primas que tenham um alto conteúdo carbonáceo, como madeira, coque de petróleo e casca de coco (SELOMULYA; MEEYOO; AMAL, 1999).

A capacidade de adsorção do carvão ativado é determinada por suas características físicas, tais como sua área superficial e estrutura porosa, bem como a estrutura química de sua superfície (SELOMULYA; MEEYOO; AMAL, 1999).

A estrutura porosa do carvão determina a sua capacidade de adsorção, enquanto sua estrutura química afeta a interação com adsorvatos polares e não polares. Seus sítios ativos irão determinar reações químicas entre sua superfície e outros heteroátomos (átomo que não é carbono nem hidrogênio e em uma cadeia está

inserido entre carbonos). Desse modo, o comportamento da adsorção de carvões ativados não pode ser determinado apenas pela sua área superficial e distribuição de tamanho de poros (SELOMULYA; MEEYOO; AMAL, 1999).

Devido à ampla variedade de tamanhos de poros, os carvões ativados podem acomodar grandes moléculas orgânicas, tais como matéria orgânica natural e compostos orgânicos sintéticos (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

No processo de tratamento de água, o carvão ativado pode ser utilizado para adsorver moléculas orgânicas específicas que causam gosto e odor, mutagenicidade e toxicidade, bem como a matéria orgânica natural que causa cor e que pode reagir com o cloro na etapa de desinfecção e formar sub-produtos (AWWA, 1999).

A utilização do carvão ativado expandiu-se grandemente nas últimas três décadas na Europa e na América do Norte, pois os processos de tratamento de água utilizados até aquele momento se mostravam ineficientes na remoção de substâncias orgânicas dissolvidas (CHORUS; BARTRAM, 1999, *apud* SILVA, 2005).

O carvão ativado está sendo aplicado nas indústrias alimentícias, de bebidas, farmacêuticas e diversos segmentos da indústria química, no tratamento de água e efluentes, na purificação de gases, etc (MUCCIACITO, 2006).

Os carvões ativados podem se apresentar de duas formas: em pó (pulverizado) ou granulado. O carvão ativado em pó (CAP) é adicionado diretamente na água e pode ser aplicado em diversos locais dentro do tratamento de água e geralmente é removido por sedimentação ou filtração. O carvão ativado granular (CAG) é usado após a filtração imediatamente antes da desinfecção e é operado em leito fixo. O CAG também é usado na camada superior dos filtros ou como um substituto para o meio filtrante granular convencional (CRITTENDEN *et al.*, 2005). Segundo a AWWA (1999), o CAG tem excelente capacidade de adsorção para muitas substâncias indesejáveis e podem ser removidos das colunas para reativação, quando necessário.

A Tabela 3.7 faz uma comparação entre os principais usos, as vantagens e as desvantagens do CAG e do CAP.

Tabela 3.7 – Principais usos, vantagens e desvantagens do CAG e do CAP

Parâmetros	CAG	CAP
Principais usos	<ul style="list-style-type: none"> controle dos compostos orgânicos tóxicos presentes nas águas subterrâneas. barreira contra picos ocasionais de produtos orgânicos tóxicos em águas superficiais e controle de compostos causadores de gosto e odor. controle de subprodutos precursores da desinfecção ou de carbono orgânico dissolvido (COD). 	<ul style="list-style-type: none"> controle sazonal de compostos causadores de gosto e odor, de pesticidas e de herbicidas presentes em baixas concentrações (<10 µg/L).
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> Facilmente regenerado. Menor taxa de uso de carvão por unidade de volume de água tratada em relação ao PAC. 	<ul style="list-style-type: none"> facilmente adicionados à etapa de coagulação para o controle ocasional de produtos orgânicos.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> Necessidade de tubulação para distribuir o fluxo e substituir carvão saturado. compostos anteriormente adsorvidos podem desorver e em alguns casos aparecer no efluente em concentrações superiores às presentes no afluente. 	<ul style="list-style-type: none"> difícil de se regenerar e impraticável para se recuperar de lodos provenientes da etapa de coagulação. taxa de utilização muito maior de carvão por unidade de volume de água tratada em relação a CAG.

Fonte: CRITTENDEN *et al.* (2005)

3.5.1 Produção de carvão ativado

A produção de carvão ativado, em geral, envolve duas etapas: a carbonização do material de partida (precursor) e a ativação do produto carbonizado (JANKOWSKA *et al.*, 1991, *apud* ALBUQUERQUE Jr *et al.*, 2003).

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte à temperatura normalmente superior a 500°C. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os parâmetros importantes que irão determinar a

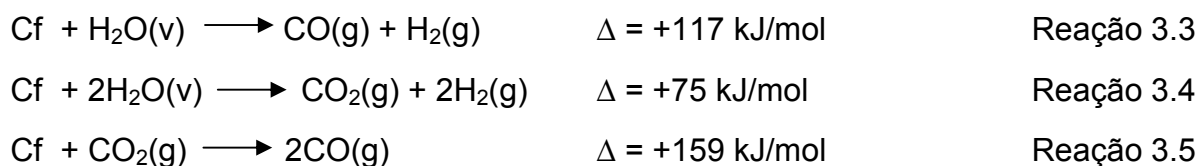
qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria prima (CLAUDINO, 2003).

A ativação consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento significativo da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação, o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc.) de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica (SOARES, 2001).

Há dois tipos de processos de ativação utilizados: ativação química ou ativação física (SOARES, 2001).

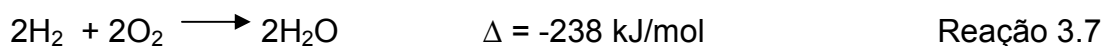
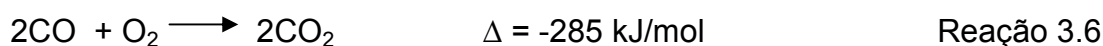
Ativação química: consiste na ação desidratante de certas substâncias, tais como: ácido fosfórico ou cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado e posterior carbonização na faixa de temperatura de 400 a 800 °C. A seguir procede-se a remoção dos reagentes químicos, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do cloreto de zinco e neutralização no caso do ácido fosfórico) que expõe a estrutura porosa do carvão ativado (SOARES, 2001).

Ativação física: consiste na reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente $H_2O_{(v)}$ e $CO_{2(g)}$ ou misturas de ambos) com o carvão. Experimentos com grafite mostram que a velocidade de reação do vapor de água é oito vezes maior que a do CO_2 . Ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C. Há diversas reações exotérmicas que se processam simultaneamente na ativação física que estão representadas pelas reações 3.3, 3.4 e 3.5 (SOARES, 2001):



Onde: Cf é a concentração dos sítios ativos do carbono.

Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes e o sistema deve ser aquecido além da temperatura de reação desejada. Abaixo de 800°C a velocidade de reação é drasticamente reduzida e o processo de ativação cessa para fins práticos. A energia de reação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta dependendo do tipo de forno empregado. Além dessa energia, deve ser considerado também o calor produzido pela combustão do próprio gás de reação durante a ativação, reações 3.6 e 3.7 (SOARES, 2001):



O grau de carbonização e ativação são caracterizados pelo padrão “burn-off” (BO) que é dado pela equação 3.9, onde m_i e m_f são as massas inicial e final respectivamente. Os “burn-off” dos carvões ativados estão em geral associados à área superficial específica do material e valores típicos estão entre 40 e 80% e áreas superficiais típicas estão entre 500 e 1500 m²/g (SOARES, 2001).

$$BO = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad \text{Equação 3.9}$$

Diferentes métodos de ativação com a mesma matéria-prima podem resultar em carvões com características totalmente distintas (SELOMULYA; MEEYOO; AMAL, 1999).

Por outro lado, a estrutura e propriedade do produto final podem sofrer influência das condições de processamento do carvão ativado, mas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor (WILDMAN, J.; DERBYSHIRE, F., 1991 *apud* SOARES, 2001). A produtividade e facilidade de ativação também dependem fortemente do material precursor.

De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção gasosa; enquanto a ativação química gera carvões com poros grandes mais apropriados a aplicações de adsorção de fase líquida. A figura 3.6 mostra o

volume específico *versus* a distribuição de tamanho dos poros, na região dos microporos, de carvões ativados física e quimicamente.

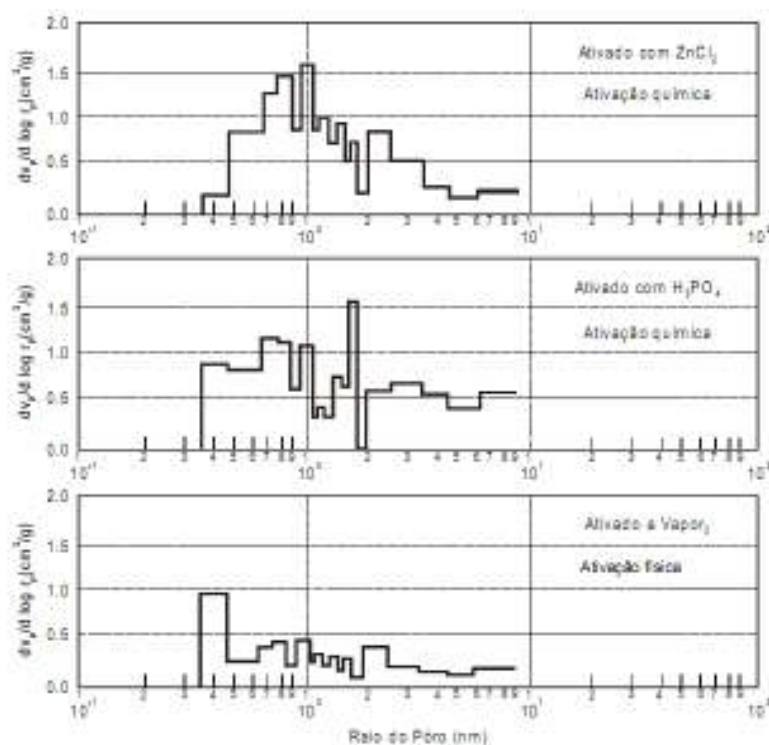


Figura 3.6 - Distribuição diferencial de tamanhos de poros em diferentes tipos de carvão ativado

Fonte: SOARES, 2001

3.5.2 Características físico-químicas do carvão ativado

As propriedades físicas do carvão ativado incluem a área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade do carvão, número de iodo, número de melado, índice de azul de metileno, resistência à abrasão, teor de umidade, dureza, teor de cinzas, tamanho do grão, entre outras (SILVA, 2005).

3.5.2.1 Área superficial específica

A área superficial específica é definida como a razão entre a área da superfície da partícula e a sua massa (m^2/g). A cinética de todos os processos de interação entre o adsorvente e o adsorvato depende diretamente da área superficial específica. Ela pode ser determinada pela isoterma de BET.

3.5.2.2 Distribuição e volume de poros

Donati *et al.* (1994) afirmam que a distribuição e o volume de poros são as propriedades mais importantes para avaliar a capacidade de adsorção do CA, pois a máxima adsorção é proporcional ao tamanho da área superficial dentro dos poros que estão acessíveis para ocorrer a adsorção. Segundo Rouquerol *et al.* (1994), a IUPAC, baseada nas propriedades de adsorção, estabelece uma classificação porosa assim resumida:

Quanto à forma: utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos que se comunicam com a superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado. Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte (ROUQUEROL *et al.*, 1994). A Fig. 3.7 apresenta as várias formas de poros.

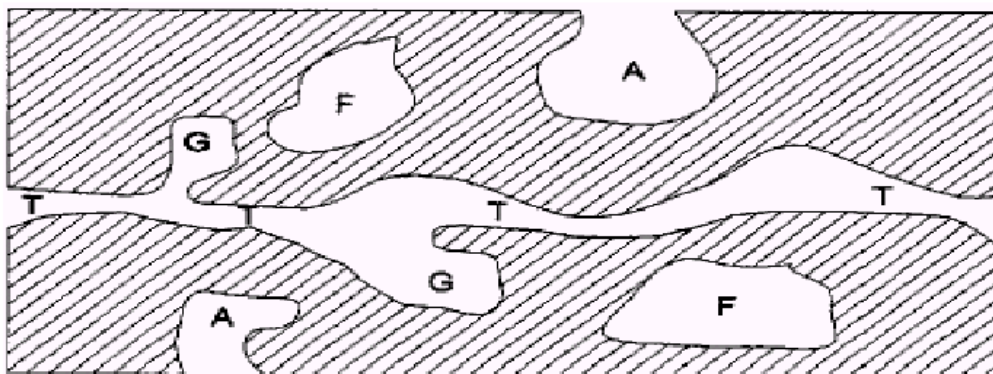


Figura 3.7 - Representação da classificação dos diferentes tipos de poros quanto à forma.

(T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) Poro fechado e (G) Poro tipo gaiola

Fonte: Gregg e Sing (1982).

Quanto à dimensão: Segundo Rouquerol *et al.* (1994), a IUPAC classifica o tamanho dos poros de acordo com seus diâmetros médios em: microporos, mesoporos e macroporos. A Tabela 3.8 apresenta os tamanhos determinados para cada tipo de poro e a característica de cada um.

Tabela 3.8 - Classificação dos poros, quanto à dimensão, segundo a IUPAC e características

Poros	Diâmetros		Características
	(nm)	(Å)	
Microporos	< 2	< 20	Contribuem para a maior parte da área superficial, que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas.
Mesoporos	2 – 50	20 – 500	São importantes para a adsorção de moléculas maiores a moderadas e, também, proporcionando a maior parte da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporos	> 50	> 500	São considerados sem importância para a adsorção da maioria das moléculas, possuindo a função de servir como via de transporte para as moléculas atingirem os outros tipos de poros.

Fonte: Gregg e Sing (1982).

A IUPAC (1972) ainda subdivide os microporos em microporos primários e microporos secundários, como mostra a Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Subdivisão dos microporos

Poros	Divisão	Diâmetro
Microporos	Microporos primários	< 8 (Å)
	Microporos secundários	8 – 20 (Å)

Fonte: IUPAC (1972).

Segundo Masschelein (1992), a forma dos poros do carvão é uma característica muito relevante no processo de adsorção. Se os poros tiverem uma característica cônica como, por exemplo, nos carvões mineirais, estes serão mais eficientes na adsorção simultânea de partículas grandes e pequenas. Por outro lado, se eles tiverem uma estrutura de forma cilíndrica, como nos carvões ativados de casca de coco, serão muitas vezes ineficientes, pois pode ocorrer a obstrução na entrada por uma molécula grande ou uma partícula coloidal. A Figura 3.8 mostra o esquema da estrutura dos poros cônicos e cilíndricos.

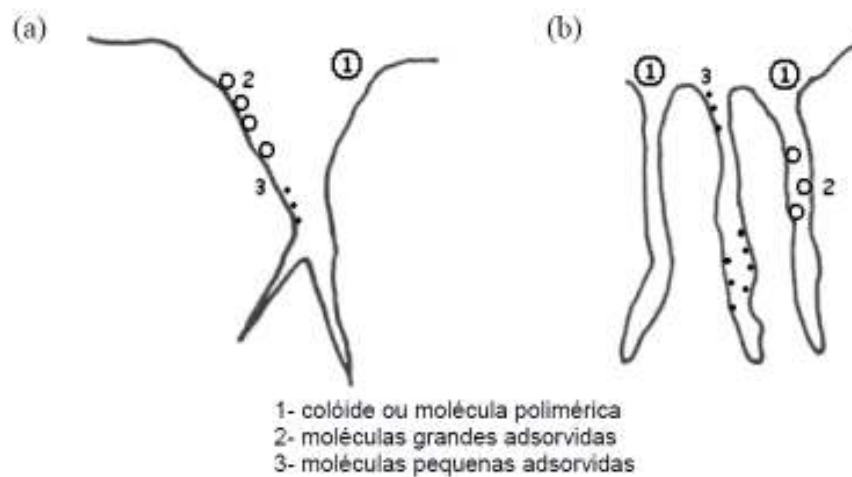


Figura 3.8 - Esquema da estrutura dos poros: (a) estrutura cônica e (b) estrutura cilíndrica
Fonte: Adaptada de Masschelein (1992)

3.5.2.3 Densidade aparente

A densidade aparente é representada pela massa de carvão ativado por unidade de volume realmente ocupado pela amostra. No seu cálculo não é levado em conta o volume total de poros do carvão ativado (ABNT NBR 12076: 1991).

3.5.2.4 pH do carvão ativado

A natureza ácida ou básica de um CA depende de sua preparação e de grupos químicos ligados na sua superfície, bem como o tipo do tratamento que foi submetido (JAGUARIBE *et al.*, 2005).

O pH é um parâmetro importante, pois pode alterar o processo de adsorção, uma vez que determina as interações eletrostáticas. Dessa forma, o pH da solução determina a carga superficial do CA e a dissociação do eletrólito (PIZA, 2008).

3.5.2.5 Número de iodo

O número de iodo é um indicador relativo da porosidade em um carvão ativado. Ele não proporciona necessariamente uma medida da capacidade do carvão em adsorver outras espécies.

O número de iodo é definido pela norma ABNT NBR 12073:1991 como sendo a quantidade de iodo adsorvido em mg por g de carvão quando a concentração de iodo total no equilíbrio é de 0,02 mol/L.

Segundo a ABNT NBR 11834:1991, o limite mínimo do número de iodo para CAPs utilizados em ETAs é de 600 mg/g e de acordo com a AWWA ([19--], *apud* Silva, 2005) o padrão para a medida do número de iodo, para uma boa capacidade adsortiva do CA, não deve ser menor que 500 mg/g de carvão.

Industrialmente e em vários setores de produção, o número de iodo é utilizado como indicador padrão da capacidade de adsorção para diferentes espécies químicas (MEDEIROS, 2001).

3.5.2.6 Teor de umidade

O teor de umidade do carvão ativado é freqüentemente requerido para definir e expressar suas propriedades com relação ao peso líquido do carbono (ASTM D 2867/04). O total de água presente em amostras de carvão ativado é resultante da combinação entre umidade superficial e a inerente ao produto. A incorporação de água ocorre durante as etapas de fabricação, transporte e armazenamento. Já o excedente de água, é resultado das propriedades naturais do produto (PIZA, 2008).

3.5.2.7 Teor de material volátil

A matéria volátil presente no carvão ativado é proveniente das combinações de carbono com outros átomos que possibilitam a formação de gases. Em combinação com outras informações, a matéria volátil do carvão ativado pode ser útil para avaliar seu desempenho em testes de adsorção. Dentre as variáveis do processo afetadas diretamente pelo teor de material volátil, está a área superficial específica e a distribuição de porosidade. Um alto teor de materiais voláteis geralmente significa valores baixos de área superficial específica (GONTIJO, 1996).

3.5.2.8 Teor de cinzas

As cinzas são impurezas minerais acrescidas à massa do carvão e sua procedência deve-se a combinação entre materiais orgânicos e inorgânicos. Logo, o teor de

cinzas é dependente do tipo de matéria prima e do processo de fabricação (PIZA, 2008).

O conteúdo de cinzas é muito importante, principalmente na adsorção de soluções, pois dependendo do solvente usado, parte das cinzas podem ser extraídas contaminando e mudando o pH da solução (SMÍSEK, 1967).

Segundo Jaguaribe *et al.* (2005), o teor de cinzas é um indicador da qualidade do CA e em geral a porcentagem do teor de cinzas de carvão ativado comercial é de até 15%.

Os principais minerais encontrados nas cinzas são: cálcio, magnésio, fósforo e silício (BARCELLOS, 2007).

3.5.2.9 Análise espectrofotométrica no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é frequentemente utilizada na identificação de grupos funcionais do carvão ativado.

3.5.2.10 Difração de raios-X

De acordo com CULLITY (1978), a difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais em escala nanométrica, cristalinos e amorfos, encontrando assim uma vasta aplicação em vários campos do conhecimento como a física da matéria condensada, a química e a ciência de materiais, dentre outros.

Os principais resultados da difração de raios-X podem ser compreendidos através da lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Equação 3.10}$$

Onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n é a ordem de difração, d a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e o θ ângulo de incidência dos raios-X .

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

As análises foram realizadas em quatro laboratórios da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), sendo eles: Laboratório de Saneamento (LABSAN), Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção (LEMAC), Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) e Laboratório de espectroscopia. Os dois primeiros estão localizados no Centro Tecnológico e os dois últimos no Centro de Ciências Exatas da UFES.

Na pesquisa utilizou-se carvões ativados vegetais, produzidos a partir da ativação física, fornecidos por dois fabricantes brasileiros. Uma das empresas forneceu o CAG e o CAP derivados da casca de coco e a outra empresa forneceu o CAP derivado do pinus. O CAG foi utilizado na sua granulometria original (08x30 mesh) e na granulometria menor que 325 mesh. Para atingir esta granulometria, o CAG foi moído em um moinho de bolas de alta energia, fabricado em aço, e bolas de cerâmica, por aproximadamente 4 horas, e, em seguida, peneirado a seco em peneira com a granulometria requerida, nas dependências do LEMAC. Dessa forma, foram utilizados quatro tipos de CA, denominados: CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4. A Figura 4.1 mostra a origem, a matéria-prima e a denominação de cada CA utilizado na pesquisa.

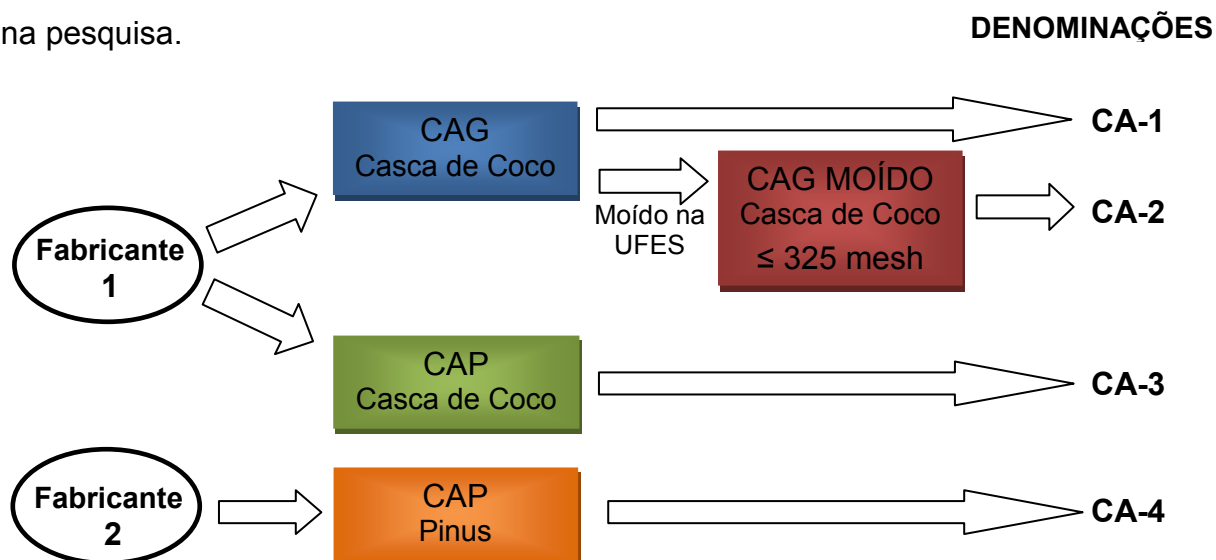


Figura 4.1 – Origem, matéria-prima e denominação dos carvões ativados

É importante ressaltar que algumas metodologias adotadas para as determinações das características físico-químicas dos carvões ativados como, por exemplo: densidade aparente e número de iodo, assim como a metodologia utilizada nos ensaios de adsorção, exigiam que os carvões ativados possuísem granulometria menor que 325 mesh em determinada porcentagem da amostra, porém, um dos objetivos específicos desta pesquisa foi verificar o comportamento dos carvões ativados com suas granulometrias de fabricação, sendo assim, não houve necessidade de realizar a determinação da granulometria dos carvões e posteriormente reduzi-la para que fosse menor que 325 mesh, com exceção da análise do número de iodo (ver item 4.4.4).

A Tabela 4.1 apresenta as granulometrias dos carvões ativados de acordo com os boletins técnicos fornecidos pelos fabricantes.

Tabela 4.1 – Granulometria dos carvões ativados de acordo com os respectivos fabricantes

	CA-1	CA-2	CA-3	CA-4
Granulometria	08x30 mesh	≈ 100% < 325 mesh	Min. 90% < 325 mesh	90 a 99% < 325 mesh
Fabricante	Fabricante 1	Fabricante 1 (carvão moído na UFES)	Fabricante 1	Fabricante 2

Nota: CA-1 – Carvão Ativado Granular (Fabricante 1); CA-2 – Carvão Ativado Granular moído (Fabricante 1 – moído na UFES); CA-3 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 1); CA-4 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 2).

A Tabela 4.2 mostra o tipo, a matéria-prima, o fabricante e o modelo dos carvões ativados utilizados na pesquisa para que outros autores tenham critério para comparação.

Tabela 4.2 - Tipos, matérias-primas, fabricantes e modelos dos carvões ativados

Tipo	Matéria-prima	Empresa	“Modelo”
Granular	Casca de coco	Bahia Carbon	350 - Granular
Pó	Casca de coco	Bahia Carbon	125-C
Pó	Casca de coco	Bahia Carbon – moído na UFES	**
Pó	Pinus	Activbras-Guaramex	PWI-185

Nota: 350 - Granular moído na UFES para valores \leq a 325 mesh.

4.2 CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE DA ÁGUA FILTRADA

Com o objetivo de caracterizar a AF utilizada na pesquisa, foram realizadas análises de cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade e absorvância λ_{254} logo após a coleta no LABSAN.

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros analisados, assim como suas unidades, os métodos, as referências e os equipamentos utilizados.

Tabela 4.3 – Parâmetros, unidades, métodos, referências e equipamentos utilizados para a caracterização físico-química da água filtrada

CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE DA ÁGUA				
Parâmetro	Unidade	Método	Referência	Equipamento
Cor aparente	uH	Espectrofotométrico	APHA (2005)	Espectrofotômetro UV/Vis Marte 580 UVP
Turbidez	uT	Nefelométrico	APHA (2005)	Turbidímetro HACH Company 2100 P
pH	Adimensional	Potenciométrico	APHA (2005)	Potenciômetro Quaxtron 8010
Alcalinidade	(mg.L ⁻¹ de CaCO ₃)	Titulométrico	APHA (2005)	Vidrarias, Potenciômetro Quaxtron 8010
Absorvância λ_{254}	u.a	Espectrofotométrico	APHA (2005)	Espectrofotômetro UV/Vis Marte 580 UVP

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados com os carvões ativados CA-1, CA-3 e CA-4, nas granulometrias de fabricação, e com o CA-2, resultado da redução da granulometria do CA-1 para tamanhos menores que 325 mesh; e com o herbicida 2,4-D (grau analítico) da marca Sigma Aldrich com 98% de pureza.

Os ensaios foram desenvolvidos no LABSAN e seguiram a norma 3860-98 (2003) da ASTM com pequena adaptação. Esta norma determina que a granulometria do carvão ativado deve ser reduzida para tamanhos menores ou iguais a 325 mesh em pelo menos 95% da amostra, para garantir que as mesmas condições de teste sejam utilizadas; porém um dos objetivos específicos da pesquisa foi verificar, nos

ensaios de adsorção, a eficiência dos carvões ativados com suas granulometrias de fabricação assim como são utilizados e, também, verificar se a redução da granulometria interfere na eficiência de remoção do 2,4-D pelo carvão ativado.

Foram determinados o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) do espectrofotômetro UV/Visível (Ultrospec 1000/ Amersham Pharmacia Biotech) utilizado nos ensaios de adsorção antes que eles fossem iniciados como está descrito no item 4.3.3.

Os procedimentos realizados para a elaboração das isotermas de adsorção estão descritos detalhadamente entre os itens 4.3.1 e 4.3.6.

4.3.1 Preparo das soluções aquosas de 2,4-D

Foram preparadas duas soluções de 2,4-D com concentrações distintas. A primeira solução de concentração igual a 200 mg/L foi preparada para elaborar a curva de calibração com ADD, cujo procedimento está descrito no item 4.3.2, e a segunda solução de concentração igual a 100 mg/L, tanto em ADD, quanto em AF, foi preparada para a realização dos ensaios de adsorção.

A razão de se utilizar concentrações altas de 2,4-D nos ensaios de adsorção deve-se ao limite de quantificação do espectrofotômetro.

Não foi preparada solução de 200 mg/L de 2,4-D em AF para elaboração da curva de calibração para esta qualidade de água, tendo em vista que a AF muda suas características muito rapidamente e, também, porque foi observado que a solução com AF na mesma concentração da solução de 2,4-D com ADD obteve a mesma absorbância que esta quando mantidas as mesmas condições de ensaio, dentre elas: mesmo espectrofotômetro e mesmo comprimento de onda, sendo o branco da solução de ADD e da AF uma pequena alíquota das próprias amostras de água utilizadas no preparo dessas soluções. Portanto, foi utilizada a curva de calibração elaborada para ADD para ler as concentrações iniciais e finais das isotermas com ADD e AF.

Uma quantidade mínima de tampão fosfato pH 6,86, preparado segundo a APHA (2005), foi adicionada nas soluções de 200 e 100 mg/L de 2,4-D. O volume adicionado foi exatamente o necessário para que as soluções alcançassem o pH

6,86. Para tanto, foram adicionadas pequenas quantidades de tampão fosfato às soluções e foram medidos os pHs até que eles atingissem o valor desejado, ou seja, 6,86.

4.3.2 Curva de calibração da água destilada e deionizada

As concentrações utilizadas para a elaboração da curva de calibração foram: 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 50,0; 65,0 85,0; 100,0; 115,0; 150,0 e 200,0 mg/L de 2,4-D. Estas concentrações foram obtidas a partir da diluição da solução de concentração igual a 200 mg/L de 2,4-D preparada em ADD. Em seguida, as soluções com diferentes concentrações foram inseridas em cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico e lidas em espectrofotômetro no comprimento de onda de 284 nm. O comprimento de onda foi o mesmo utilizado por KIM, KIM e CHO (2005).

Foi usada ADD para o branco, já que a quantidade de tampão fosfato utilizado na solução de 200 mg/L foi muito pequena. Os valores de absorbância correspondentes às diferentes concentrações foram anotados e, em seguida, a curva de calibração (concentração *versus* absorbância) foi elaborada no programa estatístico Microsoft Excel, versão 2010.

4.3.3 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Os limites de detecção e de quantificação foram determinados, respectivamente, pelas equações 4.1 e 4.2 (ANVISA, 2003).

$$LD = \frac{DP\alpha \times 3}{IC} \quad \text{Equação 4.1}$$

$$LQ = \frac{DP\alpha \times 10}{IC} \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde: DP α = desvio padrão do intercepto com o eixo Y de, no mínimo, 3 curvas de calibração construídas contendo concentrações do analito próximas ao suposto limite de quantificação.

IC = inclinação da curva de calibração

4.3.4 Determinação do tempo de equilíbrio

Segundo a norma 3860-98 (2003) da ASTM 2h é o tempo de contato normalmente suficiente para atingir o tempo de equilíbrio, porém um estudo do tempo de equilíbrio deve ser realizado para verificar se o equilíbrio foi atingido. Por outro lado, Crittenden *et al.* (2005), afirmam que 7 dias (168h) é o tempo suficiente para que a mistura (adsorvente + adsorvato) entre em equilíbrio. Logo, adotou-se este tempo para as análises de adsorção dos carvões ativados adicionados à solução de 2,4-D em ADD. Já nas análises com solução de 2,4-D em AF, foi necessário calcular o tempo de equilíbrio, tendo em vista que as características dessa água mudam mais rapidamente.

O tempo de equilíbrio da AF foi calculado colocando-se a mesma massa de carvão, em sete frascos âmbar de 250 mL, em contato com 100 mL de uma solução de 2,4-D, preparada com AF, com concentração igual a 100 mg/L durante 54 horas de agitação e um frasco foi usado como controle e que, por isso, não recebeu carvão. Os frascos foram lacrados e colocados em um shaker da marca Nova Técnica e modelo NT 232, a 150 rpm, em temperatura constante de $25,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ e abrigados da luz. Os fracos foram retirados da agitação após 6, 12, 24, 30, 36, 48 e 54 horas. Logo após serem retiradas, as misturas (solução de 2,4-D + carvão) foram filtradas em bomba à vácuo e membranas com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ e analisadas no espectrofotômetro UV/Visível da marca Marte e modelo Spectro 580 UVP Spectrophotometer, assim como está descrito no item 4.3.4.

4.3.5 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção teve como adsorvato o herbicida 2,4-D e como adsorventes os carvões ativados CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 nos ensaios em ADD e CA-1, CA-3 e CA-4 em AF. Não foram realizados ensaios de isotermas do CA-2 em AF, pois um dos objetivos da pesquisa foi apenas verificar se a redução da granulometria aumentava ou diminuía a eficiência do CA-2.

A metodologia do ensaio de isoterma de adsorção ocorreu da seguinte forma: após o preparo da solução de 2,4-D em ADD ou em AF com concentração igual a 100 mg/L e pH igual a 6,86, foi medida a absorbância da solução em espectrofotômetro no comprimento de onda igual a 284 nm para verificar a concentração inicial da

amostra. Foi utilizada uma pequena alíquota da própria amostra de água que foi preparada a solução de 2,4-D, ADD ou AF, para medir o branco e cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico.

A concentração de ambas as soluções foi verificada a partir da curva de calibração elaborada para ADD. Em seguida, foram colocados 100 mL da solução de 2,4-D em ADD ou em AF em frascos âmbar com capacidade de 250 mL, e posteriormente foram adicionadas diferentes massas do mesmo carvão ativado em cada frasco, sendo que um deles foi utilizado como controle para verificar se haveria degradação do 2,4-D durante o período de agitação e, por isso, não recebeu carvão ativado. A Tabela 4.4 mostra as massas dos quatro carvões adicionadas aos frascos.

Tabela 4.4 – Massas de carvão ativado adicionadas aos frascos para ensaio de adsorção

Carvão Ativado	Massas (g) adicionadas em água destilada e deionizada
CA-1	0,050; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250; 0,300; 0,350
CA-2	0,050; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250; 0,300; 0,350; 0,400
CA-3	0,030; 0,060; 0,090; 0,120; 0,150; 0,180; 0,210
CA-4	0,030; 0,060; 0,075; 0,090; 0,120; 0,140; 0,170
Carvão Ativado	Massas (g) adicionadas em água filtrada
CA-1	0,050; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250; 0,300; 0,350; 0,400
CA-3	0,030; 0,060; 0,075; 0,090; 0,120; 0,150; 0,180; 0,220
CA-4	0,030; 0,060; 0,090; 0,120; 0,150; 0,180; 0,210

Nota1: CA-1 – Carvão Ativado Granular (Fabricante 1); CA-2 – Carvão Ativado Granular moído (Fabricante 1 – moído na UFES); CA-3 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 1); CA-4 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 2). Nota2: Não foi realizada isoterma em água filtrada para o CA-2.

Após receberem as diferentes massas de carvão ativado, os frascos foram lacrados e colocados em um shaker, a 150 rpm, em temperatura constante de $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e abrigados da luz por um período de 7 dias para a solução de 2,4-D em ADD e 2 dias para AF de acordo com o tempo de equilíbrio determinado no item 4.3.4. A Figura 4.2 mostra o shaker utilizado nos experimentos.



Figura 4.2 - Shaker utilizado nos ensaios de adsorção

Depois do período de agitação, as amostras foram filtradas em filtro de membrana com porosidade de $0,45\ \mu\text{m}$ e, para isso, utilizou-se bomba a vácuo. As amostras com concentrações residuais de 2,4-D foram analisadas logo após a filtração no espectrofotômetro UV/Visível (Ultrospec 1000/ Amersham Pharmacia Biotech) utilizando as mesmas condições já descritas para medir a absorvância da solução de concentração igual a $100\ \text{mg/L}$ de 2,4-D. A partir dos valores obtidos de concentração inicial e concentrações finais (residuais) foram determinadas a massa adsorvida e a porcentagem de remoção do herbicida e foram construídos os gráficos das isotermas de adsorção nos modelos de Freundlich e de Langmuir.

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CARVÃO ATIVADO

Para a caracterização dos carvões ativados foram determinados: área superficial específica, distribuição e volume dos poros, densidade aparente, pH, número de iodo, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, análise espectrofotométrica no infravermelho e difração de raios X.

A caracterização físico-química dos carvões foi realizada com o objetivo de correlacionar algumas dessas características com a capacidade máxima de adsorção do 2,4-D por cada um deles.

4.4.1 Área superficial específica e distribuição e volume de poros

A determinação da área superficial específica (ASE) e a distribuição e volume de poros foi realizada no LMC, do Departamento de Física, localizado no prédio de laboratórios de física e química do Centro de Ciências Exatas da UFES.

As amostras de carvão ativado foram introduzidas no aparelho *Autosorb-1* da *Quantachrome*, que utiliza a técnica de adsorção de nitrogênio em vapor a 77 K e, conseqüentemente, permite a construção de isotermas de adsorção e dessorção de vapor, das quais podem se extrair informações como a área superficial específica e a distribuição e o volume de poros.

A área superficial específica foi determinada a partir da utilização do modelo BET, desenvolvido para multicamadas, e a distribuição e volume de poros foi calculada em termos do volume de gás adsorvido (g/cm^3) pelo método *Non-local density function theory* (NLDFT). Todas as análises foram efetuadas a partir da utilização do software do próprio equipamento *Autosorb-1*.

4.4.2 Densidade aparente

A determinação da densidade aparente foi realizada em triplicata no LABSAN e seguiu a ABNT NBR 12076:1991.

A determinação da densidade aparente foi feita da seguinte forma: secou-se, inicialmente, em estufa, na temperatura de $130 \pm 5^\circ\text{C}$, uma massa de carvão ativado suficiente para encher uma proveta de 100mL (durante o período 3h) e uma proveta de 100mL (durante 30 minutos). Após o resfriamento do carvão ativado e da proveta em dessecador até a temperatura ambiente, a massa da proveta foi medida com uma precisão de $\pm 0,0001\text{g}$ e anotado o valor. Preencheu-se, então, a proveta com carvão ativado seco até a marca de 100mL (100 cm^3) e pesou-a. O valor medido foi subtraído pela massa da proveta para se achar a massa do carvão. O fundo da proveta foi batido numa superfície de madeira ou borracha até o ponto em que não acontecesse mais a compactação do volume do carvão ativado. Anotou-se o volume correspondente ao nível ocupado pelo carvão (mL) após a compactação e procedeu-se o cálculo de densidade aparente por meio da equação 4.3:

$$\rho_a = \frac{M_2 - M_1}{V}$$

Equação 4.3

Onde:

ρ_a = densidade aparente (g/mL ou g/cm³);

M_1 = massa da proveta (g);

M_2 = massa de carvão ativado somada a massa da proveta (g);

V = volume determinado após a compactação do carvão (mL ou cm³).

4.4.3 pH do carvão ativado

A determinação do pH foi realizada em triplicata no LABSAN e seguiu a norma ASTM D 3838-80 (1999).

O procedimento foi realizado da seguinte maneira: 10 g de carvão ativado foram colocados em contato com 100 mL de ADD. Esta suspensão foi aquecida a aproximadamente 90 °C e agitada por 15 min ± 10 s. Em seguida, filtrou-se imediatamente a solução em papel filtro e deixou-a esfriar até a temperatura de 50 ± 5 °C e mediu-se o pH. O pHmetro de marca Qualxtron e modelo 8010 foi inicialmente calibrado com soluções tampão fosfato de pH = 4 e pH = 7.

4.4.4 Número de iodo

A determinação do número de iodo foi realizada em triplicata no LABSAN e seguiu a norma ABNT NBR 12073:1991. O método descrito por esta norma baseia-se na obtenção da quantidade em miligramas de iodo adsorvido por 1,0 g de carvão ativado pulverizado, quando a concentração do filtrado residual é 0,02 N.

Nesta análise, houve necessidade de moer o carvão para obter grãos menores ou iguais a 325 mesh de acordo com o procedimento estabelecido pela norma ABNT MB 3410:1991, pois ao tentar realizar a análise com o carvão granular (CA-1) na sua granulometria original, já que esse é um dos objetivos da pesquisa, não foi possível encontrar um valor compatível com o provável número de iodo desse carvão.

Logo, a metodologia foi realizada da seguinte maneira: primeiramente moeu-se cerca de 10 g do CA-1 até que 95% passasse pela peneira ABNT n° 325 e pesou-se

10 g do CA-2, CA-3 e CA-4 na granulometria original (pó). Imediatamente procedeu-se a secagem em estufa à $130 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 3 horas e, em seguida, os carvões foram resfriados em dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Após o resfriamento, foram pesados 1,58 g do CA-1, 1,90 g do CA-2, 1,40 g do CA-3 e 1,70 g do CA-4, de acordo com dados obtidos em análises preliminares, e adicionados separadamente em béquers de 250 mL, juntamente com 10 mL de ácido clorídrico na proporção de 1:5.

Os béquers foram colocados sobre uma chapa aquecida por 30 segundos em ebulição. Após esse período, foram retirados e resfriados à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 100 mL de solução de iodo 0,1N em cada um deles e agitou-se durante 30 segundos com agitador magnético. Os conteúdos dos béquers foram, então, filtrados com papel de filtro qualitativo de \varnothing 18,5 cm.

Os primeiros 30 mL de cada filtrado foram rejeitados e foram retirados 50 mL do conteúdo restante, previamente homogeneizado, para serem titulados separadamente com solução de tiosulfato de sódio 0,1N até atingirem uma coloração levemente amarelada. Posteriormente, foram adicionados 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% em cada béquer e continuou-se a titulação até que a coloração azul ficasse incolor.

Finalmente anotou-se o volume total, em mL, de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (V_a) e realizou-se os cálculos de acordo com as Equações 4.4, 4.5 e 4.6.

A Equação 4.4 determina o número de iodo sem a correção da normalidade do filtrado residual:

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,2 \times B \times V_a)}{\rho} \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde:

$\frac{X}{M}$ = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual (mg/g);

A = normalidade da solução de iodo 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693;

B = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

V_a = volume total de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação (mL);

ρ = massa da amostra de carvão ativado pulverizado (g).

A Equação 4.5 determina a normalidade do filtrado residual:

$$C = \frac{N_2 \times V_a}{50} \quad \text{Equação 4.5}$$

Onde:

C = Normalidade do filtrado residual;

N₂ = Normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1N multiplicada pelo fator de correção da solução;

V_a = volume total da solução de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação (mL).

A Equação 4.6 determina o número de iodo.

$$I = \frac{X}{M} \times D \quad \text{Equação 4.6}$$

Onde:

$\frac{X}{M}$ = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual (mg/g);

D = fator de correção da normalidade do filtrado residual encontrado na tabela presente na norma ABNT NBR 12073:1991 a partir do valor de C da equação 4.5.

4.4.5 Teor de umidade

A determinação do teor de umidade dos carvões ativados foi realizada em triplicata no Laboratório de Saneamento (LABSAN) de acordo com o método de secagem em estufa da norma ASTM D 2867-04.

A norma ASTM D 2867-04 estabelece que deve-se pesar de 1 a 2 g de carvão ativado quando o mesmo passar em peneira de nº 50 (que corresponde à abertura

de 48 mesh ou 0,3 mm, segundo ABNT/ASTM) e de 5 a 10 g quando o carvão não passar por ela. Portanto, foram pesados 2 g dos CAPs (CA-2, CA-3 e CA-4) e 5 g do CAG (CA-1) em béqueres de 50mL, previamente tarados em balança analítica, e anotadas as massas dos béqueres, dos carvões ativados (amostras) e dos dois juntos. Em seguida, os béqueres com as amostras foram colocados na estufa a $150^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por um período de três horas. Após este tempo, as amostras foram retiradas da estufa, resfriadas em dessecador com sílica gel até atingirem a temperatura ambiente e pesadas para ser efetuado o cálculo de determinação do teor de umidade conforme a equação 4.7:

$$TU (\%) = \frac{(C - D)}{(C - B)} \cdot 100 \quad \text{Equação 4.7}$$

Onde:

TU = Teor de umidade;

B = Massa do recipiente (g);

C = Massa do recipiente com a amostra original (g);

D = Massa do recipiente com a amostra seca (g).

4.4.6 Teor de material volátil

A determinação do teor de material volátil do carvão ativado foi realizada em triplicata no LABSAN e seguiu a norma ASTM D 5832-98 (2003). O método descrito nesta norma avalia a porcentagem de produtos voláteis, exclusivos do vapor de água, presentes no carvão ativado, que são liberados sob condições específicas do teste.

Para a obtenção do teor de material volátil, primeiramente deve-se determinar o teor de umidade dos carvões ativados. A norma ASTM D 5832-98 (2003) recomenda utilizar o método de extração-xileno da norma ASTM D 2867-04 para a determinação do teor de umidade, mas utilizou-se o método de secagem em estufa da mesma norma, ASTM D 2867-04, já que o método de extração-xileno é recomendado para carvões sensíveis ao calor e não foi o caso dos carvões estudados. A norma ASTM D 2867-04 relata, ainda, que o método de secagem em estufa pode ser utilizado como referência para o desenvolvimento de análises para determinação do teor de umidade.

Após a determinação do teor de umidade descrita no item 4.4.5, um cadinho, previamente calcinado em mufla a 950°C por 30 minutos e resfriado no dessecador com sílica gel, foi pesado em balança analítica e sua massa foi aferida. Em seguida, foi acrescentado ao cadinho tarado, aproximadamente, 1 g de carvão ativado. O cadinho foi colocado na mufla, a 950 ± 25 °C, por 7 minutos \pm 10s. Após esse tempo, o cadinho foi retirado da mufla e resfriado no dessecador. Após ser resfriado, o recipiente foi pesado e o valor de sua massa anotado. Para a obtenção do teor de material volátil, foram utilizadas as equações 4.8 e 4.9:

- Cálculo da porcentagem da perda de peso:

$$\text{Perda de peso (\%)} = \frac{(C - D)}{(C - B)} \cdot 100 \quad \text{Equação 4.8}$$

Onde:

B = massa do cadinho (g);

C = massa do cadinho com amostra do carvão ativado (g);

D = massa do cadinho com amostra sem materiais voláteis (g).

- Cálculo do teor de material volátil:

$$VM (\%) = E - F \quad \text{Equação 4.9}$$

Onde:

VM = matéria volátil contida na amostra (%);

E = perda de peso (%), definida pela equação 4.6;

F = umidade (%).

4.4.7 Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas do carvão ativado também foi realizada em triplicata no LABSAN e seguiu a norma ASTM D 2866-94 (1999).

O método de determinação do teor de cinzas foi realizado da seguinte forma: primeiramente, quatro cadinhos foram colocados em uma mufla à 650 ± 25 °C por um período de 1 hora. Decorrido este tempo, os cadinhos foram colocados no dessecador até atingirem a temperatura ambiente, em seguida, foram pesados em balança analítica e embalados com papel filme. Concomitantemente, uma

quantidade de aproximadamente 9 g de cada carvão ativado (CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4) foi seca em estufa a $150 \pm 5^\circ\text{C}$ por 3 horas e, em seguida, transferida para o dessecador. Depois de resfriados, aproximadamente 5 g de cada amostra proveniente da estufa foram pesados nos cadinhos que estavam embalados com papel filme. Os cadinhos foram, então, levados novamente para a mufla à $650 \pm 25^\circ\text{C}$, por um período de 8 horas (tempo suficiente para que o carvão seja totalmente carbonizado). Após este tempo, os cadinhos foram transferidos para o dessecador para serem resfriados e, posteriormente, foram pesados. Após as pesagens, foram anotados os valores que foram utilizados na equação 4.10.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{\text{massa de sólidos restantes}}{\text{massa inicial da amostra}} \cdot 100 \quad \text{Equação 4.10}$$

4.4.8 Análise espectrofotométrica no infravermelho

A análise espectrofotométrica no infravermelho foi realizada no Laboratório de Espectroscopia, do Departamento de Química, localizado no prédio de laboratórios de física e química do Centro de Ciências Exatas da UFES.

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos no espectrofotômetro da *Perkin Elmer* modelo 1725X na região de 4000 a 500 cm^{-1} , utilizando-se amostras de carvão ativado preparadas em pastilhas de Brometo de Potássio (KBr), sob pressão de oito toneladas, prensa *Caver Laboratory Press*, modelo C.

4.4.9 Difração de raios-X

Os quatro carvões ativados foram analisados por Difração de raios-X (DRX), à temperatura ambiente, em difratômetro de raios-X (XDR Shimadzu-6000) com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 2θ variando de 10 a 90° e um passo angular de $0,02^\circ$. As fichas utilizadas para identificação dos picos foram: JCPDS-491623 e JCPDS-893606 para o Carvão de Silício (SiC) e quartzo (SiO_2), respectivamente (PCPDFWIN, 1996).

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE DA ÁGUA FILTRADA

A caracterização físico-química da AF foi realizada imediatamente após a coleta. Os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Características de qualidade da água filtrada

CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE DA ÁGUA	
Parâmetro	Água Filtrada
Cor aparente (uH)	12,47
Turbidez (uT)	0,34
pH (adimensional)	7,01
Alcalinidade (mg.L ⁻¹ de CaCO ₃)	11
Absorbância λ_{254} (u.a)	0,049

5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.2.1 Curva de calibração

O Gráfico 5.1 mostra a curva de calibração do herbicida 2,4-D com ajuste linear e coeficiente de determinação (R^2). O R^2 igual a 1 indica que o modelo escolhido - relação linear entre a concentração e a absorbância - explica bem a variação dos dados. Como o coeficiente de correlação (r) é igual à raiz quadrada do R^2 , o valor do coeficiente de correlação também foi igual a 1.

As concentrações utilizadas para a elaboração da curva de calibração do 2,4-D e seus respectivos valores de absorbância encontram-se no Apêndice B.

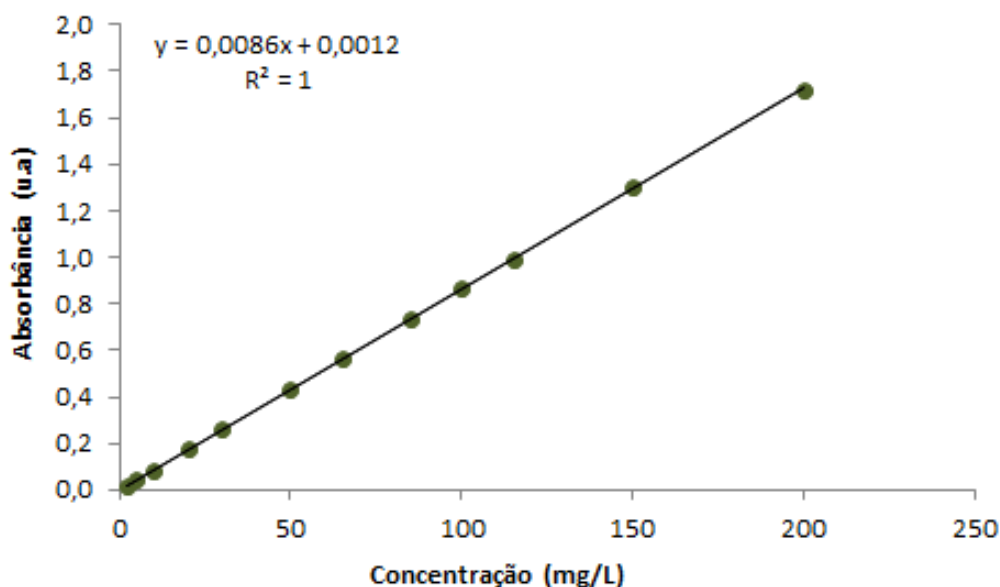


Gráfico 5.1 – Curva de calibração do herbicida 2,4-D

5.2.2 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Os limites de detecção e de quantificação do herbicida 2,4-D no espectrofotômetro utilizado nessa pesquisa foram iguais a 0,43 e 1,44, respectivamente.

5.2.3 Determinação do tempo de equilíbrio

Após o ensaio do tempo de equilíbrio da AF verificou-se que 48 horas foi suficiente para que todos os carvões entrassem em equilíbrio.

5.2.4 Isotermas de adsorção

As isotermas foram realizadas em ADD e em AF e os dados obtidos foram ajustados nos modelos de Freundlich e de Langmuir.

As tabelas com os valores obtidos nos ensaios de isotermas para a elaboração dos gráficos de linearização do modelo de Freundlich e de Langmuir e dos gráficos das isotermas (Modelo logarítmico) encontram-se no Apêndice C, e os Gráficos das isotermas ajustados ao modelo logarítmico encontram-se no Apêndice D.

Os Gráficos 5.2 e 5.3 mostram as isotermas em ADD a partir da linearização do modelo de Freundlich e de Langmuir, respectivamente, para os quatro carvões estudados e os Gráficos 5.4 e 5.5 apresentam as isotermas feitas em AF para o CA-1, CA-3 e CA-4.

A partir da construção dos gráficos 5.2 a 5.5 foi possível determinar e calcular os parâmetros apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3.

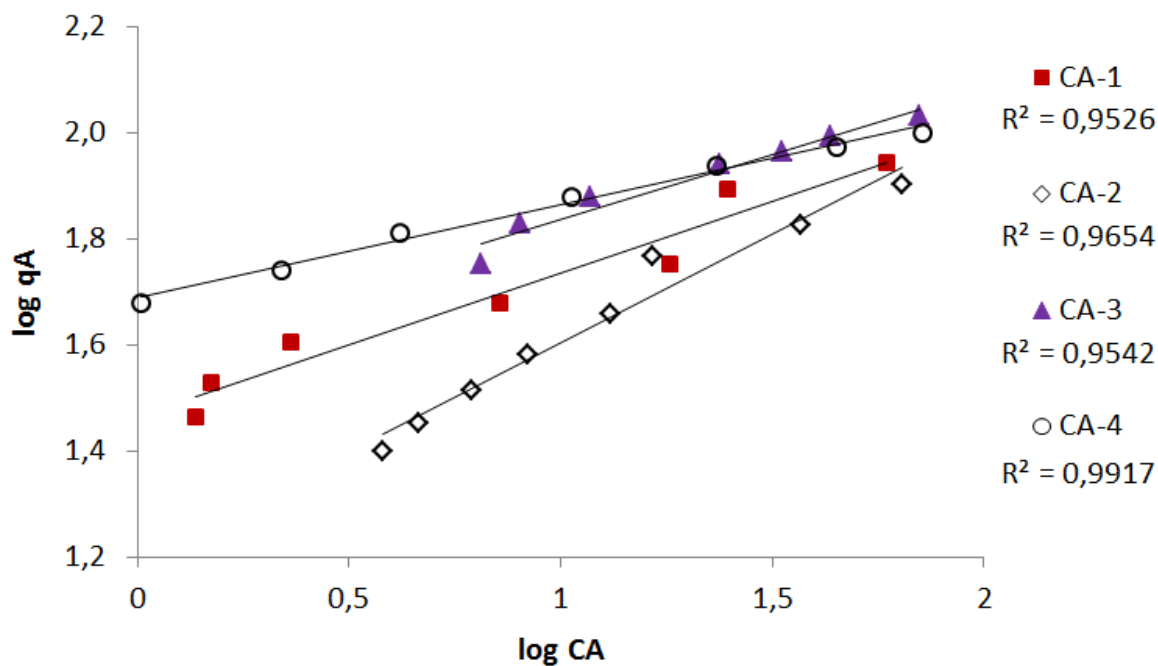


Gráfico 5.2 – Isoterma de Freundlich (forma linear) em ADD para adsorção do 2,4-D pelo CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4

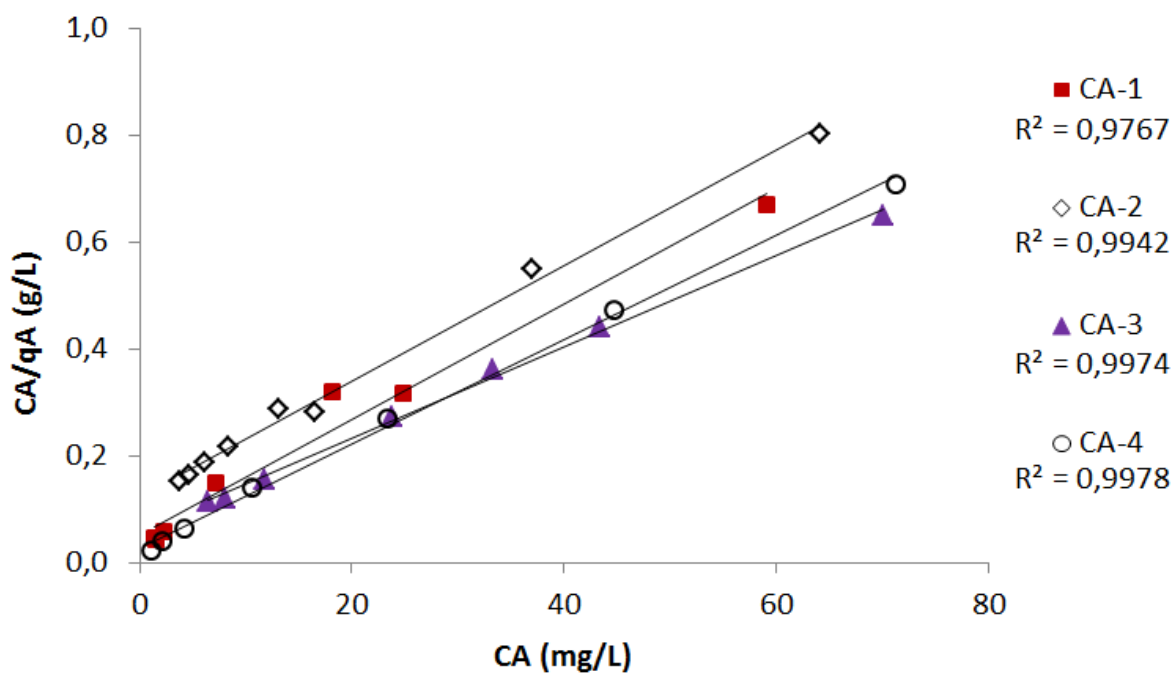


Gráfico 5.3 - Isoterma de Langmuir (forma linear) em ADD para adsorção do 2,4-D pelo CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4

Pode-se verificar nos gráficos 5.2 e 5.3 que os valores de R^2 das isotermas de Langmuir foram pouco maiores que os coeficientes das isotermas de Freundlich para todos os carvões estudados. De acordo com Oliveira (2004), o modelo de Langmuir normalmente representa bem as isotermas do Tipo I.

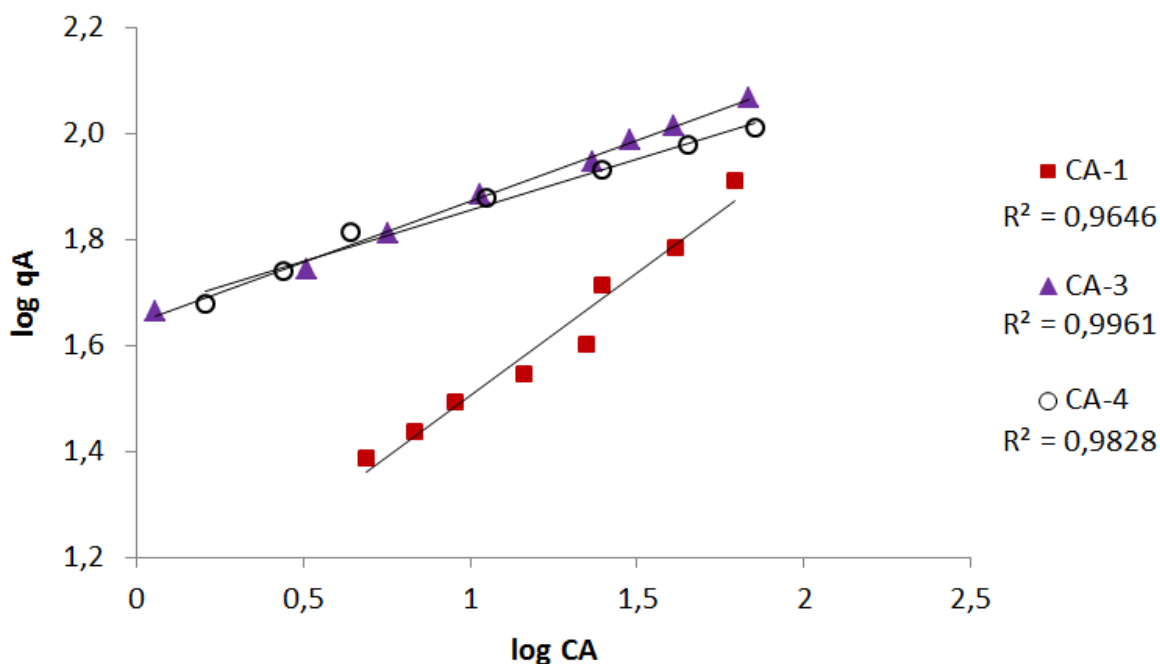


Gráfico 5.4 - Isoterma de Freundlich (forma linear) em AF para adsorção do 2,4-D pelo CA-1, CA-3 e CA-4

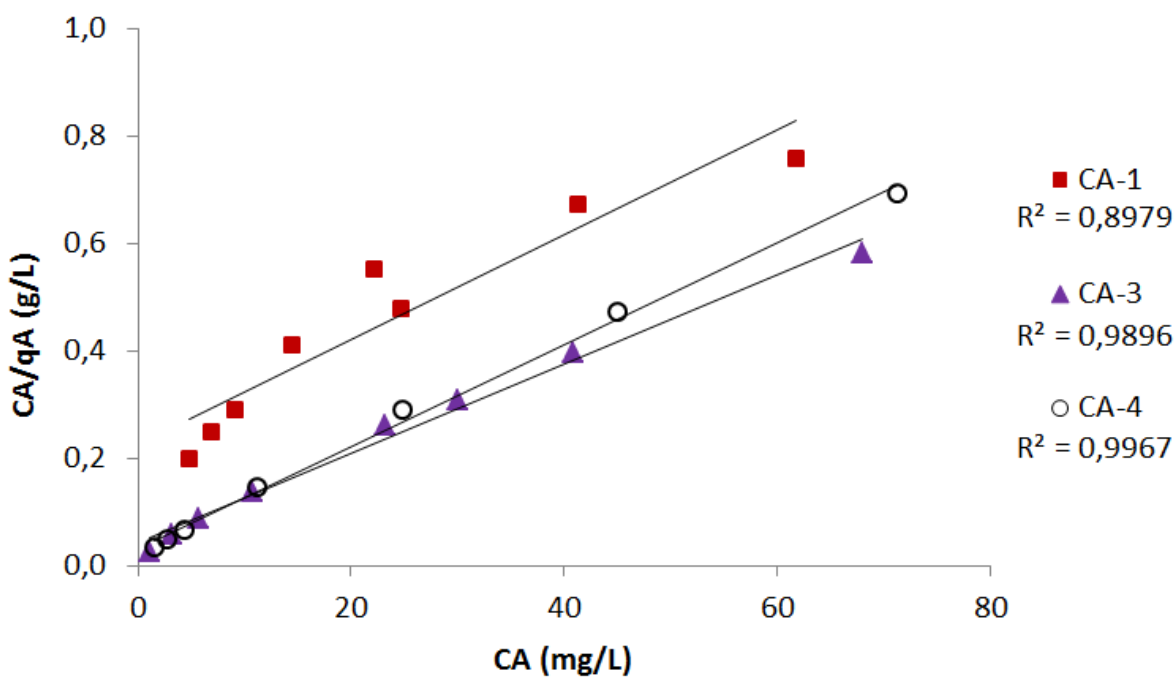


Gráfico 5.5 - Isoterma de Langmuir (forma linear) em AF para adsorção do 2,4-D pelo CA-1, CA-3 e CA-4

Nos gráficos 5.4 e 5.5, que indicam os ensaios em AF, verificou-se que os valores de R^2 do CA-1 e do CA-3 foram maiores no modelo de Freundlich e apenas o R^2 do CA-4 foi maior na isoterma de Langmuir.

Nos Gráficos 5.2 e 5.4 do modelo linear de Freundlich para ADD e AF, respectivamente, observou-se, quanto ao desempenho, que o CA-3 > CA-4 > CA-1 > CA-2 na ADD e que CA-3 > CA-4 > CA-1 na AF.

Os gráficos 5.3 e 5.5 do modelo linear de Langmuir para ADD e AF, respectivamente, também apresentaram o mesmo desempenho do modelo de Freundlich, ou seja, CA-3 > CA-4 > CA-1 > CA-2 na ADD e CA-3 > CA-4 > CA-1 na AF, porém como os eixos da abscissa e da coordenada do modelo de Langmuir são diferentes do modelo de Freundlich, deve-se tomar cuidado para não interpretar os Gráficos 5.3 e 5.5 de forma equivocada e indicar o CA-1 como o melhor carvão, pois a interpretação dos Gráficos do modelo de Langmuir deve ser feita da seguinte maneira: o carvão que necessitar da menor massa de carvão por litro de solução (CA/qA) e, concomitantemente, conseguir a maior redução da concentração final (CA), será determinado o melhor carvão. Logo, o CA-3 foi o melhor carvão.

A Tabela 5.2 apresenta os valores de n , K_A , R^2 e $q_{A,máx}$ obtidos a partir da linearização das isotermas de Freundlich e de b_A , Q_M , R^2 e $q_{A,máx}$ determinados a partir da linearização das isotermas de Langmuir em ADD para os quatro carvões estudados e a Tabela 5.3 apresenta os mesmos parâmetros obtidos nas análises realizadas em AF para o CA-1, CA-3 e CA-4.

Tabela 5.2 – Constantes de adsorção, coeficiente de determinação e capacidade máxima adsorptiva ($q_{A,máx}$) e (Q_M) obtidas a partir da linearização das isotermas de Freundlich e de Langmuir realizadas em água destilada e deionizada para o CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4

Carvão	Parâmetros da Linearização do Modelo de Freundlich				Parâmetros da Linearização do Modelo de Langmuir			
	n (adimensional)	K_A (mg/g). $1/n$ (L/mg)	R^2	$q_{A,máx}$ água destilada e deionizada (mg/g)	b_A (L/mg)	Q_M (mg/g)	R^2	$q_{A,máx}$ água destilada e deionizada (mg/g)
CA-1	3,69	29,17	0,953	102,43	0,20	92,59	0,977	88,40
CA-2	2,43	15,53	0,965	105,26	0,09	91,74	0,994	91,73
CA-3	4,05	38,85	0,954	121,94	0,14	116,28	0,997	116,27
CA-4	5,69	48,79	0,992	109,94	0,38	102,04	0,998	102,04

Nota: CA-1 – Carvão Ativado Granular (Fabricante 1); CA-2 – Carvão Ativado Granular moído (Fabricante 1 – moído na UFES); CA-3 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 1); CA-4 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 2)

Tabela 5.3 - Constantes de adsorção, coeficiente de determinação e capacidade máxima adsortiva ($q_{A,máx}$) e (Q_M) obtidas a partir da linearização das isotermas de Freundlich e de Langmuir realizadas em água filtrada para o CA-1, CA-3 e CA-4

Carvão	Parâmetros da Linearização do Modelo de Freundlich				Parâmetros da Linearização do Modelo de Langmuir			
	n (adimensional)	K_A (mg/g) _{1/n} (L/mg)	R^2	$q_{A,máx}$ água filtrada (mg/g)	b_A (L/mg)	Q_M (mg/g)	R^2	$q_{A,máx}$ água destilada e deionizada (mg/g)
CA-1	2,16	11,04	0,965	94,27	0,04	102,04	0,898	83,29
CA-3	4,33	43,78	0,996	127,66	0,20	120,48	0,990	114,80
CA-4	5,14	45,87	0,983	112,79	0,30	105,26	0,997	105,26

Nota: CA-1 – Carvão Ativado Granular (Fabricante 1); CA-2 – Carvão Ativado Granular moído (Fabricante 1 – moído na UFES); CA-3 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 1); CA-4 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 2)

Como já foi citado na revisão bibliográfica, as constantes n e K_A caracterizam o processo de adsorção do modelo de Freundlich. A constante n está relacionada com a força de ligação entre o CA e o 2,4-D, ou seja, com a irreversibilidade da adsorção e a constante K_A relaciona-se com a capacidade do CA em adsorver o 2,4-D (BRASIL; BRANDÃO, 2005).

O expoente n dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo que valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (MEZZARI, 2002).

Segundo IBAMA (1990, *apud* FALONE; VIEIRA, 2004), quanto maior o valor de K_A , maior a capacidade de adsorção da substância pelo carvão. Valores de K_A entre 0 e 24 classificam a adsorção como pequena, entre 25 e 49 como média, entre 50 a 149 como grande e maior que 150 como elevada.

As Tabelas 5.2 e 5.3 mostram que todos os carvões estudados apresentaram valores de n no intervalo de 0 a 10, o que caracterizou o processo de adsorção como favorável.

Tanto na Tabela 5.2 quanto na 5.3, o CA-4 apresentou maior valor de n seguido pelo CA-3, CA-1 e CA-2, sendo que este último carvão foi testado apenas nas análises em ADD (Tabela 5.2). Observou-se também que o valor de n do CA-3 determinado a partir da isoterma em AF (Tabela 5.3) foi ligeiramente maior que o mesmo valor observado na ADD (Tabela 5.2). Isso indica que o CA-3 teve um desempenho um pouco melhor em AF do que em ADD. Entretanto, as tabelas 5.2 e 5.3 mostram que

os valores de n determinados nas isotermas em ADD e AF indicaram que a força de ligação entre o CA-4 e o 2,4-D é maior que a força exercida entre os outros carvões estudados e o herbicida.

As constantes K_A seguiram a mesma tendência já apresentada para os valores de n , tanto na Tabela 5.2 quanto na 5.3. Portanto, de acordo com os valores de K_A , o CA-4 caracterizou-se por possuir capacidade de adsorver o 2,4-D maior que o CA-3, CA-1 e CA-2, respectivamente, na ADD e maior que o CA-3 e CA-1, respectivamente, na AF.

Nas análises realizadas em ADD (Tabela 5.2), o CA-2 apresentou valor de K_A na faixa de 0 a 24 o que caracterizou a adsorção como pequena, já os outros carvões apresentaram valores de K_A na faixa de 25 a 49 caracterizando a adsorção como média.

Nas isotermas realizadas em AF (Tabela 5.3) verificou-se que o CA-1 teve a sua capacidade de adsorção reduzida, pois apresentou valor de K_A na faixa de 0 a 24 e, por isso, a capacidade de adsorver o 2,4-D foi classificada como pequena. Já os carvões CA-3 e CA-4 apresentaram valores de K_A na faixa de 25 a 49 caracterizando a adsorção como média, assim como na ADD; porém, o valor de K_A para o CA-3 mostrou-se um pouco maior que o valor obtido na isoterma com ADD (Tabela 5.2).

Os valores de $q_{A,máx}$, também apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3, indicam a capacidade máxima adsortiva dos carvões pelo modelo de Freundlich e de Langmuir. Pode-se verificar nas isotermas em ADD que $CA-3 > CA-4 > CA-2 > CA-1$ e em AF que $CA-3 > CA-4 > CA-1$.

No trabalho desenvolvido por Brasil e Brandão (2005), que utilizou ADD e água proveniente do lago Paranoá com presença de microcistina, foi observado que o valor de K_A representou melhor a capacidade adsortiva do carvão quando comparado ao valor de $q_{A,máx}$, porém, neste trabalho, verificou-se que nem o K_A nem a $q_{A,máx}$ representaram fielmente a capacidade adsortiva dos carvões estudados, devido ao $q_{A,máx}$ do CA-2 ter sido maior que a $q_{A,máx}$ do CA-1 e devido ao K_A do CA-4 ter sido maior que o K_A do CA-3, diferentemente do que foi observado nos gráficos 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5.

Assim como no modelo de Freundlich, as constantes Q_M e b_A caracterizam o processo de adsorção do modelo de Langmuir. Q_M indica a concentração máxima da fase adsorvente quando a superfície dos sítios ativos são saturados com adsorvato e b_A representa a constante de adsorção de Langmuir (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

De acordo com os valores de b_A apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3, o CA-4 foi o melhor carvão estudado tanto na ADD quanto na AF e segundo os valores de Q_M , o CA-3 foi o melhor. Os valores de Q_M representaram bem o desempenho dos carvões estudados, pois eles estão de acordo com o que foi apresentado nos Gráficos 5.2 a 5.5.

As Tabelas 5.4 e 5.5 mostram as massas de carvão utilizadas nos ensaios de isotermas, assim como as porcentagens de remoção do 2,4-D e as $q_{A,máx}$ de Freundlich dos carvões estudados com o objetivo de compará-los quanto às suas eficiências de remoção do 2,4-D. Essas tabelas são parte das tabelas presentes no Apêndice C.

Tabela 5.4 - Massas de carvão, porcentagens de remoção do 2,4-D e $q_{A,máx}$ de Freundlich do CA-3 e CA-4

Carvão	ÁGUA DESTILADA E DEIONIZADA			ÁGUA FILTRADA		
	Massa (g)	Remoção (%)	$q_{A,máx}$	Massa (g)	Remoção (%)	$q_{A,máx}$
CA-3	0,030	31,56	121,94	0,030	33,98	127,66
	0,060	57,67		0,060	60,28	
	0,090	76,75		0,090	77,44	
	0,120	88,56		0,120	89,64	
	0,140*	92,19		0,150	94,49	
	0,170*	93,66		0,180	96,86	
	-	-		0,220**	98,89	
CA-4	0,030	29,71	109,94	0,030	30,19	112,79
	0,060	55,86		0,060	55,94	
	0,090	76,97		0,090	75,64	
	0,120	89,58		0,120	89,09	
	0,150*	95,89		0,150	95,69	
	0,180*	97,84		0,180	97,29	
	0,210*	98,99		0,210**	98,43	

Nota: * = massas diferentes utilizadas nos ensaios de isotermas em ADD; ** = massas diferentes utilizadas nos ensaios de isotermas em AF.

A Tabela 5.4 mostra que os CAPs (CA-3 e CA-4) apresentaram a maior $q_{A,máx}$ de Freundlich, tanto em ADD quanto em AF, quando comparados ao CA-1 e ao CA-2 (Tabela 5.5), porém os valores de $q_{A,máx}$ desses dois carvões (CA-3 e CA-4) foram maiores nas análises realizadas em AF.

A Tabela 5.4 mostra, também, que nem todas as massas utilizadas nos ensaios de isotermas em ADD para o CA-3 e o CA-4 foram iguais, mas, ainda assim, foi possível fazer algumas comparações e tirar conclusões em cima delas, que estão descritas a seguir.

No início do experimento com ADD, o CA-3 teve maior eficiência na remoção do 2,4-D com as massas de CA iguais a 0,030 e 0,060g. Nas massas iguais a 0,090 e 0,120g pode-se verificar uma tendência de remoção muito parecida entre o CA-3 e o CA-4, porém um pouco maior para o CA-4.

A partir da massa de 0,120g pode-se verificar na Tabela 5.4 que foram utilizadas massas diferentes para ambos os carvões. Observa-se também que a maior massa utilizada nas isotermas em ADD para o CA-4 foi de 0,210g enquanto que para o CA-3 foi de 0,170g, isso justifica a menor porcentagem de remoção final do 2,4-D pelo CA-3 (93,66%) quando comparada a do CA-4 (98,99%), porém, quando foram comparadas as análises em ADD com as em AF para os mesmos carvões (Tabela 5.4), pode-se deduzir que o CA-4 teve um desempenho um pouco melhor que o CA-3 em ambas as análises, pois a partir das análises em AF pode-se prever o que provavelmente ocorreria se fossem utilizadas massas maiores de CA-3 nas isotermas em ADD, mas talvez essa diferença entre o CA-3 e o CA-4 não exista estatisticamente.

Vale ressaltar que as diferenças de remoção observadas entre os dois carvões (CA-3 e CA-4), tanto na ADD quanto na AF, foram pequenas, não dando para decidir apenas com base na Tabela 5.4, sem analisar os Gráficos 5.2 a 5.5, qual seria o melhor carvão na adsorção do 2,4-D.

Tabela 5.5 – Massas de carvão, porcentagens de remoção do 2,4-D e $q_{A,máx}$ de Freundlich do CA-1 e CA-2

ÁGUA DESTILADA E DEIONIZADA				ÁGUA FILTRADA		
Carvão	Massa (g)	Remoção (%)	$q_{A,máx}$ (mg/g)	Massa (g)	Remoção (%)	$q_{A,máx}$ (mg/g)
CA-1	0,050	42,67	102,43	0,050	39,74	94,27
	0,100	75,86		0,100	59,72	
	0,150	82,41		0,150	75,84	
	0,200	93,02		0,200	78,34	
	0,250	97,76		0,250	85,83	
	0,300	98,56		0,300	91,17	
	0,350	98,67		0,350	93,32	
	-	-		0,400	95,25	

Tabela 5.5 (Continuação) - Massas de carvão, porcentagens de remoção do 2,4-D e $q_{A,máx}$ de Freundlich do CA-1 e CA-2

ÁGUA DESTILADA E DEIONIZADA				ÁGUA FILTRADA		
Carvão	Massa (g)	Remoção (%)	$q_{A,máx}$ (mg/g)	Massa (g)	Remoção (%)	$q_{A,máx}$ (mg/g)
CA-2	0,050	38,33	105,26	-	-	-
	0,100	64,48		-	-	
	0,150	84,15		-	-	
	0,200	87,39		-	-	
	0,250	91,98		-	-	
	0,300	94,10		-	-	
	0,350	95,56		-	-	
	0,400*	96,33		-	-	

Nota: = massa diferente utilizada nos ensaios de isotermas em ADD.

A Tabela 5.5 mostra que as $q_{A,máx}$ de Freundlich do CA-1 e CA-2 possuem valores muito próximos, ou seja, 102,43 e 105,26 mg/g, respectivamente, para as análises realizadas em ADD. Ela mostra, também, que a massa de 0,350g foi suficiente para remover 98,67% do CA-1 e 95,56% do CA-2.

Observa-se, portanto, que a moagem do CA-1 para transformá-lo em CA-2, com granulometria ≤ 325 mesh, apresentou uma pequena diferença quanto à eficiência de remoção do 2,4-D pelo CA-2.

Outra conclusão que se tirou a partir da Tabela 5.5 foi que a $q_{A,máx}$ de Freundlich não indicou com precisão o carvão mais eficiente, como já foi citado anteriormente, pois, nesse caso, pode-se observar que o CA-1, apesar de ter apresentado $q_{A,máx}$ de Freundlich menor que o CA-2, conseguiu remover uma porcentagem de 2,4-D um pouco maior que o CA-2 com a mesma massa de carvão (0,350g).

Por outro lado, pode-se observar que apesar do CA-1 e CA-2 terem apresentado maiores áreas superficiais específicas e volume de microporos quando comparados com o CA-3 e CA-4, como será mostrado no item 5.3.1, eles mostraram ser menos eficientes na remoção de 2,4-D, pois além de apresentarem menores valores de $q_{A,máx}$ de Freundlich e de Langmuir, o CA-1 necessitou de 0,350g de carvão para remover 98,67% do herbicida e o CA-2 necessitou de 0,400g para remover 96,33% do 2,4-D nas isotermas realizadas em ADD. Já o CA-3 e o CA-4 necessitaram de 0,170g na remoção de 93,66% e 0,210g na remoção de 98,99% em ADD, respectivamente.

Nas isotermas realizadas em ADD e na AF foram necessários 0,220g de CA-3 para remover 98,89% e 0,210g para remover 98,43% de 2,4-D.

Nota-se, também, que a eficiência de remoção do 2,4-D pelo CA-1 nas análises em AF diminuiu (Tabela 5.5), o que não foi observado nas análises com o CA-3 e CA-4 (Tabela 5.4), porém, segundo Moraes, Santana e Rezende (2004), as substâncias húmicas presentes na água podem reter poluentes orgânicos, tais como pesticidas.

5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CARVÃO ATIVADO

5.3.1 Área superficial específica e distribuição e volume de poros

A Tabela 5.6 mostra os valores de área superficial específica (BET) e os volumes de poros determinados a partir das isotermas de adsorção de N₂ a 77 K para os carvões ativados CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.

Tabela 5.6 – Área superficial específica e distribuição e volume de micro e mesoporos

ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E VOLUME DE POROS					
Carvão ativado	Tipo da isoterma	Área superficial específica (m ² /g) (Método BET)	Coefficiente de correlação (r)	Microporos Total < 20 Å (cm ³ /g) (Método NLDFT)	Mesoporos 20 a 200 Å (cm ³ /g) (Método NLDFT)
CA-1	Tipo I	785	0,9980	0,38	0,10
CA-2	Tipo I	662	0,9968	0,35	0,03
CA-3	Tipo I	522	0,9964	0,25	0,03
CA-4	Tipo I	601	0,9976	0,29	0,10

Nota: CA-1 – Carvão Ativado Granular (Fabricante 1); CA-2 – Carvão Ativado Granular moído (Fabricante 1 – moído na UFES); CA-3 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 1); CA-4 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 2).

De acordo com a Tabela 5.6, o CA-1 apresentou maior área superficial específica, seguido pelo CA-2, CA-4 e CA-3, respectivamente. Os carvões ativados CA-1, CA-2 e CA-4 podem ser considerados bons adsorventes, já que os carvões ativados típicos possuem áreas superficiais superiores a 600 m²/g e possuem um alto potencial de adsorção (STREAT; PATRICK; CAMPORRO PEREZ, 1995).

A Tabela 5.6 mostra, ainda, a predominância de microporos em todos os carvões estudados e que o volume de microporos seguiu a mesma sequência apresentada

para área superficial específica, ou seja, CA-1 > CA-2 > CA-4 > CA-3. De acordo com a classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmet e Teller (BET) apresentada em Gregg e Sing (1982), as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K mostradas nos Gráficos 5.6 a 5.9 possuem características de isotermas do tipo I, ou seja, estão relacionadas à adsorção em microporos (WEBB; ORR, 1997).

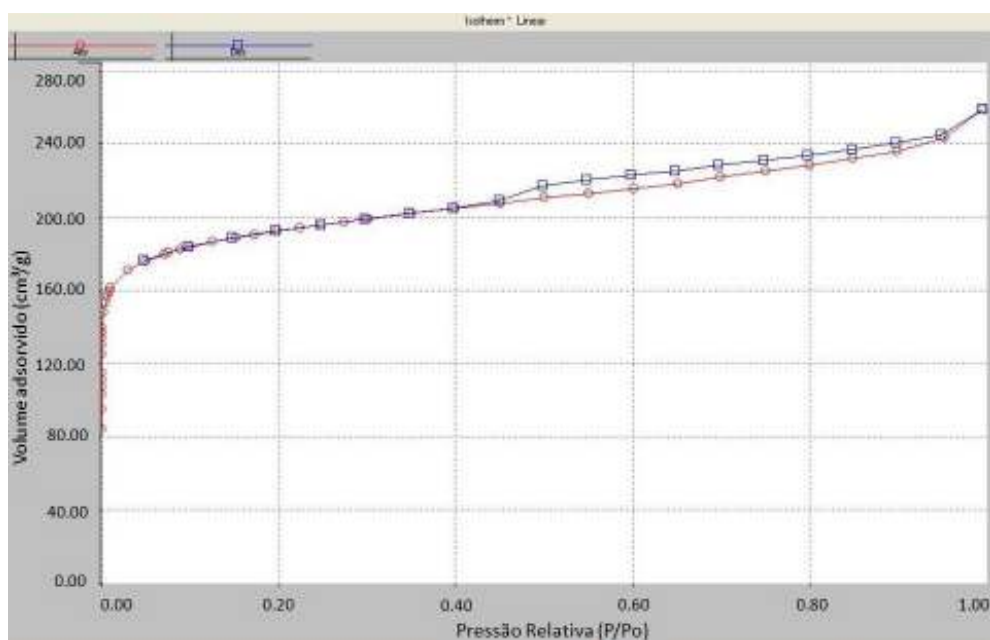


Gráfico 5.6 - Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K do CA-1

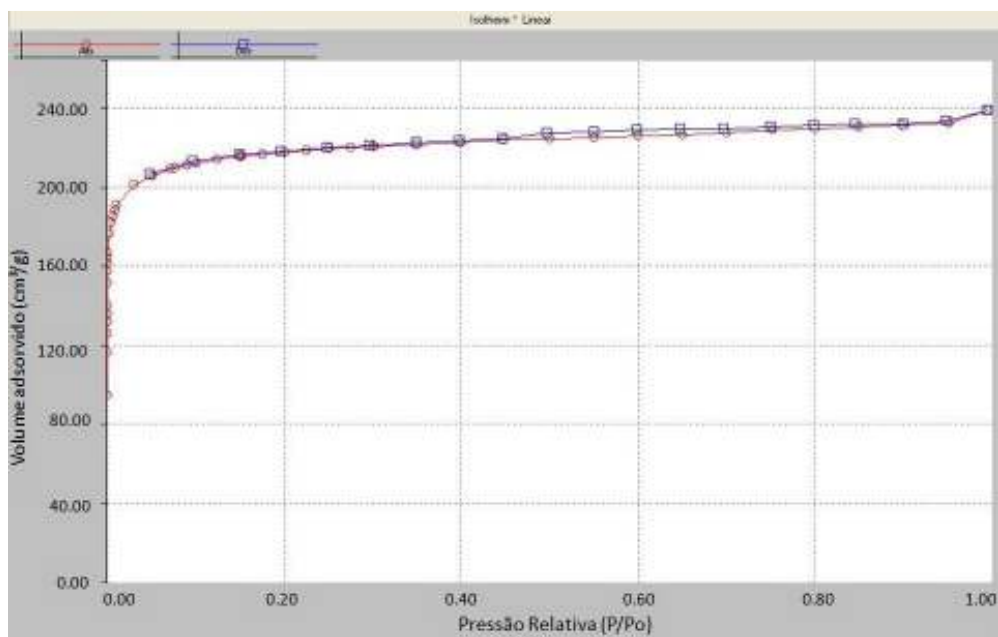


Gráfico 5.7 - Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K do CA-2

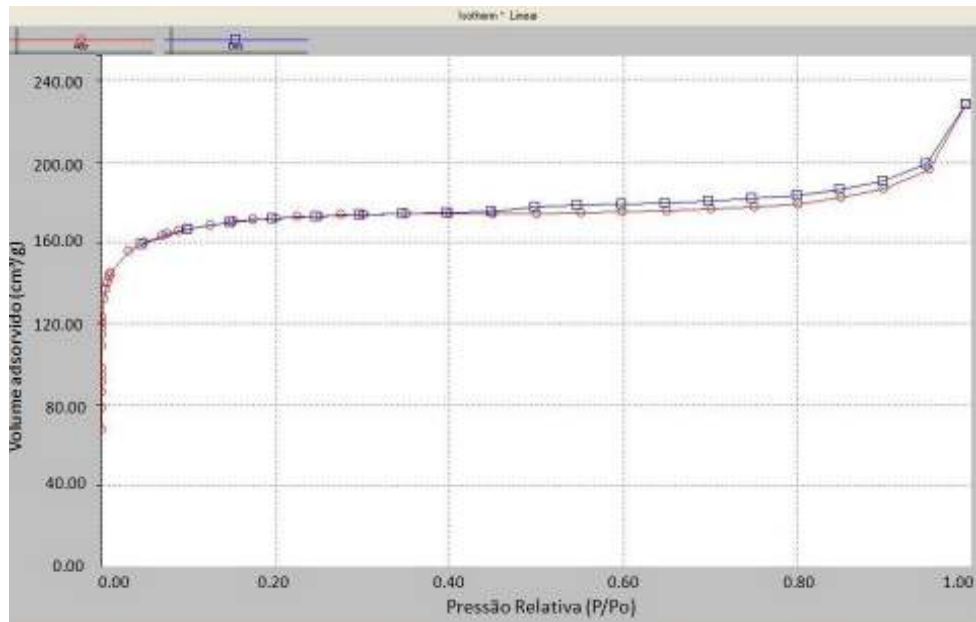


Gráfico 5.8 - Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K do CA-3

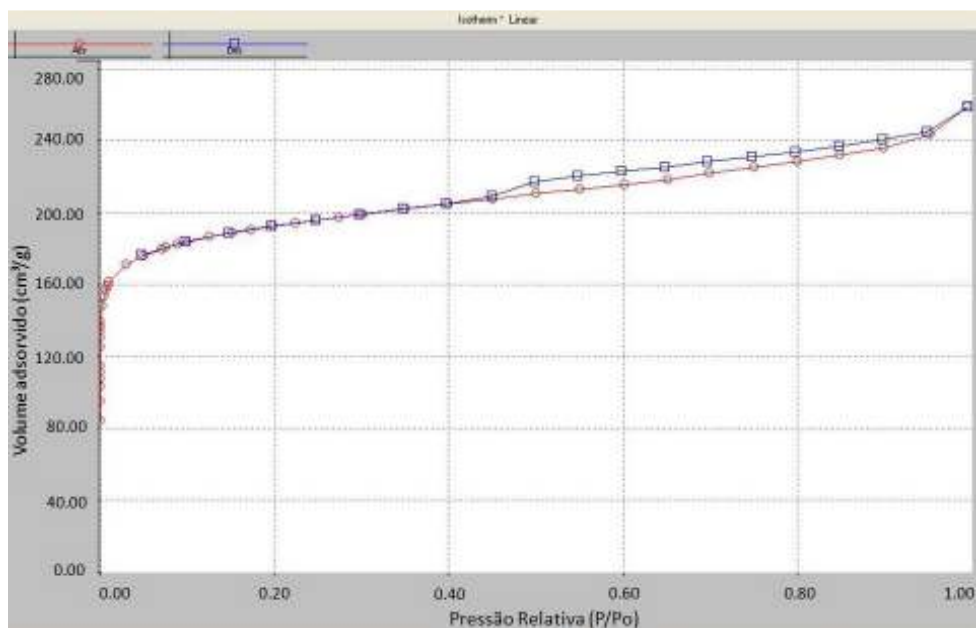


Gráfico 5.9 - Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K do CA-4

Pode-se perceber, também, que as isothermas de adsorção-dessorção dos carvões ativados estudados apresentam histerese que indica a presença de mesoporos (EL-SAYED; BANDOSZ, 2004 e LÓPEZ *et al.*, 2003), porém em pequena proporção, pois a região de histerese das isothermas é estreita (TUROV *et al.*, 2002).

A histerese está relacionada com diferenças entre os processos de adsorção e dessorção, que estão associadas ao fenômeno de condensação capilar nos mesoporos. A ocorrência de histerese é função do formato do poro e do menisco do líquido (GREGG; SING, 1982).

Os Gráficos 5.10 a 5.13 mostram a distribuição e o volume de poros do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.

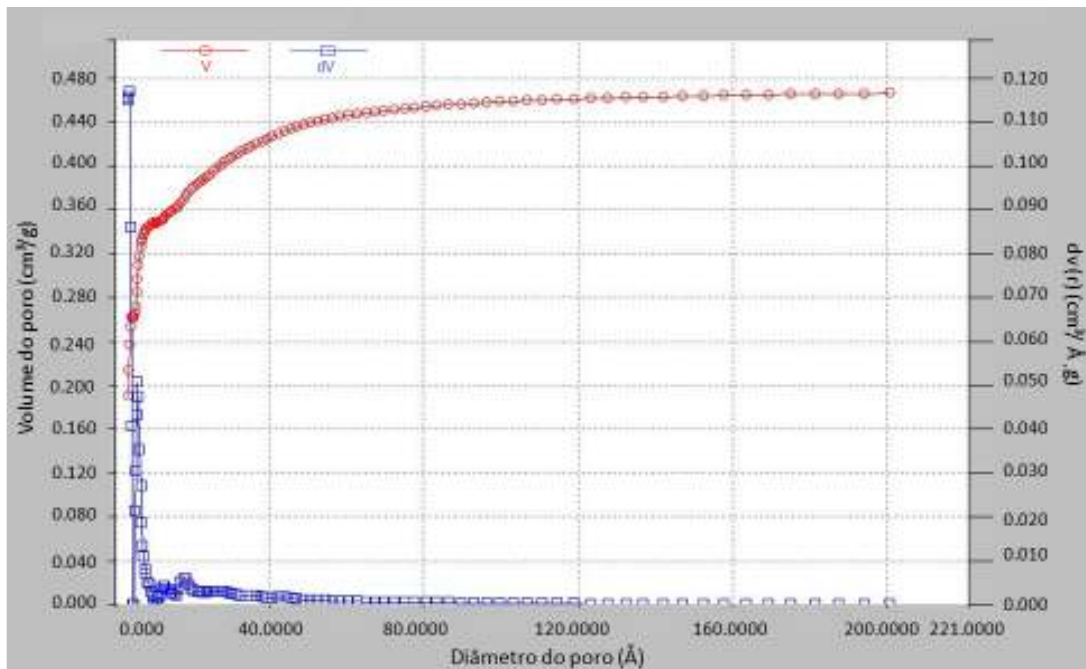


Gráfico 5.10 - Distribuição e volume dos poros do CA-1

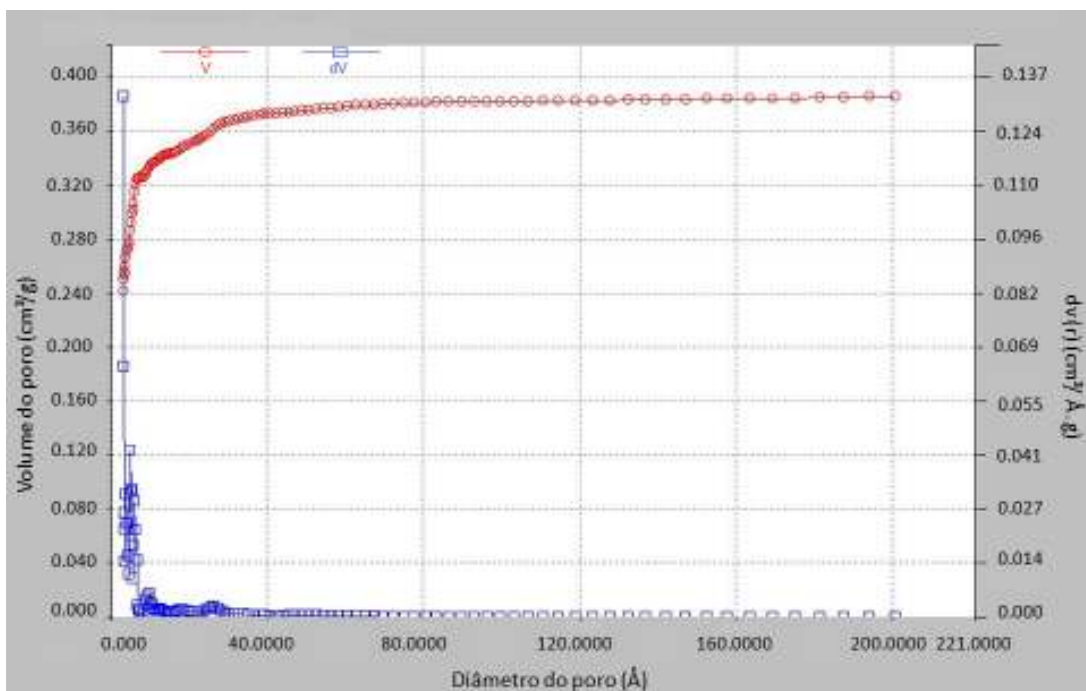


Gráfico 5.11 - Distribuição e volume dos poros do CA-2

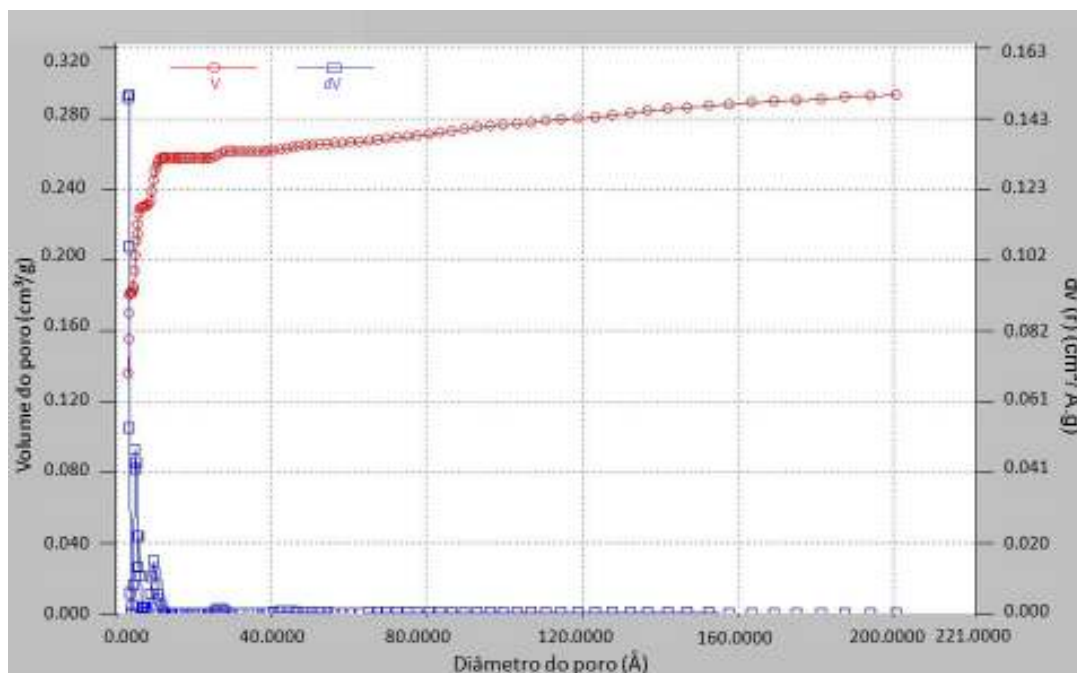


Gráfico 5.12 - Distribuição e volume dos poros do CA-3

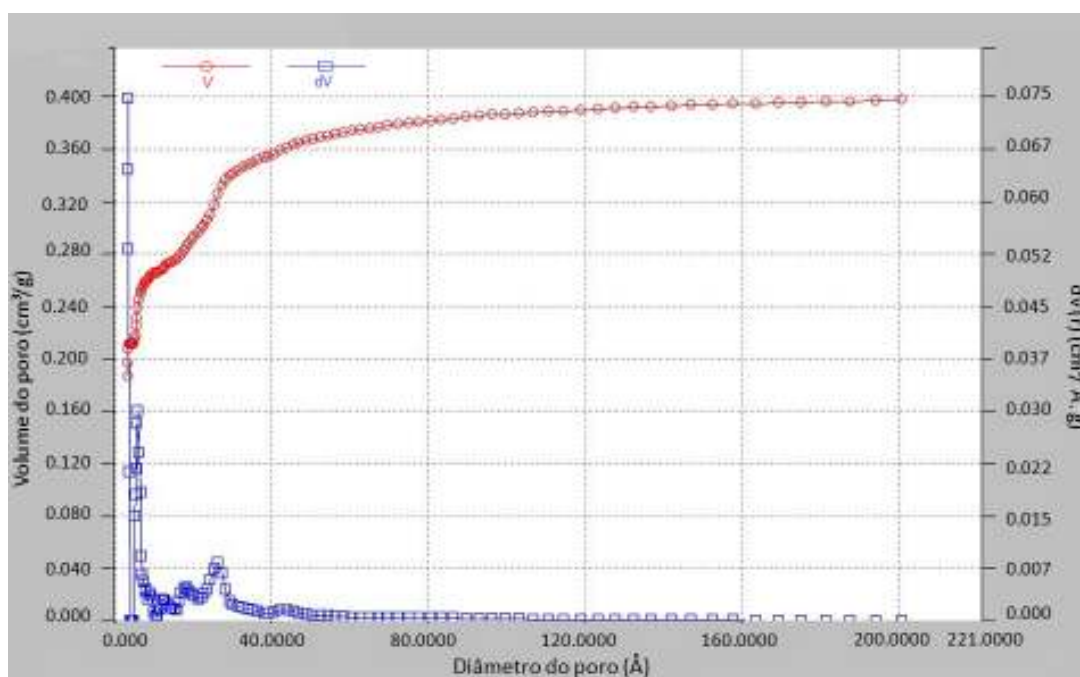


Gráfico 5.13 - Distribuição e volume dos poros do CA-4

De acordo com Rouquerol *et al.* (1994), os microporos são aqueles que apresentam diâmetro inferior a 20 Å e os mesoporos possuem diâmetro na faixa de 20 a 500 Å, porém, como o 2,4-D é uma molécula pequena e, por isso, é adsorvida em maior escala nos microporos, a faixa de mesoporos apresentada nos Gráficos 5.5 a 5.8 variou de 20 a 200 Å, pois depois de 200 Å observou-se que os mesoporos não eram significativos quantitativamente nos carvões estudados.

Na Tabela 5.6 e nos Gráficos 5.10 a 5.13 também é possível verificar a diminuição da área superficial específica e do volume de micro e de mesoporos do CA-2 quando comparado com o CA-1. Segundo Welham e Williams (1998), o aumento do tempo de moagem do carvão estudado por eles reduziu a sua área superficial. De acordo com esses mesmos autores, a moagem provocou a redução da densidade de poros do carvão devido à compactação sofrida.

5.3.2 Densidade aparente

A Tabela 5.7 apresenta os resultados de densidade aparente para três análises realizadas com os quatro tipos de carvão estudados, assim como, a média dos resultados, o desvio padrão e os dados fornecidos pelo fabricante para comparação com os resultados encontrados.

Tabela 5.7 – Densidade aparente, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4

Carvão ativado	DENSIDADE APARENTE (g/cm ³)					Dados do fabricante
	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Média	σ	
CA-1	0,57	0,57	0,62	0,59	0,02	0,50
CA-2	0,74	0,75	0,73	0,74	0,01	**
CA-3	0,60	0,58	0,63	0,60	0,02	0,55
CA-4	0,52	0,50	0,53	0,52	0,01	0,20 a 0,75

Nota: CA-1 – Carvão Ativado Granular (Fabricante 1); CA-2 – Carvão Ativado Granular moído (Fabricante 1 – moído na UFES); CA-3 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 1); CA-4 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 2); ** - Produzido em laboratório a partir do CA-1; σ – Desvio padrão.

Pode-se observar na Tabela 5.7 que os valores médios de densidade aparente encontrados em laboratório são próximos àqueles fornecidos pelos fabricantes.

A Tabela 5.7 mostra, também, que o valor médio da densidade encontrado para o CA-2 foi maior que o valor médio encontrado para o CA-1. Logo, verificou-se que pelo fato da compactação do carvão moído ser maior que a compactação do carvão granular, houve redução do volume de carvão ocupado na proveta e, conseqüentemente, aumento da densidade aparente.

5.3.3 pH do carvão ativado

A Tabela 5.8 apresenta os resultados de pH para três análises realizadas com os quatro tipos de carvão estudado, assim como, a média dos resultados, o desvio padrão e os dados fornecidos pelo fabricante para comparação com os resultados encontrados.

Tabela 5.8 – pH, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4

pH DO CARVÃO ATIVADO						
Carvão ativado	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Média	σ	Dados do fabricante
CA-1	7,64	8,38	7,77	7,93	0,32	7,0
CA-2	9,16	9,04	9,04	9,08	0,06	**
CA-3	9,05	9,25	9,14	9,15	0,08	NI
CA-4	9,88	9,39	9,67	9,65	0,20	NI

Nota: CA-1 – Carvão Ativado Granular (Fabricante 1); CA-2 – Carvão Ativado Granular moído (Fabricante 1 – moído na UFES); CA-3 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 1); CA-4 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 2); ** - Produzido em laboratório a partir do CA-1; NI – Não foi informado no boletim técnico do fabricante; σ – Desvio padrão.

O valor médio de pH do CA-1 pode ser caracterizado como levemente básico, enquanto os valores médios de pH do CA-2, CA-3 e CA-4 caracterizam-se por serem altamente básicos. Neste parâmetro também pode-se observar que a redução da granulometria do CA-1 para obtenção do CA-2 pode ter influenciado no resultado do pH, aumentando-o.

Segundo Strelko e Malik (2002), o pH elevado indica ausência de grupos ácidos com oxigênio na superfície do carvão ativado e de acordo com Boehm (1994), carvões com baixo conteúdo de oxigênio apresentam propriedades superficiais básicas e comportamento de troca de ânions, o que pode ser observado no item 5.3.8 por meio das análises de infravermelho.

5.3.4 Número de iodo

A Tabela 5.9 apresenta os resultados de número de iodo para três análises realizadas com os quatro tipos de carvão estudados, assim como, a média dos resultados, o desvio padrão e os dados fornecidos pelo fabricante para comparação com os resultados encontrados.

Tabela 5.9 – Número de iodo, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4

NÚMERO DE IODO (mg/g)						
Carvão ativado	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Média	σ	Dados do fabricante
CA-1	659,75	652,73	651,06	654,51	3,77	750 a 850
CA-2	473,02	467,29	456,27	465,53	7,00	**
CA-3	646,13	643,83	641,81	643,92	1,76	Mín. 600
CA-4	540,21	539,42	533,02	537,55	3,22	Mín. 600

Nota: CA-1 – Carvão Ativado Granular (Fabricante 1); CA-2 – Carvão Ativado Granular moído (Fabricante 1 – moído na UFES); CA-3 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 1); CA-4 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 2); ** - Produzido em laboratório a partir do CA-1; σ – Desvio padrão.

A Tabela 5.9 mostra que os números de iodo referentes ao CA-1 e ao CA-4 fornecidos pelos fabricantes são superiores aos valores encontrados em laboratório. Observa-se também que o CA-2 e o CA-4 apresentaram valores inferiores aos recomendados pela ABNT NBR 12073:1991, que é de 600 mg/g no mínimo e, segundo a AWWA, apenas o CA-2 apresentou valores menores que o recomendado por ela, que é de 500 mg/g, no mínimo.

Pode-se verificar ainda na Tabela 5.9 que o CA-2 apresentou redução do número de iodo quando comparado com o CA-1. Esse fato pode estar relacionado com a destruição da estrutura porosa devido a diminuição da granulometria, como já foi observado no item 5.3.1, tendo em vista que a área superficial e o volume de microporos também foram reduzidos depois da moagem.

5.3.5 Teor de umidade

A Tabela 5.10 apresenta os resultados do teor de umidade para três análises realizadas com os quatro tipos de carvão estudado, assim como, a média dos resultados, o desvio padrão e os dados fornecidos pelo fabricante para comparação com os resultados encontrados.

Tabela 5.10 – Teor de umidade, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4

TEOR DE UMIDADE (%)						
Carvão ativado	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Média	σ	Dados do fabricante
CA-1	15,85	15,35	12,30	14,50	1,57	Máx. 8
CA-2	3,17	3,25	3,90	3,44	0,33	**
CA-3	3,51	3,65	4,10	3,75	0,25	Máx. 10
CA-4	3,06	3,05	3,60	3,24	0,26	Máx. 8

Nota: CA-1 – Carvão Ativado Granular (Fabricante 1); CA-2 – Carvão Ativado Granular moído (Fabricante 1 – moído na UFES); CA-3 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 1); CA-4 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 2); ** - Produzido em laboratório a partir do CA-1; σ – Desvio padrão.

A Tabela 5.10 mostra que o valor médio do teor de umidade do CA-1 determinado no laboratório foi maior que o valor apresentado pelo fabricante no boletim técnico. Já o CA-3 e CA-4 apresentaram teores de umidade inferiores àqueles apresentados pelos seus respectivos fabricantes.

O total de água presente em amostras de carvão ativado é resultante da combinação entre umidade superficial e a inerente ao produto (PIZA, 2008). Logo, segundo Welham e Williams (1998), a redução da granulometria do CA-1 para obtenção do CA-2 reduziu a área superficial específica e a densidade de poros deste e, por consequência, pode ter provocado a redução do teor de umidade superficial do CA-2.

5.3.6 Teor de material volátil

A Tabela 5.11 apresenta os resultados do teor de material volátil para três análises realizadas com os quatro tipos de carvão estudado, assim como, a média dos resultados, o desvio padrão e os dados fornecidos pelo fabricante para comparação com os resultados encontrados.

Tabela 5.11 – Teor de material volátil, média, desvio padrão e dados dos fabricantes do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4

TEOR DE MATERIAL VOLÁTIL (%)						
Carvão ativado	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Média	σ	Dados do fabricante
CA-1	0,297	0,281	0,301	0,293	0,009	NI
CA-2	0,313	0,317	0,321	0,317	0,003	**
CA-3	0,347	0,345	0,351	0,348	0,002	NI
CA-4	0,369	0,363	0,375	0,369	0,005	NI

Nota: CA-1 – Carvão Ativado Granular (Fabricante 1); CA-2 – Carvão Ativado Granular moído (Fabricante 1 – moído na UFES); CA-3 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 1); CA-4 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 2); ** - Produzido em laboratório a partir do CA-1; NI – Não foi informado no boletim técnico do fabricante; σ – Desvio padrão.

Os parâmetros físicos afetados diretamente pelo teor de material volátil são: área superficial específica e distribuição de porosidade. Um alto teor de materiais voláteis geralmente significa valores baixos de área superficial específica (GONTIJO, 1996).

5.3.7 Teor de cinzas

A Tabela 5.12 apresenta os resultados do teor de cinzas para três análises realizadas com os quatro tipos de carvão estudado, assim como, a média dos resultados, o desvio padrão e os dados fornecidos pelo fabricante para comparação com os resultados encontrados.

Tabela 5.12 – Teor de cinzas, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4

TEOR DE CINZAS (%)						
Carvão ativado	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Média	σ	Dados do fabricante
CA-1	5,90	5,50	5,72	5,71	0,16	NI
CA-2	11,46	11,22	11,51	11,40	0,13	**
CA-3	14,31	14,26	14,35	14,31	0,04	NI
CA-4	8,92	9,24	9,07	9,08	0,13	Máx. 12

Nota: CA-1 – Carvão Ativado Granular (Fabricante 1); CA-2 – Carvão Ativado Granular moído (Fabricante 1 – moído na UFES); CA-3 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 1); CA-4 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 2); ** - Produzido em laboratório a partir do CA-1; NI – Não foi informado no boletim técnico do fabricante; σ – Desvio padrão.

Geralmente as cinzas são indesejáveis em um carvão ativado, pois podem alterar o pH das soluções e contaminá-las com sais (SMÍSEK; CERNÝ, 1970). Neste trabalho foi observado maiores teores de cinzas em pH altamente básico característico do CA-2, CA-3 e CA-4. O CA-1, que apresentou pH levemente básico, obteve o menor teor de cinzas.

Pode-se constatar na Tabela 5.12 a afirmação feita por Jaguaribe *et al.* (2005), que carvões ativados comerciais possuem teor de cinzas de até 15%.

5.3.8 Análise do espectro de infravermelho

Os espectros vibracionais no infravermelho (FTIR) das amostras de carvão ativado foram tomados na região de 4000 a 500 cm^{-1} . O gráfico 5.14 mostra os espectros FTIR do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.

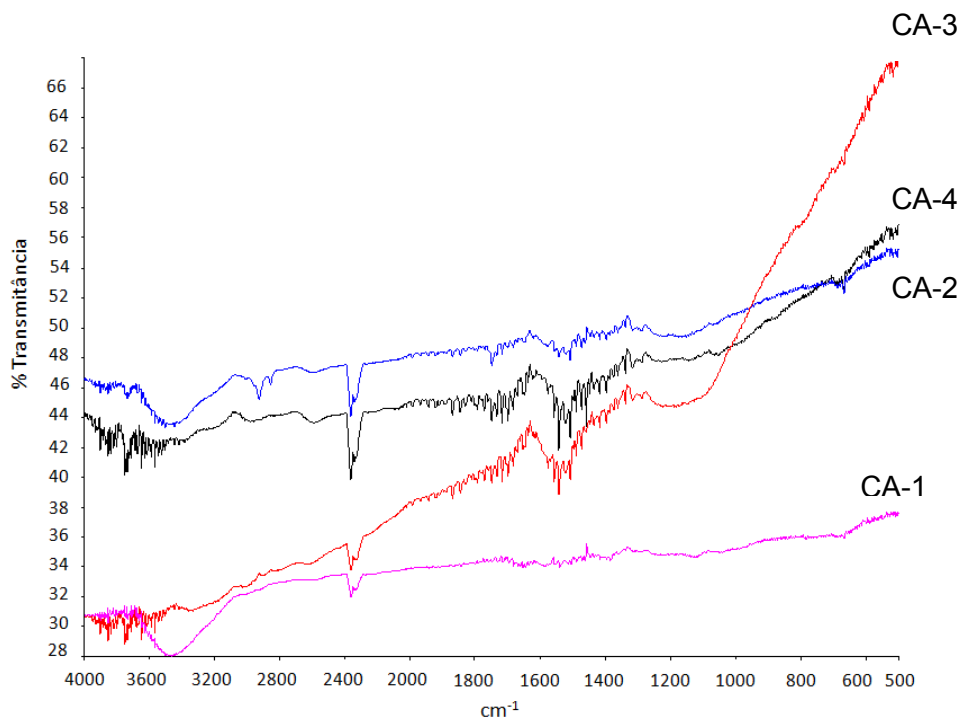


Gráfico 5.14 – Espectro vibracional FTIR para amostras de carvão

No gráfico 5.14 pode-se observar que as bandas de transição vibracionais nas amostras de CA-1 e CA-2 são muito semelhantes, com exceção da pequena banda de transmissão próxima de 2900 cm^{-1} , verificada apenas no CA-2. De acordo com Puziy *et al.* (2003), essa frequência é atribuída aos estiramentos de hidrogênio ligados a carbonos alifáticos (C—H) da estrutura do carvão, indicando uma estrutura pouco oxidada.

Puziy *et al.* (2003), afirmam, ainda, que a larga banda próxima a 1450 cm^{-1} , presente no CA-2, CA-3 e CA-4, indica a presença de cadeias ramificadas de carbono e hidrogênio, pois são formadas a partir de grupamentos do tipo —CH₂—, confirmando assim, uma superfície pouco oxidada.

O pH elevado indica ausência de grupos ácidos com oxigênio na superfície do carvão ativado (STRELKO; MALIK, 2002). Como foi observado no item 5.3.3, o valor de pH dos carvões foi igual a 7,93 (CA-1), 9,08 (CA-2), 9,15 (CA-3) e 9,65 (CA-4).

5.3.9 Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas com os objetivos de investigar a presença de fases cristalinas nos carvões e de comparar o CA-1 e o CA-2 para verificar se o processo de moagem, no moinho de aço com bolas de cerâmica, contaminou a amostra CA-2. A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.

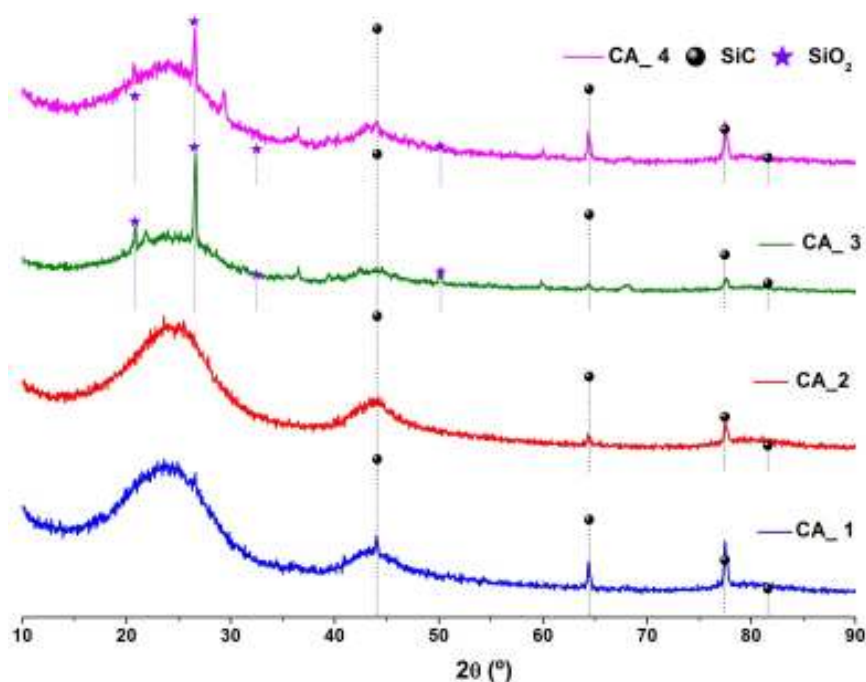


Figura 5.1 – Difratogramas de raios-X do CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4. Os símbolos indicam as posições esperadas para as fases quartzo (SiO_2) - Ficha JCPDS-893606 - e Carbeto de Silício Cúbico (SiC) - Ficha JCPDS-491623

A Figura 5.1 mostra que as amostras CA-3 e CA-4 contêm Dióxido de Silício (SiO_2) na fase quartzo, além de Carbeto de Silício (SiC). Já as amostras CA-1 e CA-2 mostram apenas a presença de SiC. A presença dos picos intensos devidos ao quartzo nas amostras CA-3 e CA-4 é consistente com os teores de cinzas mais elevados nessas duas amostras, em comparação com as amostras CA-1 e CA-2.

Os picos devidos ao carbeto de silício presentes no CA-1 diminuíram em intensidade quando ele foi moído e transformado em CA-2; além disso, nenhuma nova fase cristalina (além do carbeto de silício) foi detectada no difratograma de raios-X da amostra CA-2. Assim, pode-se concluir que a moagem não contaminou a amostra com quantidades apreciáveis de fases cristalinas, embora a amostra CA-2 tenha apresentado maior teor de cinzas quando comparada à amostra CA-1.

5.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas foram realizadas com o objetivo de verificar a existência de correlação de Pearson e significância ($p \leq 0,05$) entre as próprias características físico-químicas do carvão e entre as características físico-químicas e os parâmetros de adsorção de Freundlich (K_A e $q_{A,máx}$), tanto em ADD quanto em AF (Tabela 5.13).

Tabela 5.13 - Correlação de Pearson e significância entre as variáveis físico-químicas e entre as variáveis físico-químicas e as de adsorção de Freundlich em ADD e AF

ÁGUA DESTILADA E DEIONIZADA			ÁGUA FILTRADA		
Variáveis	Correlação de Pearson (r)	Significância	Variáveis	Correlação de Pearson (r)	Significância
ASE x VM	0,966	0,05	ASE x VM	0,966	0,05
ASE x K_A	- 0,476	NS	ASE x K_A	- 0,939	NS
ASE x $q_{A,máx}$	- 0,910	NS	ASE x $q_{A,máx}$	- 0,987	NS
ASE x pH	- 0,809	NS	ASE x pH	- 0,809	NS
ASE x NI	0,081	NS	ASE x NI	0,081	NS
ASE x MV	- 0,835	NS	ASE x MV	- 0,835	NS
ASE x Um	0,843	NS	ASE X Um	0,843	NS
ASE x Cinzas	- 0,879	0,01	ASE x Cinzas	- 0,879	0,01
VM x K_A	- 0,657	NS	VM x K_A	- 0,936	NS
VM x $q_{A,máx}$	- 0,947	NS	VM x $q_{A,máx}$	- 0,988	NS
VM x Um	0,698	NS	VM x Um	0,698	NS
VM x NI	- 0,139	NS	VM x NI	- 0,139	NS
VM x MV	- 0,853	NS	VM x MV	- 0,853	NS
VM x Cinzas	- 0,764	0,05	VM x Cinzas	- 0,764	0,05
NI x K_A	0,370	NS	NI x K_A	- 0,612	NS
NI x $q_{A,máx}$	0,318	NS	NI x $q_{A,máx}$	- 0,144	NS
Cinzas x pH	0,601	NS	Cinzas x pH	0,601	NS

Nota: ASE: área superficial específica; VM: volume de microporos totais; K_A : constante de adsorção de Freundlich; $q_{A,máx}$: capacidade máxima adsortiva do modelo de Freundlich; NI: número de iodo; MV: teor de materiais voláteis; Um: teor umidade; Cinzas: teor de cinzas; NS: não significativa.

A Tabela 5.13 mostra que as correlações ASE x VM, ASE x Cinzas e VM x Cinzas foram significativas, ou seja, apresentaram valor de $p \leq 0,05$. A ausência de significância entre as outras variáveis, mesmo com altas correlações, ocorreu devido ao baixo número de repetições dos experimentos.

O valor de r igual a 0,966 da correlação ASE x VM indica uma forte associação positiva entre a área superficial do carvão e o volume de microporos, ou seja, quanto maior for a área superficial, maior será o volume de microporos nos carvões estudados, o que já era esperado.

Os valores negativos indicam que quando uma variável aumenta, a outra sempre diminui. Na correlação ASE x Cinzas o valor de r foi igual a - 0,879, ou seja, quanto maior o teor de cinzas, menor será a área superficial dos carvões estudados. Da mesma forma, o valor de r da correlação VM x Cinzas foi igual a - 0,764. Apesar do valor não estar muito próximo a - 1, a análise foi significativa e indicou que quanto maior for o teor de cinzas, menor será o volume de microporos presentes nos carvões.

As correlações: ASE x K_A ; ASE x $q_{A,máx}$; VM x K_A ; VM x $q_{A,máx}$ apresentaram valores de r negativos, porém, esses resultados não estão de acordo com o que diz a literatura, pois, teoricamente, quanto maior a ASE e o VM, maior seria a $q_{A,máx}$ para moléculas pequenas, como é o caso do 2,4-D. Por outro lado, esses resultados podem estar relacionados com o tipo de poro de cada carvão, já que o CA-3, que apresentou menor ASE, foi o carvão que apresentou melhor capacidade de adsorção do 2,4-D. O tipo de poro presente na superfície do CA pode ajudar ou dificultar a adsorção de moléculas.

Verificou-se que não houve correlação entre o NI e a $q_{A,máx}$ como também foi observado por Donati *et al.* (1994) e nem entre o NI e a ASE. Também não foi observada correlação entre o NI e o VM.

O valor de r para ASE x Um foi de 0,843 e para VM x Um foi igual a 0,698. Apesar da análise não ter sido significativa e dos valores do coeficiente de determinação não terem sido muito próximos a 1, a correlação pode indicar que quanto maior a ASE e o volume poros totais (micro e mesoporos), maior será o teor de umidade dos CAs estudados.

O valor de r da ASE x MV foi igual a - 0,835 e do VM x MV foi de - 0,853. Essa correlação também não foi significativa devido às poucas repetições, porém o valor negativo mostrou que quanto maior for a ASE e o VM, menor será o teor de MV, como foi afirmado por Gotinjo (1996) e citado no item 5.3.6.

Também foram realizadas análises de correlação entre o teor de cinzas e o pH e verificou-se que o valor de r foi de 0,601. Apesar da análise não ter sido significativa e do valor de r ter sido baixo, a correlação positiva indica que quanto maior o teor de

cinzas, maior será o pH. Mais repetições poderiam tornar a análise significativa e o valor de r mais próximo de 1.

A Tabela 5.14 apresenta os valores mínimo e máximo da $q_{A,máx}$ em ADD e em AF, assim como as médias, os desvios padrão e os coeficientes de variação para realizar uma análise descritiva dos dados.

Tabela 5.14 - Valores mínimo e máximo da $q_{A,máx}$ de Freundlich em ADD e em AF, médias, desvios padrão e coeficientes de variação

	Mínimo	Máximo	Médias	Desvio Padrão	Coef. Variação
$q_{A,máx}$ - ADD	102,4	121,9	109,9	8,6	7,8%
$q_{A,máx}$ - AF	94,3	127,7	111,6	16,7	14,9%

Os valores apresentados na Tabela 5.14 mostraram uma média de $q_{A,máx}$ ligeiramente superior para os experimentos realizados com água filtrada, o que também ocorreu com o desvio padrão e com a dispersão relativa (coeficiente de variação).

Foram utilizados dois modelos para os testes de hipóteses: o modelo de Mann Whitney e o modelo de Levene. Vale ressaltar que sempre que o nível descritivo (significância) dos testes de hipóteses forem maior que 5%, aceita-se a hipótese de igualdade entre os parâmetros.

O teste não paramétrico (devido ao tamanho das amostras) de Mann Whitney foi utilizado para comparar as distribuições das quantidades de adsorção obtidas com ADD e AF, concluindo, com significância $p = 0,724$ (72,4%), que não há diferença entre elas.

O teste de Levene foi utilizado para avaliar a homogeneidade das variâncias dos grupos, indicando, com significância $p = 0,344$, que as variâncias devem ser consideradas iguais, embora os experimentos com AF tenham apresentado desvio padrão maior (uma explicação para isso é o tamanho da amostra).

6 - CONCLUSÕES

- A moagem do CA-1 para obtenção do CA-2 reduziu a ASE, o volume de microporos, o teor de umidade, e o número de iodo e aumentou a densidade, o pH, o teor de cinzas e o teor de material volátil; e apesar do CA-1 e CA-2 terem apresentado maior ASE e volume de microporos, quando comparados ao CA-3 e CA-4, eles foram menos eficientes na remoção do 2,4-D, pois apresentaram menores valores de n , K_A e $q_{A,máx}$, tanto em ADD, quanto em AF;
- A moagem do CA-1 para obtenção do CA-2, reduziu a ASE, pois, provavelmente, provocou a redução da densidade dos poros devido à compactação sofrida e também diminuiu a remoção (%) de 2,4-D pelo CA-2 comparando com as mesmas massas utilizadas para o CA-1, mas não alterou significativamente os valores de $q_{A,máx}$ e Q_M ;
- A isoterma foi o melhor indicador da potencialidade do uso dos CAs estudados para remoção do 2,4-D em água;
- A partir da elaboração dos gráficos das isotermas de Freundlich e de Langmuir, pode-se concluir que $CA-3 > CA-4 > CA-1 > CA-2$ em ADD e $CA-3 > CA-4 > CA-1$ em AF;
- Os valores de Q_M , que representaram a concentração máxima da fase adsorvente quando a superfície dos sítios ativos são saturados com adsorvato, indicaram o mesmo que os gráficos das isotermas de Freundlich e de Langmuir;
- Análises estatísticas mostraram que, apesar dos experimentos em AF terem apresentado melhor capacidade de adsorção máxima ($q_{A,máx}$) 2,4-D no CA-3 e no CA-4, não há diferenças entre as distribuições das quantidades de adsorção (teste de Mann Whitney), nem tão pouco nas dispersões dos dados (teste de Levene), concluindo, portanto, que não há diferença entre os resultados dos ensaios em ADD e AF;

-
- A capacidade máxima adsortiva dos carvões estudados pode estar relacionada com o tipo de poro envolvido, já que o carvão que apresentou a maior ASE (CA-1) teve a $q_{A,máx}$ bem menor que o carvão com menor ASE (CA-3), que, por sua vez, apresentou a maior $q_{A,máx}$;
 - Apenas as correlações de Pearson: ASE x VM; ASE x Cinzas e VM x Cinzas foram significativas com $p \leq 0,05$;
 - Não houve correlação entre NI x $q_{A,máx}$ e nem entre NI x ASE e NI x VM;

7 - RECOMENDAÇÕES

- Mais testes com diferentes CA devem ser feitos para comprovar que a moagem realmente não interfere na adsorção do 2,4-D pelo CA;
- Isotermas com diferentes valores de pH também devem ser feitas para verificar qual é a faixa de pH ideal de adsorção de 2,4-D pelos CA;
- Verificar se os CA apresentam a mesma capacidade de remoção do 2,4-D caso as concentrações sejam reduzidas;
- Fazer as análises de isotermas em AF no mesmo dia de coleta para evitar que suas características mudem;
- Se possível, fazer análises que identifiquem o tipo de poro de cada CA testado;
- Realizar mais repetições de análises para tratamento estatístico;
- Identificar a marca do CA e suas características físico-químicas para critério de comparação com outros trabalhos.

8 - REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 11834*: Carvão ativado pulverizado - Especificação. Código Secundário: EB 2133. Rio de Janeiro, 1991.

_____. *NBR 12073*: Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo. Código Secundário: MB 3410. Rio de Janeiro, 1991.

_____. *NBR 12076*: Carvão ativado pulverizado - Determinação da massa específica aparente. Código Secundário: MB 3413. Rio de Janeiro, 1991.

ALBUQUERQUE JÚNIOR, E. C. *et al.* Otimização das variáveis do processo de produção de carvões ativados a partir do mesocarpo do coco verde. In: *22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais...*, Joinville, SC. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES. 2003. v. 1. p. 1-12.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 11 nov. 2010.

_____. Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 02 jun. 2003. Disponível em: <<http://www.in.gov.br>>. Acesso em: 22 jun. 2011.

APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Works Association; WPCF – Water Pollution Control Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th ed., Washington, DC., 2005.

ASTM - AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. *D 3838-1980*: Standard Test Method for pH of Activated Carbon. 1999.

_____. *D 2867-2004*: Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon. 2004.

_____. *D 5832-1998*: Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples. 2003.

_____. *D 2866-1994*: Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. 1999.

_____. *D 3860-1998*: Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. 2003.

AUSTRALIA. National Health and Medical Research Council. *Australian Drinking Water Guidelines*, 1996. Disponível em: <http://www.nhmrc.gov.au/_files_nhmrc/file/publications/synopses/eh19.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2010.

AWWA – American Water Works Association. *Water quality and treatment: a handbook on drinking water*, 5th ed. USA: McGraw-Hill Inc., 1999.

AYAR, N.; BILGIN, B.; ATUN, G. Kinetics and equilibrium studies of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption on bituminous shale. *Chemical Engineering Journal*, v. 138, p. 239-248, 2008.

BARCELLOS, D. C. *Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo*. 2007. 161 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Ciência Florestal da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

BOEHM, P. H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks on other carbons. *Carbon*. V. 32, p. 759-769, 1994.

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 08 jan. 2002. Disponível em: <<http://www.in.gov.br>>. Acesso em: 24 nov. 2010.

_____. Decreto nº 5.549, de 22 de setembro de 2005. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 23 set. 2005. Disponível em: <<http://www.in.gov.br>>. Acesso em: 24 nov. 2010.

_____. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. *Presidência da República Federativa do Brasil*, Brasília, 11 de jul. 1989. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br>>. Acesso em: 24 nov. 2010.

_____. Lei nº 9.974, de 06 de junho de 2000. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 07 jun. 2000. Disponível em: <<http://www.in.gov.br>>. Acesso em: 24 nov. 2010.

_____. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 14 dez. 2011. Disponível em: <<http://www.in.gov.br>>. Acesso em: 05 junh. 2012.

BRASIL, C. P.; BRANDÃO, C.C.S. Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais...*, Campo Grande, MS. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 2005.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. v. 60, p. 309 - 319, 1938.

CARRARO, G. *Agrotóxico e Meio Ambiente: Uma proposta de ensino de Ciências e Química*. 1997. 95p. Instituto de Química da Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

CEBALLOS, B. S. O.; DANIEL, L. A.; BASTOS, R. K. X. Tratamento de Água para Consumo Humano: Panorama Mundial e Ações do Prosab. In: PÁDUA, V. L. (coordenador). *Remoção de microorganismos emergentes e microorganismos orgânicos no tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

CLAUDINO, A. *Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes*. 2003. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.

CPP – Comite de la Prevencion et de la Precaution. *Risques sanitaires liés à l'utilisation des produits phytosanitaires*. Ministère de l'ecologie et Du développement durable, fev. 2002, 47 p.

CRITTENDEN *et al.* *Water Treatment: Principles and Design*. 2 ed. MWH, 2005.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley, 1978.

CUSSLER, E. L. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. 2 ed. New York: Cambridge University, 1997. 580 p.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2ª ed. São Carlos: RiMa, 2005. Vol.2. 792 p

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. *Tratamento de água e dos resíduos gerados em Estações de Tratamento de Água*. São Carlos, 2011. 454 p.

DONATI, C. *et al.* Microcystin-LR adsorption by powered activated carbon. *Water Research*, v. 28, n.8, p. 1735-1742, 1994.

EL-SAYED, Y.; BANDOSZ, T. J. Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 273, issue 1, p. 64-72, 2004.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. *Química Nova*, vol. 27, n. 6, 2004.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. *International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides*. Revised version. Rome, 2005.

FARO, L. R. F. *Efectos del pesticida flutriafol sobre la liberacion in vivo de dopamina em el núcleo estriado de ratas. Un estudio mediante microdialisis cerebral*. 2007. Disponível em:

<http://lilianfaro.wikispaces.com/file/view/Seminario+Pesticidas+EUf_2007.ppt>.

Acesso em: 30 mar. 2011.

FERRAZ, E. S. B. A bacia hidrográfica como unidade de estudo, estrutura e processos (apresentação). In: WORKSHOP DO PROJETO PIRACENA, 2, Piracicaba, 1996. *Anais...* Piracicaba: CENA, 1996. p.7.

FORNARI, E. *Manual prático de agroecologia*. São Paulo: Aquariana, 2002.

FOSTER *et al.* New treatment processes for pesticides and chlorinated organics control in drinking water. *Journal IWEM*. v.5, p. 466-477, 1991.

GÉRIN, M. *et al.* (rédacteurs). *Environnement et santé publique - Fondements et pratiques*. Edisem / Tec & Doc, Action Vale, Paris, 2003.

GONTIJO, L. C. *Preparação e caracterização de carvão ativado de endocarpo de coco da Bahia*. 1996. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 1996.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, London, 1982.

HEALTH CANADÁ. FEDERAL PROVINCIAL TERRITORIAL COMMITTEE ON DRINKING WATER (Canada). *Guidelines for Canadian drinking water quality*. Summary table, 2008. Disponível em: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/index-eng.php>. Acesso em: 24 nov. 2010.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. *Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental*. Rafaela Maciel Rebelo *et al.* Brasília: Ibama, 2010. 84 p.

IUPAC. Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part I, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Applied Chemistry*, v.31, 578p., 1972.

JAGUARIBE, E. F.; *et al.* The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 22, n. 1, São Paulo, Jan./Mar., 2005.

KIM, T. Y.; KIM, S. J.; CHO, S. Y. Adsorption and separation characteristics of herbicides onto activated carbon. *Adsorption*, v. 11, p. 217-221, 2005.

KURODA *et al.* Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Anais..., Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 2005.

LANGMUIR, I. A adsorção de gases em superfícies planas de mica vidro, e platina. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, vol. 40, n. 9, p. 1361-1403.

LIBÂNIO, M. *Fundamentos de qualidade e tratamento de água*. 2ª ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2008.

LÓPEZ, F. *et al.* Oxidation of activated carbon: application to vinegar decolorization. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 257, issue 2, p. 173-178, 2003.

MARCHI, G.; MARCHI, E. C. S.; GUIMARÃES, T. G. *Herbicidas: mecanismos de ação e uso*. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2008. 36 p.

MASSCHELEIN, W. J. Adsorption. In: *Unit Processes in Drinking Water Treatment*. Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA. 321-363. 1992.

MENTEN *et al.* *O setor de defensivos agrícolas no Brasil*. SINDAG, 2010. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/dados_mercado.php>. Acesso em: 22 mai. 2011.

MEDEIROS, L. L. *Avaliação do desempenho de carvões ativados de bagaço de cana de açúcar, endocarpo de coco da baía e de coco-babaçu na remoção de cloro residual*. 2001. 51 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, João Pessoa, PB, 2001.

MIERZWA, J. C.; AQUINO, S. F. Contaminantes orgânicos presentes em microquantidades em mananciais de água para abastecimento público. In: PÁDUA, V. L. (coordenador). *Remoção de microorganismos emergentes e microorganismos orgânicos no tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

MORAES, S. L.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Comportamento de pesticidas em águas de diferente composição química. *Revista Analytica*, n. 09, p. 42-47, 2004.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. *Revista Meio Filtrante*, ano 5, edição 22, set/out 2006.

NEW ZEALAND. Ministry of Health. *Drinking water standards for New Zealand*. Wellington, 2005. Disponível em: <[http://www.moh.govt.nz/moh.nsf/0/12F2D7FFADC900A4CC256FAF0007E8A0/\\$File/drinkingwaterstandardsnz-2005.pdf](http://www.moh.govt.nz/moh.nsf/0/12F2D7FFADC900A4CC256FAF0007E8A0/$File/drinkingwaterstandardsnz-2005.pdf)>. Acesso em: 24 nov. 2010.

OLIVEIRA, M. H. A. *Cinética e equilíbrio de adsorção para armazenamento de gás natural*. 2004. 107 p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S. *Introdução ao controle químico*. 14 p. Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá. Disponível em: <http://www.dag.uem.br/napd/up/material_678357_5f5GzGsdgFWA.pdf>. Acesso em: 05 abr. 2011.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J. *Plantas daninhas e seu manejo*. Guaíba: Agropecuária, 2001. 362 p.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. *Biologia e manejo de plantas daninhas*. Curitiba, PR: Ompipax, 2011. 348 p.

OMS – World Health Organization. *The OMS recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification*. 2009.

_____. *Guidelines for drinking-water quality*. Recommendations, 4th ed., 2011.

OMS; UNEPE. *Sound management of pesticides and diagnosis and treatment of pesticide poisoning - A resource toll*. 2006

OPAS – Organização Pan-Americana da Saúde. *Manual de Vigilância da Saúde Populações Expostas a Agrotóxicos*. Brasília, 1996.

PCPDFWIN, Version 1.20. *International Center For Diffraction Data*. JCPDS-ICCD, 1996.

PIZA, A. V. T. *Avaliação da capacidade adsortiva de carvões ativados para a remoção de Diuron e Hexazinona*. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas Naturais e Tecnológicas da Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

PUZIY, I.; PODDUBNAYA, O.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; AND TASCÓN, J. Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air. *Carbon*, v. 41, p. 1181-1191, 2003.

RADOSEVICH, S.; HOLT, J.; GHERSA, C. *Weed Ecology: implications for management*. 2 ed. New York, EUA: John Wiley & Sons, 1997. 589 p.

ROUQUEROL, J. *et al*. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

RUPP, M. T. C. *Utilização de zeólitas no tratamento de efluentes inorgânicos*. 1996. Tese (Doutorado) – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1996.

SELOMULYA, C.; MEEYOO, V.; AMAL, R. Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 74, issue 2, p. 111-122, 1999.

SENS, M. L. *et al*. Remoção e transformação de agrotóxicos. In: PÁDUA, V. L. (coordenador). *Remoção de microorganismos emergentes e microorganismos orgânicos no tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

SILVA, A. S. *Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil*. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. *Active Carbon: manufacture, properties and applications*. New York: Elsevier, 1970.

SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. *Active Carbon: manufacture, properties and applications*. Elsevier, Amsterdam, 1967.

SOARES, A. G. *Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina*. 2001. 153 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001.

SPADOTTO, C. A. *et. al. Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 29p. (Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 42).

STREAT, M.; PATRICK, J. W.; CAMPORRO PEREZ, M. J. Sorption of phenol and *para*-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Research*, v. 29, issue 2, p. 467-472, 1995.

STRELKO JR, V.; MALIK, D. J. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 250, issue 1, p. 213-220, 2002.

SUCEN - Superintendência de Controle de Endemias de São Paulo. *Classificação dos praguicidas*. Disponível em: <<http://www.sucen.sp.gov.br/down/segtrb/sequi2.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2011.

TUROV, V. V. *et al.* Influence of organics on the structure of water absorbed on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 253, issue 1, p. 23-34, 2002.

UNECE – United Nations Economic Commission for Europe. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS): *Part 3: Health hazards*. 3th ed. revisada, United Nations, 2009a.

_____. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS): *Anexo 2: Classification and labelling summary tables Health hazards - A2.17: Acute Toxicity*. 3th ed. revisada, United Nations, 2009b.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Drinking Water Standards and Health Advisories*. Washington, edition 2009. Disponível em: <<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/drinking/dwstandards2009.pdf>>. Acesso em: 24 nov. 2010.

_____. About *Pesticides*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pesticides/about/>>. Acesso em: 05 abr. 2011. 2011a.

_____. *Pesticides Effects*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ebtpages/pestpesticideeffects.html>>. Acesso em: 05 abr. 2011. 2011b.

_____. *Pesticides: Health and Safety*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pesticides/health/human.htm>>. Acesso em: 05 abr. 2011. 2011c.

VAZZOLER, H. *Estudo da adsorção do pesticida atrazina de diferentes qualidades de águas utilizando como adsorvente o carvão ativado*. 2005. 205 f. Dissertação (Mestrado) - Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 2005.

WEBB, P. A.; ORR, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, 1997, p 24.

WELHAM N. J., WILLIAMS J. S. Extended milling of graphite and activated carbon. *Carbon*, v. 36, n. 9, p. 1309-1315, 1998.

ZIMDAHL, R. L. *Fundamentals of weed Science*. San Diego, EUA: Academic Press, 1993. 450 p.

ANEXO A – CLASSIFICAÇÃO DOS HERBICIDAS SEGUNDO O MECANISMO DE AÇÃO

HRAC	Sítio de atuação	Grupo químico	WSSA
A	Inibição da acetil CoA carboxilase (ACCase)	Ariloxifenoxipropionatos (FOPs)	1
		Ciclohexanodionas (DIMs)	1
		Fenilpirazolininas (DENs)	1
B	Inibição da acetolactato sintase (ALS) (ou acetohidróxidoácido sintase – AHAS)	Sulfonilureias	2
		Imidazolinonas	2
		Triazolopirimidinas	2
		Pirimidinil (tio) benzoatos	2
		Sulfonilaminocarboniltriazolinonas	2
C1	Inibição da fotossíntese no fotossistema II	Triazinas	5
		Triazinonas	5
		Triazolinonas	5
		Uracilas	5
		Piridazinonas	5
		Fenil-carbamatos	5
C2	Inibição da fotossíntese no fotossistema II	Ureias	7
		Amidas	7
C3	Inibição da fotossíntese no fotossistema II	Nitrilas	6
		Benzotiadiazinonas	6
		Fenil-piridazininas	6
D	Inibição da fotossíntese no fotossistema I	Bipiridíliuns	22
		Difeniléteres	14
		Fenilpirazoles	14
		N-fenilftalimidas	14
		Tiadiazoles	14
		Oxadiazoles	14
		Triazolinonas	14
		Oxazolidinedionas	14
		Pirimidindionas	14
		Outros	14
F1	Inibição da biossíntese de carotenóides na fitoeno desaturase (PDS)	Piridazinonas	12
		Piridinecarboxamidas	12
		Outros	12
F2	Inibição da biossíntese de carotenóides na 4-hidroxifenil-piruvato-dioxigenase (4-HPPD)	Tricetonas	27
		Isoxazoles	27
		Pirazoles	27
		Outros	27
F3	Inibição da biossíntese de carotenóides (alvo desconhecido)	Triazoles	11
		Isoxazolidinonas	13
		Difeniléteres	11
G	Inibição da EPSP sintase	Glicinas	9
H	Inibição da glutamina sintetase	Ácido fosfínico	10

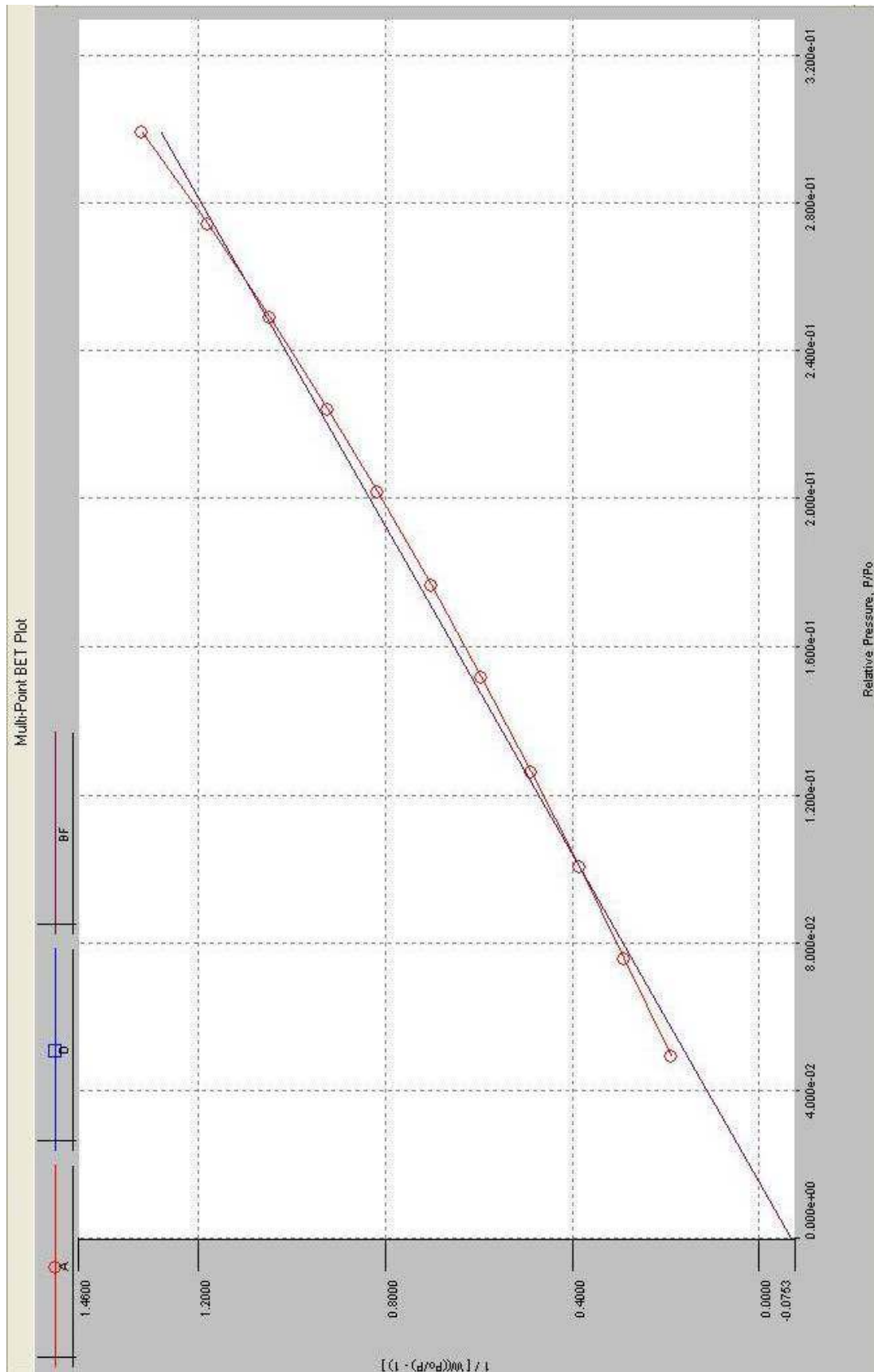
ANEXO A – CLASSIFICAÇÃO DOS HERBICIDAS SEGUNDO O MECANISMO DE AÇÃO

(Continuação)

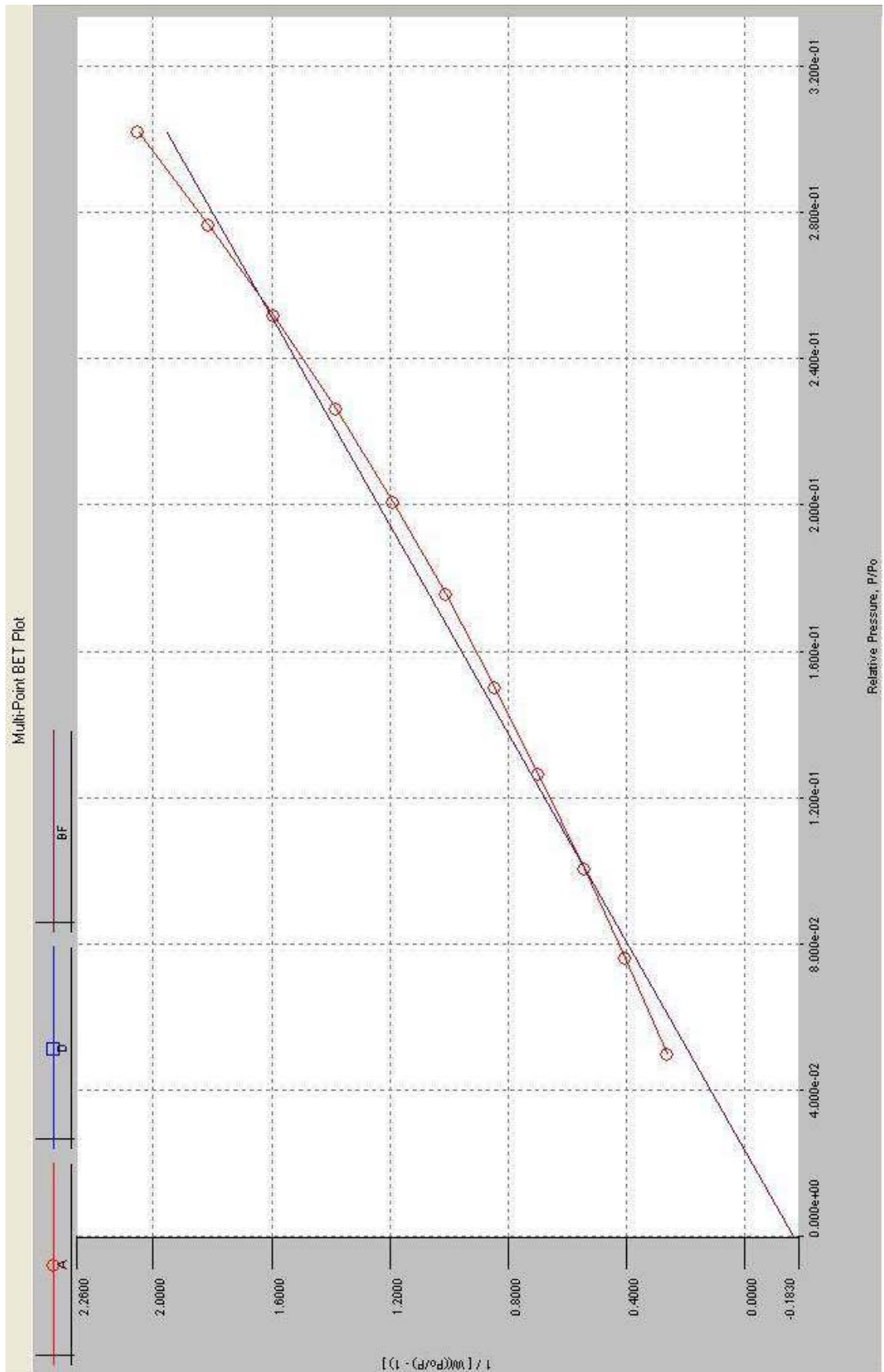
HRAC	Sítio de atuação	Grupo químico	WSSA
I	Inibição da DHP (dihidropteroato sintetase)	Carbamatos	18
K1	Inibição da formação de microtúbulos	Dinitroanilinas	3
		Fosforoamidatos	53
		Piridinas	3
		Benzamidas	3
		Ácido benzóico	3
K2	Inibição da mitose	Carbamatos	23
K3	Inibição da divisão celular (ou Inibição de VLCFA)	Cloroacetamidas	15
		Acetamidas	15
		Oxiacetamidas	15
		Tetrazolinonas	15
		Outros	15
L	Inibição da síntese de (celulose) parede celular	Nitrilas	20
		Benzamidas	21
		Triazolocarboxamidas	27
		Ácido quinolinocarboxílico	26/27
M	Desacopladores (Disruptores de membrana)	Dinitrofenóis	24
N	Inibição da síntese de lipídeos – diferentes de inibidores da ACCase	Tiocarbamatos	8
		Fosforoditioatos	8
		Benzofuranas	16
		Ácido clorocarbônico	26
O	Mimetizadores da auxina	Ácido fenóxicarboxílico	4
		Ácido benzóico	4
		Ácido piridinecarboxílico	4
		Ácido quinolinocarboxílico	4
		Outros	4
P	Inibidores do transporte de auxinas	Ftalamatos	19
		Semicarbazonas	19
R	
S	
.	
Z	Desconhecidos	Ácido arilaminopropiônico	25
		Pirazóliuns	26
		Organoarsenicais	17
		Outros	

Nota: Para evitar confusões com “I” e “O”, as categorias “J” e “Q” foram omitidas. Novos herbicidas serão classificados nos respectivos grupos ou em novos grupos (R, S, T...).

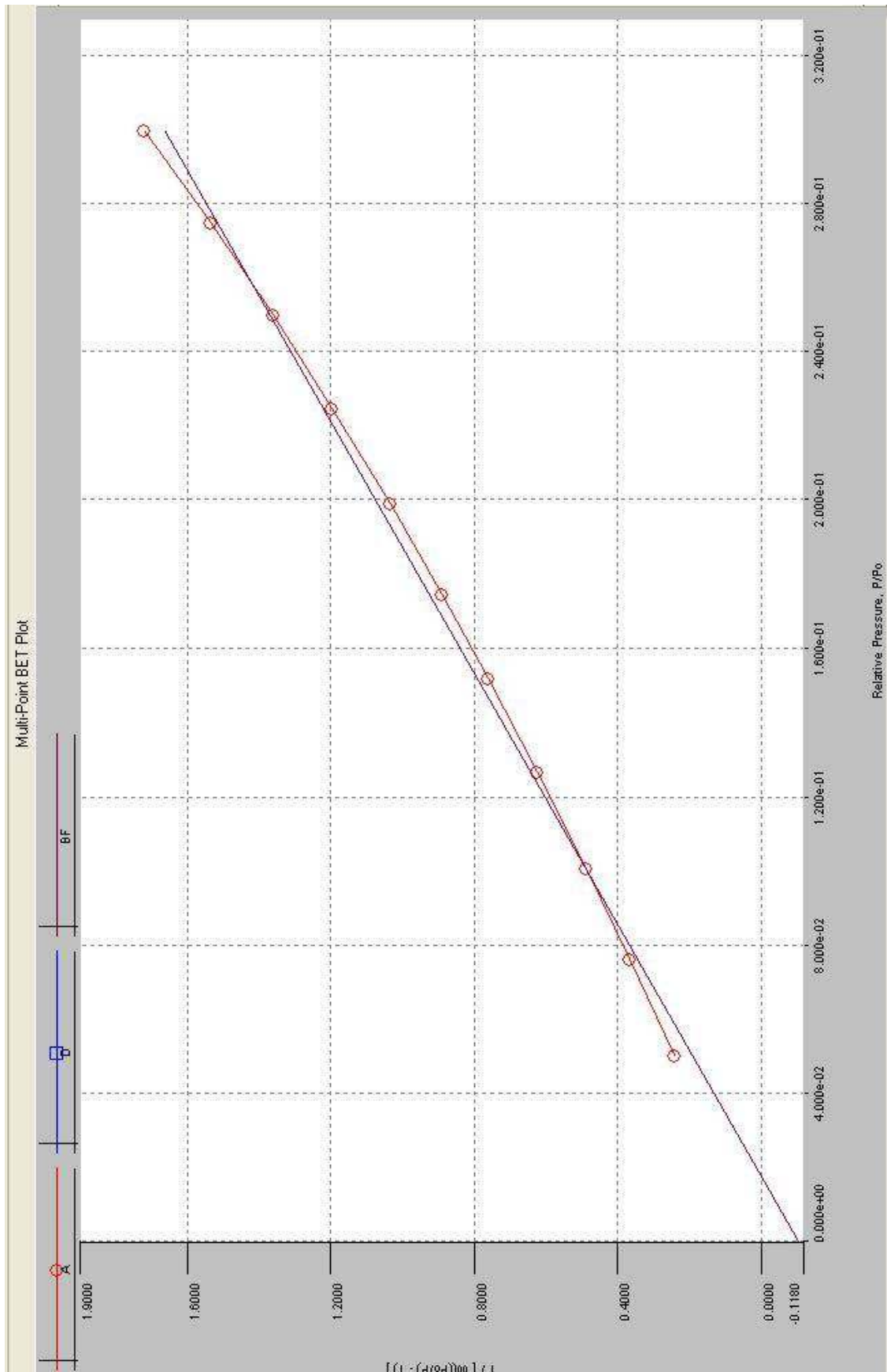
APÊNDICE Aa – LINEARIZAÇÃO DO MODELO BET PARA ANÁLISE DE ASE DO CA-1



APÊNDICE Ac - LINEARIZAÇÃO DO MODELO BET PARA ANÁLISE DE ASE DO CA-3



APÊNDICE Ad - LINEARIZAÇÃO DO MODELO BET PARA ANÁLISE DE ASE DO CA-4



APÊNDICE B – VALORES UTILIZADOS PARA ELABORAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Tabela B – Concentração do 2,4-D e valores de absorvância para elaboração da curva de calibração

Concentração de 2,4-D (mg/L)	Absorvância (u.a)
2	0,017
5	0,043
10	0,087
20	0,174
30	0,261
50	0,435
65	0,563
85	0,734
100	0,864
115	0,991
150	1,302
200	1,723

**APÊNDICE Ca – PARÂMETROS PARA ELABORAÇÃO DAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH E DE LANGMUIR
PELA FORMA LINEAR E NÃO LINEAR LINEAR EM ÁGUA DESTILADA E DEIONIZADA E ÁGUA FILTRADA**

CA-1 – ÁGUA DESTILADA E DEIONIZADA									
Conjunto	Massa de carvão (g)	Concentração inicial de 2,4-D (mg/L)	Concentração final (mg/L) CA	Massa adsorvida (mg)	Concentração de equilíbrio (mg/g) qA	log CA	log qA	Remoção (%)	CA/qA
168 horas	0,050	103,00	59,05	4,40	87,91	1,77	1,94	42,67	0,67
168 horas	0,100	103,00	24,86	7,81	78,14	1,40	1,89	75,86	0,32
168 horas	0,150	103,00	18,12	8,49	56,59	1,26	1,75	82,41	0,32
168 horas	0,200	103,00	7,19	9,58	47,91	0,86	1,68	93,02	0,15
168 horas	0,250	103,00	2,30	10,07	40,28	0,36	1,61	97,76	0,06
168 horas	0,300	103,00	1,49	10,15	33,84	0,17	1,53	98,55	0,04
168 horas	0,350	103,00	1,37	10,16	29,04	0,14	1,46	98,67	0,05
168 horas	Sem carvão	103,00	101,60	–	–	–	–	–	–

Nota: CA-1 – Carvão Ativado Granular (Fabricante 1).

CA-1 – ÁGUA FILTRADA									
Conjunto	Massa de carvão (g)	Concentração inicial de 2,4-D (mg/L)	Concentração final (mg/L) CA	Massa adsorvida (mg)	Concentração de equilíbrio (mg/g) qA	log CA	log qA	Remoção (%)	CA/qA
48 horas	0,050	102,42	61,72	4,07	81,40	1,79	1,91	39,74	0,76
48 horas	0,100	102,42	41,26	6,12	61,16	1,62	1,79	59,72	0,67
48 horas	0,150	102,42	24,74	7,77	51,78	1,39	1,71	75,84	0,48
48 horas	0,200	102,42	22,19	8,02	40,12	1,35	1,60	78,34	0,55
48 horas	0,250	102,42	14,51	8,79	35,16	1,16	1,55	85,83	0,41
48 horas	0,300	102,42	9,05	9,34	31,12	0,96	1,49	91,17	0,29
48 horas	0,350	102,42	6,84	9,56	27,31	0,83	1,44	93,32	0,25
48 horas	0,400	102,42	4,86	9,76	24,39	0,69	1,39	95,25	0,20
48 horas	Sem carvão	102,42	101,02	–	–	–	–	–	–

Nota: CA-1 – Carvão Ativado Granular (Fabricante 1).

**APÊNDICE Cb – PARÂMETROS PARA ELABORAÇÃO DAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH E DE LANGMUIR
PELA FORMA LINEAR E NÃO LINEAR EM ÁGUA DESTILADA E DEIONIZADA**

CA-2 - ÁGUA DESTILADA E DEIONIZADA									
Conjunto	Massa de carvão (g)	Concentração inicial de 2,4-D (mg/L)	Concentração final (mg/L) CA	Massa adsorvida (mg)	Concentração de equilíbrio (mg/g) qA	log CA	log qA	Remoção (%)	CA/qA
168 horas	0,050	104,05	64,16	3,99	79,77	1,81	1,90	38,33	0,80
168 horas	0,100	104,05	36,95	6,71	67,09	1,57	1,83	64,48	0,55
168 horas	0,150	104,05	16,49	8,76	58,37	1,22	1,77	84,15	0,28
168 horas	0,200	104,05	13,12	9,09	45,47	1,12	1,66	87,39	0,29
168 horas	0,250	104,05	8,35	9,57	38,28	0,92	1,58	91,98	0,22
168 horas	0,300	104,05	6,14	9,79	32,64	0,79	1,51	94,10	0,19
168 horas	0,350	104,05	4,63	9,94	28,41	0,67	1,45	95,55	0,16
168 horas	0,400	104,05	3,81	10,02	25,06	0,58	1,40	96,33	0,15
168 horas	Sem carvão	104,05	102,77	–	–	–	–	–	–

Nota1: CA-2 – Carvão Ativado Granular moído (Fabricante 1 – moído na UFES).

Nota2: Não foi realizado ensaio de isoterma em água filtrada para o CA-2, pois um dos objetivos da pesquisa era verificar se a redução da granulometria aumentava ou diminuía a eficiência do CA-2.

**APÊNDICE Cc – PARÂMETROS PARA ELABORAÇÃO DAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH E DE LANGMUIR
PELA FORMA LINEAR E NÃO LINEAR EM ÁGUA DESTILADA E DEIONIZADA E ÁGUA FILTRADA**

CA-3 – ÁGUA DESTILADA E DEIONIZADA									
Conjunto	Massa de carvão (g)	Concentração inicial de 2,4-D (mg/L)	Concentração final (mg/L) CA	Massa adsorvida (mg)	Concentração de equilíbrio (mg/g) qA	log CA	log qA	Remoção (%)	CA/qA
168 horas	0,030	102,42	70,09	3,23	107,75	1,85	2,03	31,56	0,65
168 horas	0,060	102,42	43,35	5,91	98,45	1,64	1,99	57,67	0,44
168 horas	0,075	102,42	33,23	6,92	92,25	1,52	1,96	67,55	0,36
168 horas	0,090	102,42	23,81	7,86	87,34	1,38	1,94	76,75	0,27
168 horas	0,120	102,42	11,72	9,07	75,58	1,07	1,88	88,56	0,16
168 horas	0,140	102,42	8,00	9,44	67,44	0,90	1,83	92,19	0,12
168 horas	0,170	102,42	6,49	9,59	56,43	0,81	1,75	93,66	0,11
168 horas	Sem carvão	102,42	101,37	–	–	–	–	–	–

Nota: CA-3 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 1).

CA-3 – ÁGUA FILTRADA									
Conjunto	Massa de carvão (g)	Concentração inicial de 2,4-D (mg/L)	Concentração final (mg/L) CA	Massa adsorvida (mg)	Concentração de equilíbrio (mg/g) qA	log CA	log qA	Remoção (%)	CA/qA
48 horas	0,030	103,00	68,00	3,50	116,67	1,83	2,07	33,98	0,58
48 horas	0,060	103,00	40,91	6,21	103,49	1,61	2,01	60,28	0,40
48 horas	0,075	103,00	30,09	7,29	97,21	1,48	1,99	70,78	0,31
48 horas	0,090	103,00	23,23	7,98	88,63	1,37	1,95	77,44	0,26
48 horas	0,120	103,00	10,67	9,23	76,94	1,03	1,89	89,64	0,14
48 horas	0,150	103,00	5,67	9,73	64,88	0,75	1,81	94,49	0,09
48 horas	0,180	103,00	3,23	9,98	55,43	0,51	1,74	96,86	0,06
48 horas	0,220	103,00	1,14	10,19	46,30	0,06	1,67	98,89	0,02
48 horas	Sem carvão	103,00	101,14	–	–	–	–	–	–

Nota: CA-3 – Carvão Ativado Pulverizado 103,00 (Fabricante 1).

APÊNDICE Cd – PARÂMETROS PARA ELABORAÇÃO DAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH E DE LANGMUIR PELA FORMA LINEAR E NÃO LINEAR EM ÁGUA DESTILADA E DEIONIZADA E ÁGUA FILTRADA

CA-4- ÁGUA DESTILADA E DEIONIZADA									
Conjunto	Massa de carvão (g)	Concentração inicial de 2,4-D (mg/L)	Concentração final (mg/L) CA	Massa adsorvida (mg)	Concentração de equilíbrio (mg/g) qA	log CA	log qA	Remoção (%)	CA/qA
168 horas	0,030	101,37	71,26	3,01	100,39	1,85	2,00	29,71	0,71
168 horas	0,060	101,37	44,74	5,66	94,38	1,65	1,97	55,86	0,47
168 horas	0,090	101,37	23,35	7,80	86,69	1,37	1,94	76,97	0,27
168 horas	0,120	101,37	10,56	9,08	75,68	1,02	1,88	89,58	0,14
168 horas	0,150	101,37	4,16	9,72	64,81	0,62	1,81	95,89	0,06
168 horas	0,180	101,37	2,19	9,92	55,10	0,34	1,74	97,84	0,04
168 horas	0,210	101,37	1,02	10,03	47,79	0,01	1,68	98,99	0,02
168 horas	Sem carvão	101,37	100,24	–	–	–	–	–	–

Nota: CA-4 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 2).

CA-4 – ÁGUA FILTRADA									
Conjunto	Massa de carvão (g)	Concentração inicial de 2,4-D (mg/L)	Concentração final (mg/L) CA	Massa adsorvida (mg)	Concentração de equilíbrio (mg/g) qA	log CA	log qA	Remoção (%)	CA/qA
48 horas	0,030	102,07	71,26	3,08	102,71	1,85	2,01	30,19	0,69
48 horas	0,060	102,07	44,98	5,71	95,16	1,65	1,98	55,94	0,47
48 horas	0,090	102,07	24,86	7,72	85,79	1,40	1,93	75,64	0,29
48 horas	0,120	102,07	11,14	9,09	75,78	1,05	1,88	89,09	0,15
48 horas	0,150	102,07	4,40	9,77	65,12	0,64	1,81	95,69	0,07
48 horas	0,180	102,07	2,77	9,93	55,17	0,44	1,74	97,29	0,05
48 horas	0,210	102,07	1,61	10,05	47,84	0,21	1,68	98,43	0,03
48 horas	Sem carvão	102,07	101,02	–	–	–	–	–	–

Nota: CA-4 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 2).

APÊNDICE D – TIPO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO 2,4-D PARA O CA-1, CA-2, CA-3 E CA-4 EM ADD E PARA O CA-1, CA-3 E CA-4 EM AF

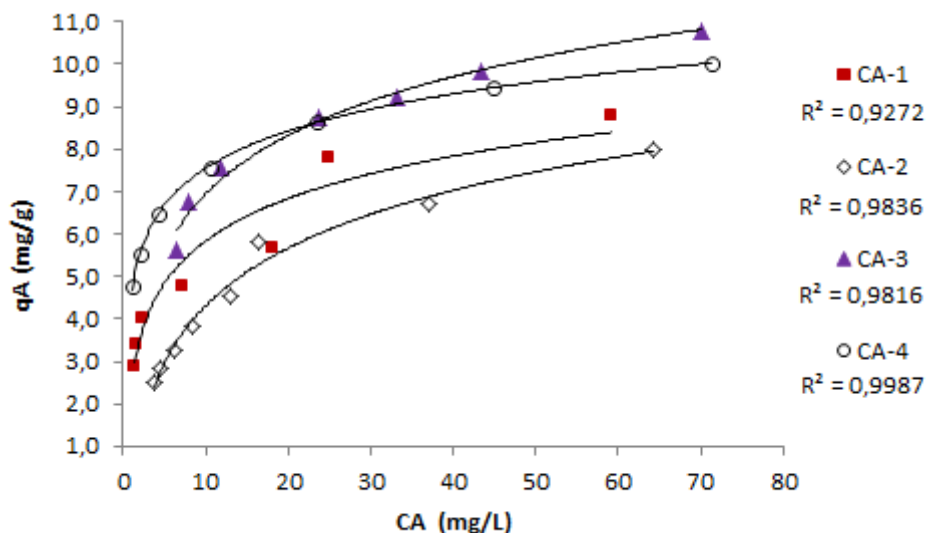


Gráfico D1 – Isotermas de adsorção do 2,4-D pelo CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 em ADD

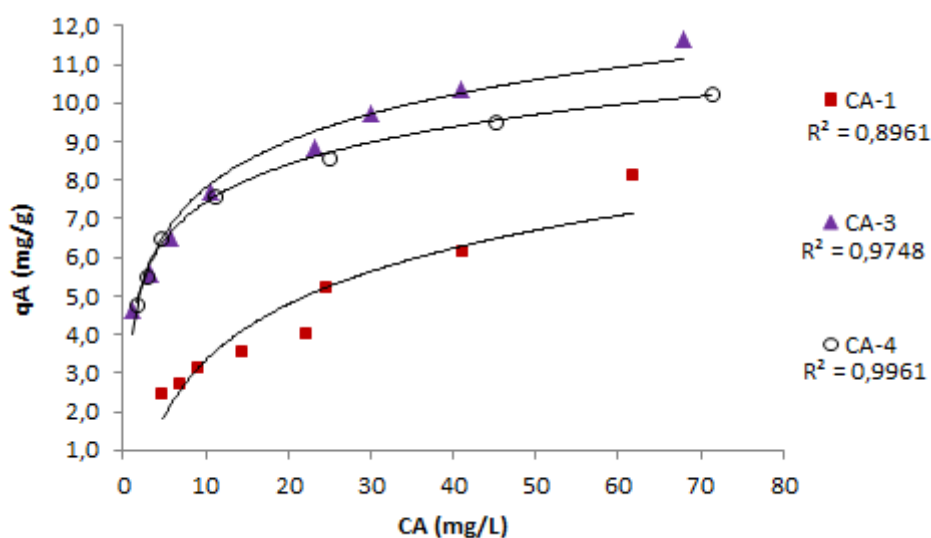


Gráfico D2 – Isotermas de adsorção do 2,4-D pelo CA-1, CA-3 e CA-4 em AF

Os Gráficos D1 e D2 mostram que as isotermas dos quatro carvões estudados, tanto em ADD, quanto em AF, são características do Tipo I e que os valores de R^2 próximos a 1 indicam que o modelo logarítmico representou bem a variação dos dados.