



REGINA CÉLIA MODESTO RASZL

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE HERBICIDA ÁCIDO 2,4-
DICLOROFENOXIACÉTICO EM PROCESSO CONTÍNUO E DESCONTÍNUO
UTILIZANDO-SE DE CARVÃO ATIVO GRANULAR**

Sorocaba
2021



REGINA CÉLIA MODESTO RASZL

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE HERBICIDA ÁCIDO 2,4-
DICLOROFENOXIACÉTICO EM PROCESSO CONTÍNUO E DESCONTÍNUO
UTILIZANDO-SE DE CARVÃO ATIVO GRANULAR**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” na Área de Concentração Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental.

Orientador: Prof^a Dr^a Valquíria de Campos

Sorocaba
2021

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ciências
ambientais

unesp
Sorocaba

R231e Raszl, Regina Célia Modesto

Estudo da adsorção de herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético em processo contínuo e descontínuo utilizando-se de carvão ativo granular / Regina Célia Modesto Raszl. -- Sorocaba, 2021
99 f. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
Orientadora: Valquíria de Campos

1. Herbicida. 2. 2,4-D. 3. Adsorção. 4. Carvão ativo. 5. Remoção de contaminante. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Estudo da adsorção de herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético em processo contínuo e descontínuo utilizando-se de carvão ativo granular

AUTORA: REGINA CÉLIA MODESTO RASZL

ORIENTADORA: VALQUIRIA DE CAMPOS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIAS AMBIENTAIS, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Valquiria de Campos", is shown.

Prof^ª. Dr^ª. VALQUIRIA DE CAMPOS (Participação Virtual)
Departamento Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia, Câmpus de Sorocaba, Unesp

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Thales Augusto de Miranda Medeiros", is shown.

Dr. THALES AUGUSTO DE MIRANDA MEDEIROS (Participação Virtual)
Centro de Ciencias da Natureza - UFSCAR

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Ueslei da Conceição Lopes", is shown.

Dr. UESLEI DA CONCEIÇÃO LOPES (Participação Virtual)
Centro de Ciências da Natureza / Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - Câmpus Lagoa do Sino

Sorocaba, 25 de março de 2021

Dedico esse trabalho aos meus pais **Evaristo** e **Jandira**, ao meu esposo **Armando** e aos meus filhos **Rafael** e **Isabela**.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu saúde física e mental para concluir mais uma etapa da minha vida, além de força e coragem para aproveitar as boas oportunidades que vida nos oferece.

À Prof^a Dr^a Valquíria de Campos, por me aceitar como orientada e por toda a paciência e ajuda prestada durante a realização desse trabalho.

Ao meu esposo Armando, pelo apoio incondicional e compreensão nas horas difíceis.

Ao meu filho Rafael, pela enorme ajuda dada, mesmo em suas horas de descanso e a minha filha Isabela pela paciência com a minha ausência nas horas que precisou do meu auxílio.

Aos meus pais, que são o alicerce da minha formação e caráter, por toda educação, amor e carinho me oferecido.

À toda a minha família pela compreensão e torcida pelo meu sucesso.

Ao Centro Paula Souza por permitir a realização do mestrado através da parceria com a UNESP.

À Etec Rubens de Faria e Souza, na pessoa do Diretor Armando José Raszl , por ceder a estrutura dos laboratórios.

À Faculdade de Engenharia de Sorocaba (FACENS) na pessoa do Engenheiro Caio Henrique Gomes, pelo auxílio nas análises de caracterização dos adsorventes.

Aos meus amigos Edgard, Rodrigo e Luiz Guilherme pela colaboração no desenvolvimento do projeto.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e a Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) pelo espaço, oportunidade e experiência.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meu muito obrigada.

RESUMO

A preocupação com a contaminação dos corpos hídricos por agroquímicos, vem crescendo nos últimos anos com o aumento significativo, do uso dessas substâncias no Brasil. Como os agroquímicos não são, efetivamente, removidos no tratamento convencional da água, processos mais complexos para sua remoção são necessários, para garantir uma água potável livre desses poluentes. O herbicida, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um dos defensivos agrícolas mais comercializados, para controlar diversas espécies de plantas e, uma vez que este contamina os corpos hídricos, faz-se necessário o emprego de técnicas alternativas, que removam este poluente da água, já que as técnicas convencionais de tratamento são incapazes de removê-lo. A adsorção por carvão ativo é um método eficaz e amplamente utilizado, na remoção de poluentes tanto da água para consumo humano como de efluentes. O objetivo do presente trabalho volta-se para o estudo de eficiência na remoção do 2,4-D da água dopada, com carvão ativo e a comparação com a capacidade de adsorção da zeólita natural comercial. No processo descontínuo (batelada) foram avaliados os parâmetros de pH da solução, concentração de adsorvente e concentração inicial de poluente, a fim de verificar as variáveis mais adequadas. Após adsorção, as amostras foram filtradas em membrana de 0,45 μm e a detecção do 2,4-D residual efetuada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os resultados obtidos foram em torno de 97,3% de remoção do poluente pelo carvão ativo e a capacidade máxima de adsorção encontrada pela isoterma de Langmuir aplicando-se o algoritmo de Marquadt-Levenberg (mínimos quadrados) foi de aproximadamente 88 mg g^{-1} . Já a zeólita analisada teve baixa eficiência de remoção (em torno de 5%). No processo contínuo (leito fixo), a capacidade de adsorção do carvão ativo foi de 34,5 mg g^{-1} e os modelos matemáticos utilizados tiveram um bom ajuste dos dados, com desvio em torno de 5,5 % entre os dados experimentais e teóricos, comprovando que os dados obtidos podem ser utilizados para projetar uma coluna de leito fixo de grande escala. A técnica de adsorção pelo carvão ativo, demonstrou ser uma alternativa eficiente de remoção deste poluente da água para consumo humano e de efluentes. O processo de adsorção apresenta características promissoras, sob o aspecto econômico e de eficiência de remoção.

Palavras-chave: herbicida; 2,4-D, adsorção, carvão ativo, remoção de contaminante.

ABSTRACT

The concern with the contamination of water bodies by agrochemicals has been growing in recent years with the significant increase in the use of these substances in Brazil. As the agrochemicals are not effectively removed in conventional water treatment, more complex processes for their removal are necessary to guarantee drinking water free of these pollutants. The herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), is one of the most commercialized pesticides to control several species of plants and, since it contaminates water bodies, it is necessary to use alternative techniques to remove this pollutant from the water, since conventional treatment techniques are unable to remove it. The adsorption by activated carbon is an efficient and widely used method to remove pollutants from drinking water and effluents. The objective of the present work is to study the efficiency of 2,4-D removal from doped water with activated carbon and to compare it with the adsorption capacity of commercial natural zeolite. In the batch process, the parameters of solution pH, adsorbent concentration and initial pollutant concentration were evaluated in order to verify the most appropriate variables. After adsorption, the samples were filtered through a 0.45 μm membrane and the residual 2,4-D was detected by high performance liquid chromatography (HPLC). The results obtained were around 97.3% removal of the pollutant by activated carbon and the maximum adsorption capacity found by the Langmuir isotherm applying the Marquadt-Levenberg algorithm (least squares) was approximately 88 mg g^{-1} . The zeolite analyzed had a low removal efficiency (around 5%). In the continuous process (fixed bed), the adsorption capacity of the activated carbon was 34.5 mg g^{-1} and the mathematical models used had a good data fit, with deviation around 5.5% between experimental and theoretical data, proving that the data obtained can be used to design a large scale fixed bed column. The adsorption technique by activated carbon, proved to be an efficient alternative for removal of this pollutant from drinking water and effluents. The adsorption process presents promising characteristics, under the economical aspect and of removal efficiency.

Keywords: herbicide; 2,4-D, adsorption, activated carbon, contaminant removal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo de agrotóxicos e afins entre 2000 e 2017 no Brasil.....	19
Figura 2 - Consumo de 2,4-D no Brasil.....	20
Figura 3 - Fórmula estrutural do 2,4-D.....	22
Figura 4 - Representação dos processos de distribuição de uma molécula de agrotóxico.	25
Figura 5 - Distribuição da porosidade interna do carvão ativo.....	28
Figura 6 - Estrutura porosa do grão de carvão ativo.....	29
Figura 7 - Fórmula estrutural da zeólita.	29
Figura 8 - Representação da estrutura cristalina de uma zeólita.	30
Figura 9 - Formas das Isotermas de Adsorção.	33
Figura 10 - Curva de ruptura para leito fixo.	35
Figura 11 - Capacidade de adsorção a partir da curva de ruptura ideal.	36
Figura 12 - Etapas do procedimento experimental.	39
Figura 13 - Esquema de empacotamento da coluna de CAG.	52
Figura 14 - Sistema de filtração com coluna de leito fixo e amostragem.	55
Figura 15 - Cromatograma do 2,4-D padrão.	60
Figura 16 - Cromatograma do herbicida Mirante.	61
Figura 17 - Cromatograma da água ultrapura.....	61
Figura 18 - Curva de calibração do 2,4-D.	62
Figura 19 - pH de carga zero do CAG e da zeólita: ΔpH vs pH_i	66
Figura 20 - Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativo (25, 65 e 250x).	67
Figura 21 - Espectro infravermelho da amostra de CAG.	68
Figura 22 - Espectro infravermelho da amostra da zeólita.....	69
Figura 23 - Ajuste dos modelos cinéticos.....	72
Figura 24 - Comparativo entre as isotermas de Langmuir e Freundlich e dados experimentais.	73
Figura 25 - Gráfico da curva de ruptura do ensaio 1.	76
Figura 26 - Curva de ruptura do ensaio 2.	76
Figura 27 - Curva de ruptura experimental (ensaio 1) com ajustes do modelo de Yoon & Nelson.	79
Figura 28 - Curva de ruptura experimental (ensaio 2) com ajustes do modelo de Yoon & Nelson.	80
Figura 29 - Curva de ruptura experimental (ensaio 1) com ajustes do modelo de Thomas.	80

Figura 30 - Curva de ruptura experimental (ensaio 2) com ajustes do modelo de Thomas.81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação toxicológica dos agrotóxicos com base na dose letal 50 (DL50).....	18
Tabela 2- Principais características do 2,4-D	21
Tabela 3 - Líquidos regenerantes usados no teste de dessorção.....	58
Tabela 4 - Dados obtidos na análise de CLAE para construção da curva padrão	63
Tabela 5 - Valores de CV das concentrações de 2,4-D – Precisão.....	63
Tabela 6 - Resultados da avaliação de exatidão do método analítico	64
Tabela 7 - Características físico-químicas do CAG	65
Tabela 8 - Características físico-químicas da Zeólita.....	65
Tabela 9 - Porcentagem de remoção do 2,4-D após adsorção com diferentes massas de adsorvente	70
Tabela 10 - Quantidade de 2,4-D removida da água após adsorção pelo CAG	71
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos de adsorção do 2,4-D em CAG	71
Tabela 12 - Dados experimentais da curva de equilíbrio	73
Tabela 13 - Dados obtidos para a isoterma de Langmuir	74
Tabela 14 - Dados obtidos para a isoterma de Freundlich	74
Tabela 15 - Comparativo da capacidade máxima de adsorção de 2,4-D em carvão ativo	75
Tabela 16 - Resultados obtidos na caracterização do leito fixo	75
Tabela 17 - Resultados obtidos nos ensaios da curva de ruptura dos ensaios 1 e 2	77
Tabela 18 - Comparativo entre os resultados obtidos com os de outros estudos	78
Tabela 19 - Parâmetros da curva de ruptura teórica	81
Tabela 20 - Dados obtidos pela curva de ruptura teórica	81
Tabela 21 - Comparação entre os resultados experimentais e teóricos (modelos).....	82
Tabela 22 - Resultados obtidos após dessorção.....	83

LISTA DE QUADROS

Quadro 1-Diferenças entre adsorção física e adsorção química.....	32
Quadro 2- Condições cromatográficas ajustadas para quantificação de 2,4-D	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4,5-T	=Ácido 2,4,5-triclorofexóxiacético
2,4-D	=Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético
2,4-DCF	=2,4-diclorofenol
Å	=Ångström
ABNT	=Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRASCO	=Associação Brasileira de Saúde Coletiva
AlO ₄	=Tetróxido de Alumínio
ANVISA	=Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATR	=Reflexão Total Atenuada
CAG	=carvão ativo granular
CLAE	=Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CO ₂	=Dióxido de Carbono
DNA	=ácido desoxirribonucleico
EDS	=Elétrons Secundários
EFS	=Extração em Fase Sólida
ERE	=Elétrons Retro Espalhados
ETA	=Estações de Tratamento de Água
FACENS	=Faculdade de Engenharia de Sorocaba
FTIR	=Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HCl	=Ácido Clorídrico
IARC	=Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer
IBAMA	=Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
INMETRO	=Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	=União internacional da Química Pura e Aplicada
LD	=Limite de Detecção
LQ	=Limite de Quantificação
MAPA	=Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
DL	=Dose Letal
MEV	=Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	=Ministério da Saúde
NaOH	=Hidróxido de Sódio

NBR	=Norma Brasileira
OMS	=Organização Mundial da Saúde
PCZ	=Ponto de Carga Zero
PPO	=Pseudo Primeira Ordem
PSO	=Pseudo Segunda Ordem
PTFE	=Politetrafluoretileno
SINDAG	=Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola
SiO ₄	=Tetróxido de Silício
TCLV	=Tempo de Contato de Vazios
TRS	=Tempo de Residência Superficial
TRV	=Tempo de Residência Verdadeira
UNESP	=Universidade Júlio de Mesquita Filho
ZTM	=Zona de Transferência de Massa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS.....	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1 Agrotóxicos.....	17
3.2 Classificação dos agrotóxicos.....	18
3.3 Panorama da produção e consumo de agrotóxicos.	19
3.4 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D).....	21
3.4.1 Modo de ação	22
3.4.2 Persistência nas matrizes ambientais	22
3.4.3 Efeitos na saúde humana	23
3.5 Contaminação de mananciais por agrotóxicos.....	24
3.6 Tratamento da água para a remoção de poluentes	26
3.7 Materiais adsorventes.....	27
3.7.1 Carvão ativo	27
3.7.2 Zeólita	29
3.8 Processos de adsorção.....	31
4 MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1 Metodologia analítica para quantificação do 2,4-D	39
4.1.1 Construção da curva analítica padrão	41
4.1.2 Linearidade do método.....	41
4.1.3 Seletividade do método	41
4.1.4 Precisão do método	41
4.1.5 Limite de Detecção e Quantificação do método	42
4.1.6 Exatidão do método.....	42
4.2 Caracterização dos adsorventes.....	43
4.2.1 Teor de Umidade.....	43
4.2.2 Teor de cinzas	44
4.2.3 Densidade aparente	44
4.2.4 Número de iodo.....	45
4.2.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	46

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
4.2.7 Teste de pH do ponto de carga zero (PCZ)	47
4.3 Ensaios de adsorção em batelada.....	47
4.3.1 Escolha da concentração de adsorvente	48
4.3.2 Cinética de adsorção (herbicida x tempo)	49
4.3.3 Curva de equilíbrio do 2,4-D.	50
4.4 Ensaios de adsorção por processo contínuo (leito fixo)	51
4.4.1 Preparo do carvão e empacotamento da coluna de leito fixo	51
4.4.2 Caracterização do leito fixo	53
4.4.3 Curva de ruptura.....	54
4.4.4 Ajustes aos modelos matemáticos.....	56
4.5 Análises estatísticas	57
4.6 Regeneração do carvão	58
4.7 Tratamento e destinação dos resíduos gerados	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1 Parâmetros para a validação da metodologia analítica e quantificação do 2,4-D. .	60
5.1.1 Obtenção do cromatograma para o padrão 2,4-D	60
5.1.2 Construção das curvas de calibração do 2,4-D	62
5.2 Características físico-químicas dos adsorventes	64
5.2.1 Ponto de carga zero	65
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
5.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	68
5.3 Resultado dos ensaios de adsorção em batelada	69
5.3.1 Seleção da quantidade de adsorvente	69
5.3.2 Cinética de adsorção	70
5.3.3 Curva de Equilíbrio (Isotermas de adsorção).....	72
5.4 Resultados obtidos nos ensaios com a coluna de leito fixo	75
5.4.1 Caracterização do leito fixo	75
5.4.2 Adsorção em leito fixo	75
5.4.3 Modelos teóricos	79
5.5 Regeneração do carvão ativo	83
6 CONCLUSÃO	85

REFERÊNCIAS.....86

1 INTRODUÇÃO

Muitos processos industriais deixam na água, grande percentual de compostos orgânicos poluidores. O crescimento desordenado das grandes cidades e centros industriais, têm levado a concentração de substâncias tóxicas a níveis inaceitáveis, pondo em perigo a saúde e a vida dos seres humanos (CLAUDINO, 2003). Outro setor que tem contribuído para a poluição da água é o setor agrícola, que utiliza pesticidas em larga escala para aumentar a produtividade e atender a demanda de alimentos. Essa prática, tem causado sérios problemas ambientais, como a contaminação de mananciais, águas superficiais e subterrâneas. Segundo Mezzari (2002), esta contaminação ocorre de diversas formas, como por exemplo, tratamento inadequado de efluentes industriais, restos de formulações e/ou lavagem dos equipamentos de pulverização lançados em corpos d'água; plantações à margem das águas; carreamento dos pesticidas pelas chuvas; aplicação de pesticidas nas águas para controle de larvas, mosquitos, caramujos e vegetação aquática excessiva, contaminação do solo pelos pesticidas e consequente migração para o aquífero freático.

Segundo Coelho (2014) e Marsolla (2015), o Brasil destaca-se no cenário mundial como o maior consumidor de defensivos agrícolas. Dentre as principais classes de defensivos usados no país, destacam-se os herbicidas, incluindo o 2,4-D. Ele é usado no controle de ervas daninhas de folhas largas, possui alta toxicidade e pode ser encontrado em solos, águas subterrâneas e superficiais, tornando-se um risco potencial à saúde humana e ao ambiente. De acordo com Mezzari (2002), o perigo potencial dos pesticidas e seus produtos de degradação, para o meio ambiente e para o homem, torna o desenvolvimento de um tratamento eficaz e de baixo custo para a remoção destes contaminantes, um desafio a ser superado. Assim, é de grande importância desenvolver tecnologias e métodos que complementem os tratamentos de efluentes normalmente utilizados, os quais são ineficientes na remoção deste tipo de composto e acarretam a sua acumulação em diversas matrizes ambientais (BASILE et al., 2011). Alternativas de tratamentos terciários incluem os processos oxidativos avançados, a desinfecção, a separação por membranas e a adsorção (LINS, 2010). Dentre os métodos de tratamento, a adsorção tem sido destacada como uma técnica de separação, principalmente, por ser um processo de alta seletividade, eficiência na remoção de compostos orgânicos com peso molecular relativamente baixo, como surfactantes, pesticidas e moléculas aromáticas (MALL et al., 2005; JUANG; WU; TSENG, 2002). No processo de adsorção, a separação dos contaminantes dissolvidos em um meio é realizada por um material adsorvente que captura esses compostos em sua superfície. A adsorção pode ser realizada por processo contínuo e

descontínuo. No processo descontínuo (batelada) o material adsorvente é adicionado à água a ser tratada e fica em contato com esta sob constante agitação até atingir o equilíbrio. Já para o processo contínuo, a água contaminada flui continuamente, através de uma coluna recheada com o material adsorvente (leito fixo), com vazão controlada (NASCIMENTO et al., 2014). Dentre os adsorventes utilizados destacam-se o carvão ativo e as zeólitas naturais e modificadas. O carvão ativo utilizado como adsorvente é um material carbonoso de alta porosidade e grande área superficial e pode ser de origem vegetal, mineral ou animal. As zeólitas, são minerais a base de aluminosilicatos hidratados que se ligam formando redes cristalinas tridimensionais, com poros de tamanho molecular e canais uniformes.

Frente aos problemas apresentados o presente trabalho teve como objetivo, as remoções do herbicida 2,4-D de águas contaminadas, através da adsorção com carvão ativo comercial, por processo contínuo e descontínuo. A capacidade de adsorção da zeólita natural comercial por processo descontínuo, também foi avaliada para se obter um comparativo entre os materiais adsorventes. Para melhor eficiência do processo, foram testados parâmetros como pH do meio, tempo de contato, isotermas de adsorção, entre outras análises de caracterização dos adsorventes que auxiliaram na otimização do processo.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho volta-se em avaliar a capacidade adsorvente do carvão ativo, de casca de coco, obtido no varejo, na remoção do herbicida, ácido 2,4 diclorofenoxiacético, em meio aquoso.

Como objetivos específicos tem-se:

- Caracterizar quimicamente e fisicamente o carvão ativo granular e a zeólita e investigar as características de adsorção.
- Determinar o pH no ponto de carga zero (PCZ) do carvão ativo granular e da zeólita.
- Avaliar o comportamento de adsorção do herbicida, por meio de isotermas de adsorção.
- Otimizar os parâmetros experimentais, como tempo de contato, concentração de adsorvato e adsorvente, para posterior estudo da capacidade da adsorção dos adsorventes frente ao herbicida.
- Comparar a capacidade de adsorção entre carvão e a zeólita.
- Avaliar a eficiência da adsorção pelo processo em batelada e em leito fixo.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Agrotóxicos

De acordo com Perez et al. (2003), agrotóxicos é definido como “qualquer substância ou mistura de substâncias, de natureza química, destinadas a prevenir, destruir, ou repelir qualquer forma de agente patogênico ou de vida animal ou vegetal, que seja nociva às plantas e animais, seus produtos e subprodutos e ao homem”. Segundo Silva, Fay (2004), também são considerados como agrotóxicos as substâncias empregadas como desfolhantes, dessecantes, reguladores de crescimento e substâncias aplicadas antes ou depois da colheita, com a finalidade de evitar a deterioração durante o armazenamento e transporte.

Embora a agricultura seja praticada pela humanidade há mais de dez mil anos, o uso intensivo de agrotóxicos para o controle de pragas nas lavouras existe há pouco mais de meio século. A origem dos agrotóxicos está ligada a indústria química de produtos tóxicos, que foram usados como armas químicas, e então mais tarde, na agricultura como um novo mercado (LONDRES, 2011). Durante a década de 1980, a aplicação massiva de agrotóxicos foi considerada uma revolução na agricultura. Eles eram relativamente baratos e altamente eficazes. Sua aplicação tornou-se prática comum como medida preventiva mesmo sem qualquer ataque visível (MOREIRA et al., 2012). Desde então, a experiência tem mostrado que este método não só prejudica o meio ambiente, mas também é ineficaz a longo prazo. Onde os agrotóxicos foram usados indiscriminadamente, as espécies de pragas tornaram-se resistentes e difíceis ou impossíveis de controlar (SIQUEIRA et al., 2012). Em alguns casos, desenvolveu-se resistência nos principais vetores da doença, tais como mosquitos da malária, ou surgiram novas pragas agrícolas.

O Brasil se tornou o maior mercado consumidor de agrotóxicos do mundo em 2008. De acordo com o levantamento do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), a soma com as vendas de agrotóxicos foi de US\$ 7,125 bilhões diante de US\$ 6,6 bilhões dos EUA, segundo colocado. De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), no ano de 2012 as vendas de defensivos agrícolas, foram 12,7% superiores ao ano anterior, atingindo 23.226 toneladas de agrotóxicos comercializados no país. O uso indiscriminado dos agrotóxicos é uma grande preocupação atual, pois embora tenham o objetivo de exercerem o mínimo de impacto sobre os organismos não-alvo e de garantir a eficácia no controle de pragas, é sabido que esses eles podem afetar a vida selvagem,

a saúde humana e as qualidades do solo e da água, entre outros (SILVA; FRANCISCONI, 2004).

3.2 Classificação dos agrotóxicos

Existem vários critérios para classificação de agrotóxicos, estes levam em consideração, a finalidade, ação ou organismos-alvos, natureza química, modo de ação, persistência, deslocamento e toxicidade (STOPPELLI; MAGALHÃES, 2005). Quanto a atuação em organismos podem ser classificados em: pesticidas (combatem pragas em geral), fungicidas (agem sobre fungos), herbicidas (impedem o crescimento de ervas daninhas), rodenticidas (combatem ratos e roedores em geral), acaricidas (para o extermínio de ácaros), molusquicidas (agem sobre moluscos, principalmente utilizado no combate contra o caramujo da esquistossomose), algicidas (eliminação de algas), nematicidas, fumigantes, e reguladores e inibidores de crescimento (FERREIRA, 2014; CALDAS; SOUZA, 2000).

Segundo Faria (2003), de acordo com a constituição química, os grupos mais importantes que os pesticidas são: arsênicos; carbamatos; derivados de cumarina; derivados da uréia; compostos dinitro; organoclorados; organofosforados; organometálico; piretróides; tiocarbamatos; triazinas.

Quanto aos efeitos à saúde humana, os agrotóxicos são classificados de acordo com o grau de toxidez em função do Dose Letal (DL_{50}), que é expressa pela quantidade em miligramas do produto tóxico por quilo do peso corporal do organismo teste, necessários para matar 50% dos ratos ou outros animais expostos ao produto (OPAS, 1997). A classificação toxicológica e suas respectivas informações, bem como a cor da faixa que deve ir no rótulo do produto são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos com base na dose letal 50 (DL_{50})

Classificação	Grau de toxidade	$DL_{50}(\text{mg K}^{-1})$	Cor da faixa do
I	Extremamente	$\leq 5 \text{ mg K}^{-1}$	Vermelho
II	Altamente tóxico	5 - 50 mg K^{-1}	Amarelo
III	Mediamente tóxico	50 - 500 mg K^{-1}	Azul
IV	Pouco tóxico	> 500 mg K^{-1}	Verde

Fonte: Adaptado de OPAS, (1997)

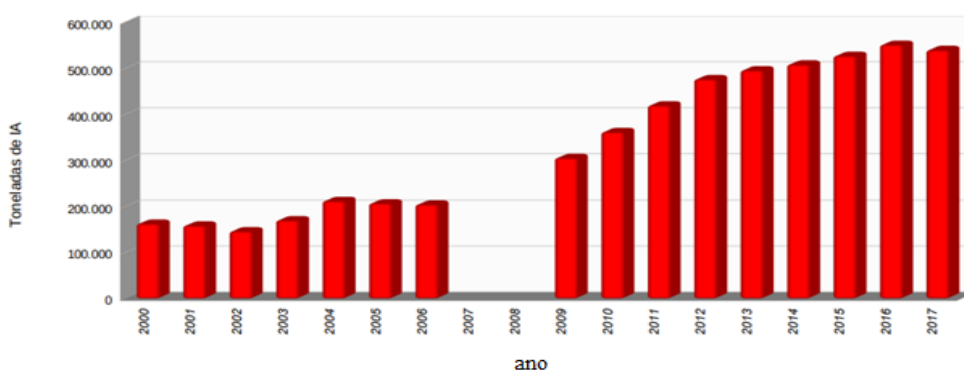
Compete à Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), órgão de controle do ministério da Saúde, avaliar e classificar toxicologicamente os agrotóxicos, seus componentes, e afins, conforme decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Esta classificação toxicológica indica o grau de risco de contaminação humana e animal, sem levar em conta a contaminação ambiental (CHAIM; FRIGHETTO; VALARINI, 1999). E ao Ministério do Meio Ambiente cabe avaliar e classificar o potencial de periculosidade ambiental (PERES; MOREIRA, 2003). O agrotóxico pode ser classificado quanto à sua periculosidade ambiental, em classes que variam de I a IV: classificando desde produtos altamente perigosos ao meio ambiente, Classe I, até produtos pouco perigosos ao meio ambiente, Classe IV, (CETESB, 2005).

3.3 Panorama da produção e consumo de agrotóxicos.

Na última década, a América Latina liderou, junto com os Estados Unidos, o consumo mundial de agrotóxicos que foi amplamente utilizado em lavouras transgênicas como a soja e o algodão. Brasil e Argentina lideram as estatísticas latino-americanas (PIGNATI et al., 2018).

Com 500 mil toneladas por ano, o Brasil é o país número um do mundo que mais usa agrotóxicos, ultrapassando até os Estados Unidos em alguns anos. Segundo a Associação Brasileira de Saúde Coletiva (ABRASCO), 70% dos alimentos consumidos no Brasil está contaminado por agrotóxicos, isso significa que cada brasileiro consome em média 7,3 litros de agrotóxicos por ano (PIGNATI et al., 2018). O consumo de agrotóxicos no Brasil, teve um aumento significativo entre os anos 2006 e 2009, como pode ser observado na Figura 1. Estes dados foram atualizados pelo IBAMA em 2018, através da consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, de acordo com o art. 41 do Decreto nº 4.074/2002.

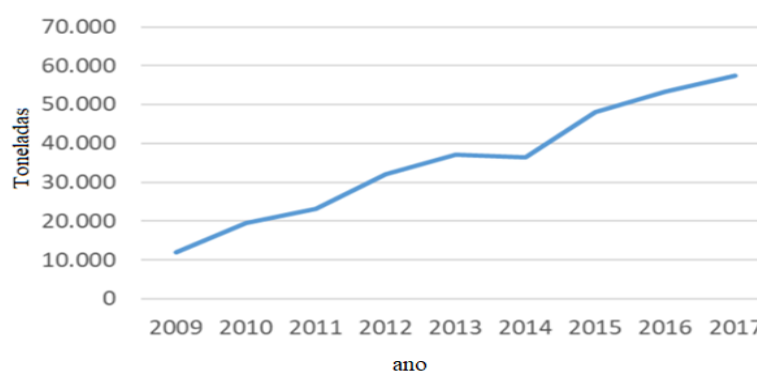
Figura 1 - Consumo de agrotóxicos e afins entre 2000 e 2017 no Brasil.



Fonte: IBAMA (2018).

O 2,4-D é um dos herbicidas mais utilizados, juntamente com glifosato, e atrazina. É usado para controlar as massas de folhas largas, em uma grande variedade de culturas. No Brasil, por exemplo, o 2,4-D é mantido no mercado, mas com restrições na sua forma de aplicação. Já em vários países latino-americanos, recomenda-se o controle de ervas daninhas em arroz, cana-de-açúcar, milho, trigo, cevada, aveia, limão, laranja, pastagens, dentre outros, embora os principais usos variem de acordo com o país (AMARANTE JUNIOR, 2003). Conforme a Figura 2 desde 2013, o 2,4-D é o segundo ingrediente ativo mais vendido no país, de acordo com produtos registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA em junho de 2018 (IBAMA, 2018).

Figura 2 - Consumo de 2,4-D no Brasil.



Fonte: IBAMA (2018)

A maioria dos países importa 2,4-D como ingrediente ativo ou como produto formulado. Também é comum um país importar o ingrediente ativo, formular e exportá-lo de volta para outro país (AMARANTE JUNIOR, 2003). O México se destaca como um produtor 2,4-D na América Latina, mas a região a importou de uma grande variedade de países não só do México, mas também dos Estados Unidos, China, Alemanha, Áustria, Colômbia, Inglaterra, Índia, Argentina e Polônia. A Argentina aparece em seguida como outra campeã no consumo de glifosato, com cerca de 300 milhões de litros por ano. Glifosato é um herbicida capaz de inibir uma enzima vegetal essencial para o metabolismo das plantas e que se sabe ter efeitos nocivos à saúde da população. Uruguai, Paraguai e México também se destacam pelo uso massivo dessas substâncias, que para muitos especialistas são responsáveis por causar diversas doenças (GUYTON et al., 2017).

O mercado mundial de agrotóxicos cresceu 93% de 2006 a 2016, no Brasil, esse aumento foi de 190%, segundo dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Outro estudo publicado alerta sobre o impacto desses na saúde. “O Instituto Nacional do Câncer aponta que os agrotóxicos têm estreita relação com o número de casos de câncer detectados em idades cada vez mais precoces” (PIGNATI et al., 2018).

3.4 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

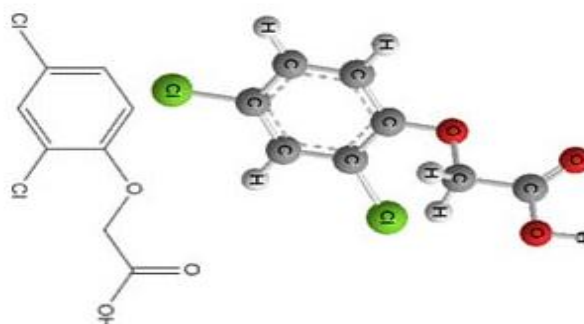
O 2,4-D, é um composto organoclorado que é usado como um herbicida sistêmico seletivo para controle anual e perene de ervas daninhas de folhas largas. Seus sais são facilmente absorvidos pelas raízes das plantas e movidos para os tecidos meristemáticos de raízes e brotos. Onde se acumula e age como um hormônio vegetal, causando crescimento descontrolado nos tecidos meristemáticos. Dentro desses tecidos, inibe a síntese de DNA e proteínas, impedindo assim o crescimento normal e o desenvolvimento das plantas (PEREZ et al., 2013). As principais características do 2,4-D são citadas na Tabela 2 e sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 3.

Tabela 2 - Principais características do 2,4-D

Fórmula molecular	C ₆ H ₆ Cl ₂ O ₃
Peso molecular:	221,04 g.mol ⁻¹
Largura Molecular (Å):	2,074
Densidade:	1,563 g.mL ⁻¹ a 20 °C.
pKa:	2,73 – 2,87 (25 °C)
Polaridade:	Polar
Sol. em água (mg L ⁻¹):	596 (20 °C) e 900 (25 °C)
Tempo de meia vida em água:	29 dias
Classificação toxicológica:	Classe I
Classificação ambiental:	Classe III

Fonte: Adaptado de: Perez et al. (2013) e Salman, Njoku e Hameed (2011).

Figura 3 - Fórmula estrutural do 2,4-D.



Fonte: Perez et al., (2013)

3.4.1 Modo de ação

Este herbicida é um "imitador de auxina" ou auxina sintética. Esse tipo mata a erva-alvo imitando auxina hormonal de crescimento vegetal (ácido indol-acético), e quando administrada em doses eficazes, causa crescimento vegetal descontrolado e desorganizado que leva à morte da planta. O modo de ação exato 2,4-D não é totalmente compreendido, e pode causar uma variedade de efeitos que são fatais quando combinados. Acredita-se que acidifica as paredes celulares permitindo que as células se espalhem incontrolavelmente (AMARANTE JUNIOR, 2003). Baixas concentrações de 2,4-D também podem estimular, a síntese de DNA e proteína, levando à divisão e crescimento de células descontroladas e, em última instância, à destruição do tecido vascular. Por outro lado, altas concentrações de 2,4-D podem inibir o crescimento e a divisão celular. A morte das plantas geralmente ocorre dentro de três a cinco semanas após a aplicação (HO; RECHNITZ, 1992).

3.4.2 Persistência nas matrizes ambientais

Os sais de amina e ésteres deste pesticida não são persistentes na maioria das condições ambientais. Normalmente, espera-se que as formas de éster e amina de 2,4-D se degradem rapidamente à forma ácida. Os valores de meia-vida do solo foram estimados em 10 dias para as formas de ácido, sal e éster (CAMPOS; VIEIRA, 2002).

A principal fonte de 2,4-D no ar deriva de aplicações de spray de herbicida. Se as técnicas de aplicação apropriadas não forem utilizadas, os ésteres de alta volatilidade podem

ser propensos a pulverizar e causar efeitos tóxicos em culturas próximas. Com exceção de formulações de éster altamente voláteis, a pequena quantidade de 2,4-D entrando no ar está sujeita à foto oxidação por reação com radicais hidroxílicos com uma meia-vida estimada de 1 dia ou dissolve-se em gotículas de água e é transportada de volta para a superfície da Terra através de deposição molhada. Formulações de éster e amina baixas voláteis são usadas em florestas, de modo que a deriva dessas aplicações é relativamente insignificante (CAMPOS; VIEIRA, 2002).

A persistência do 2,4-D na água é controlada principalmente por processos biológicos e é mediada pelas condições ambientais do meio ambiente. Eles podem entrar em lagoas e córregos por aplicação direta ou por deriva accidental, escoamento do solo ou lixiviação através da coluna do solo. No ambiente aquoso é mais comumente encontrado como o ânion livre (HO^- ; RECHNITZ, 1992). A decomposição de ânion parece ser o resultado de ação microbiana ou fotodegradação, e a fotólise desempenha um papel menor se a degradação microbiana for rápida. Segundo Perez et al. (2013), a taxa de biodegradação dependerá do nível de nutrientes presentes, temperatura, disponibilidade de oxigênio e se a água foi previamente contaminada com 2,4-D ou outros ácidos fenóxi acéticos. Tanto aeróbica quanto a degradação anaeróbica são possíveis na água, embora a degradação anaeróbica seja relativamente lenta com uma meia-vida de 312 dias. Os principais metabólitos resultantes da degradação do 2,4-D são 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), 4-clorocatecol e clorohidroquinona (MENZIE, 1969; PAUL & CLARK, 1989), sendo que o primeiro é o de maior presença.

A meia-vida deste herbicida no solo é relativamente curta e tende a permanecer imóvel no chão. Sua meia-vida em solos varia entre uma e seis semanas, sendo que em doses normais, a atividade residual não excede a quatro semanas em solos argilosos e clima quente (SILVA et al., 2007).

3.4.3 Efeitos na saúde humana

O 2,4-D é amplamente utilizado na agricultura, devido seu baixo custo e boa seletividade. É comercializado na forma de ácido livre, alcaloide e sais de éster e amina (WHO-World Health Organization, 2017). Devido sua baixa degradabilidade torna-se estável no meio ambiente e pode ser encontrado em águas subterrâneas e superficiais. A solubilidade em água das formulações amina e sal tornam-nas mais suscetíveis à lavagem das folhas pela chuva, entretanto a absorção por meio das raízes é aumentada. As formulações mais solúveis em água (sal e amina) movimentam-se bem com a água e possuem atividade de solo e residual, apesar

de serem degradados por microorganismos. A degradação é dependente da atividade microbiana do solo (ROMAN et al., 2005).

Em 2015, a Anvisa reavaliou a liberação do herbicida para uso no Brasil e concluiu que de acordo com os estudos científicos mais atuais, o produto não se enquadra nos critérios para proibição de agrotóxicos. Isso significa que o produto não foi considerado tóxico para a reprodução e para a formação de fetos (teratogênico), nem para o sistema endócrino. Os dados disponíveis também afastam a possibilidade de o produto ser mutagênico ou causador de câncer (ANVISA, 2015).

A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), órgão dependente da Organização Mundial da Saúde (OMS), também divulgou em 22 de junho de 2015 sua revisão sobre o agrotóxico ácido 2,4-D diclorofenoxiacético, classificando-o como possivelmente carcinogênico para seres humanos (IARC, 2015).

A liberação do produto causou polêmica entre pesquisadores, já que segundo os estudos apresentados haviam evidências contrárias. Nesse sentido, a Fundação Eswaldo Cruz (FIOCRUZ) apresentou seu parecer classificando o herbicida 2,4-D como “teratogênico, carcinogênico, tóxico para o sistema reprodutivo e provoca distúrbios hormonais, como mostrado nos estudos apresentados nesse parecer e que, portanto, o produto deveria ter seu uso suspenso no país, segundo os critérios dispostos na legislação brasileira” (FRIEDRICH, 2015).

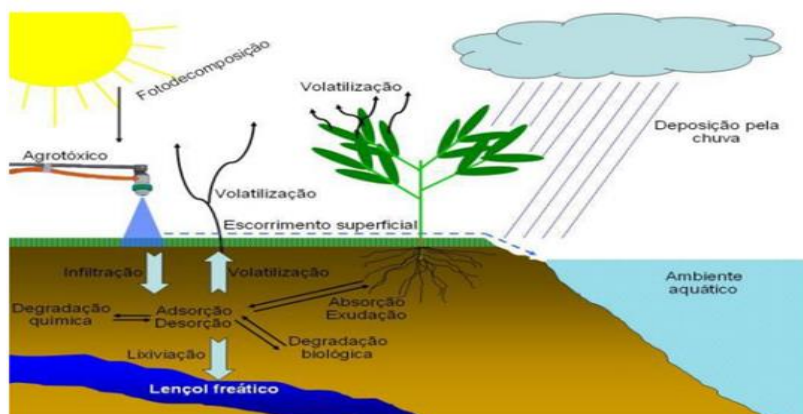
Perez et al. (2013), também observa que os estudos fornecem evidências suficientes de que 2,4-D induz estresse oxidativo que pode ser gerado em humanos e evidências moderadas de que 2,4-D causa imunossupressão, com base em estudos *in vitro* e *in vivo*.

3.5 Contaminação de mananciais por agrotóxicos

A intensificação da aplicação de agrotóxicos e seu uso indiscriminado é um problema crescente que contribui para a poluição ambiental, a contaminação de mananciais superficiais e subterrâneos e, principalmente, a sua ocorrência em água para consumo humano tem sido alvo de constante preocupação (MENEZES, 2006). O transporte de agrotóxicos no ambiente, segundo Silva, Francisconi (2004), ocorre pela volatilização da molécula, escoamento superficial, ou pela lixiviação do agrotóxico no solo. O escoamento superficial, do agrotóxico ao longo da superfície do solo, ocorre devido às chuvas intensas ou irrigações excessivas. A lixiviação é a principal forma de transporte no solo de moléculas não voláteis e solúveis em água que caminham no perfil do solo, acompanhando o fluxo de água. A molécula orgânica lixiviada, pode atingir zonas superficiais do perfil e, em alguns casos, pode alcançar o aquífero

(LAVORENTI; PRATA, 2003). A Figura 4 mostra o caminho percorrido por um agrotóxico após adição no solo.

Figura 4 - Representação dos processos de distribuição de uma molécula de agrotóxico.



Fonte: STEFFEN et al., (2011) *apud* LAVORENTI et al., (2003)

O Ministério da Saúde, através da portaria 2.914 de 12 de dezembro de 2011, em seu anexo VII, estabelece que para águas destinadas ao consumo humano, o valor máximo permitido de 2,4-D após tratamento, é de $30\mu\text{g L}^{-1}$ para a soma dos princípios ativos 2,4-D e 2,4,5-T, ácido 2,4,5-triclorofexóxiacético (BRASIL, 2011). A Resolução CONAMA 357/2005 estabelece em $4,0\mu\text{g L}^{-1}$ a concentração máxima admissível de 2,4-D, em corpos d'água doce enquadrados nas classes 1 e 2, que corresponde a águas destinadas ao consumo humano, após tratamento; a proteção de comunidades aquáticas; e a recreação de contato primário (BRASIL, 2005). De acordo com a OMS, Organização Mundial da Saúde (2010) a quantidade de 2,4-D normalmente encontrada na água é menor que $0,5\mu\text{g L}^{-1}$, porém concentrações de $30\mu\text{g L}^{-1}$ já foram detectadas. Nos estudos realizados por Pinheiro et al. (2010), em águas superficiais e subterrâneas na bacia do Itajaí em Santa Catarina foram encontradas concentrações entre 0,88 a $74,5\mu\text{g L}^{-1}$ do 2,4-D.

Segundo Bombardi, 2017, na legislação vigente da União Européia a legislação, é permitido no máximo $0,1\mu\text{g L}^{-1}$ do 2,4-D, além disso a legislação também prevê que a soma de todos os agrotóxicos encontrados na água potável não pode ultrapassar $0,5\mu\text{g L}^{-1}$ ou seja, no Brasil é permitido 300 vezes mais 2,4-D na água potável e se somarmos os limites de todos os agrotóxicos permitidos no Brasil teremos o máximo permitido de $1.353\mu\text{L}^{-1}$ ou seja 2706 vezes mais agrotóxicos na nossa água, mostrando assim que a legislação Brasileira é muito permissiva e necessita urgente de revisão.

3.6 Tratamento da água para a remoção de poluentes

Existem várias tecnologias para o tratamento de água, mas a eficiência do procedimento depende de diversos fatores como pro exemplo, a quantidade e qualidade da água a ser tratada, as propriedades dos poluentes, resíduos gerados no processo, custo operacional, entre outros. O tratamento convencional é um dos mais utilizados e é composto por etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção. Na etapa de coagulação as impurezas presentes na água são agrupadas pela ação do coagulante, depois passa pelo processo de decantação, onde os flocos formados são separados da água pela ação da gravidade e então é filtrada. Por último a água passa pela etapa de desinfecção e fluoretação.

Devido ao surgimento de novas classes de contaminantes, alguns tratamentos estão sendo substituídos por outros mais avançados e emergentes. Isso inclui processos de oxidação avançados, operações com membrana, e uso de material adsorvente como carvão ativo e zeólitas, especialmente no caso de águas industriais (ALEGRE et al., 2003).

Em torno de 50% das estações de tratamento de água (ETA) no Brasil apresenta apenas sistemas convencionais de tratamento (SENS et al., 2009). Com isso, as eficiências de remoção destes resíduos tendem a ser menores quando comparadas com aquelas obtidas em associação aos sistemas de tratamento complementar citados anteriormente (GHISELLI, 2007).

Vários estudos com os processos convencionais de tratamento de água demonstraram que alguns agrotóxicos não são completamente removidos, entre eles o 2,4-D. Os resultados obtidos em testes de laboratório por Cardoso (2009) e em estalação piloto por Gorza (2012), indicaram a ineficiência da remoção do 2,4-D no tratamento convencional, mesmo quando associado à pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro. Leal (2013), avaliou a remoção do 2,4-D no tratamento convencional em escala de bancado e concluiu que não houve remoção do 2,4-D. Os estudos de Brega (2014) e Guerra (2014) com tratamento convencional em escala piloto também contataram que não houve remoção do 2,4-D ao nível de concentração abaixo do valor máximo estabelecido pela Portaria MS nº 2194/2011, de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Entretanto, estudos realizados com a combinação do tratamento convencional e adsorção com carvão ativo para a remoção de micropoluentes se mostraram eficazes. A utilização de leitos de carvão ativo após a filtração rápida em sistemas convencionais de tratamento reduziu a concentração inicial de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ de 2,4-D a valores inferiores a 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (SENS et al., 2009). Leal (2013), obteve remoção de 64% de 2,4-D quando avaliou o tratamento convencional da água assiciado a adsorção com carvão ativo pulverizado.

Rigobello (2012), avaliou a eficiência de remoção do diclofenaco empregando a pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro. Neste caso, foi atingida uma pequena taxa de remoção com a formação de subprodutos provenientes da oxidação. Por outro lado, observou-se que o tratamento convencional seguido da adsorção em carvão ativo granular apresentou remoção de 99.7%.

3.7 Materiais adsorventes

3.7.1 Carvão ativo

A técnica de remoção do 2,4-D por adsorção tem como princípio o acúmulo de uma substância sobre a superfície de outra e utiliza como adsorvente materiais com grande área superficial, alta porosidade, renováveis, de baixo custo e que apresentem grande disponibilidade (TONUCCI et al., 2015). Os subprodutos agrícolas tornam-se excelentes fontes de matérias primas para a produção de adsorventes. Algumas destas matérias primas estão sendo transformadas em carvão ativo com sucesso na adsorção como exemplo temos: casca de coco, serragem, madeira, espiga de milho, tostas de café e casca de laranja (ALSLAIBI et al., 2013).

O carvão ativo é um material de carbono que é preparado na indústria para ter uma área de superfície interna elevada e, assim, ser capaz de adsorver um grande número de compostos muito diversos, tanto em fase de gás quanto em dissolução. Existem dois recursos-chave nos quais as aplicações de carbono ativadas são baseadas: alta capacidade e seletividade, a alta capacidade de adsorção de substâncias deve-se a sua grande área interna de superfície, embora a porosidade e a distribuição do tamanho dos poros tenham um papel importante (RAMOS et al., 2009). As características do carvão ativo podem ser de origem física ou química, dentre as características físicas destaca-se: a densidade, a área superficial específica, a distribuição e tamanho de poros, a dureza e a granulometria. Para as características químicas, destaca-se a química superficial que, dependendo do método de fabricação utilizado, mostra significativa presença de grupamentos químicos contendo heteroátomos ligados na superfície do carvão ativo (PIZA, 2008).

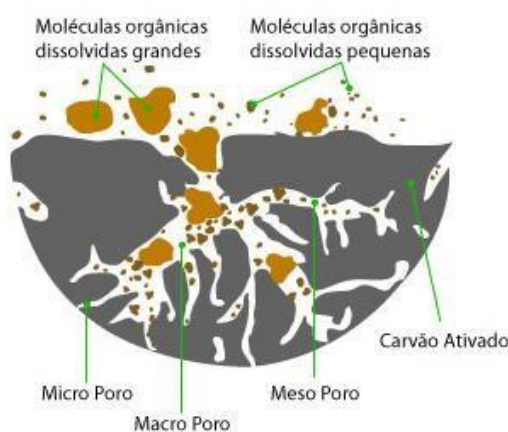
A produção de carvão ativo é realizada mediante duas principais etapas: a carbonização pirolítica e a ativação física ou química. O uso de altas temperaturas promove a desidratação da matéria-prima, remoção de subprodutos indesejáveis, decomposição das fibras e resulta no aumento da estrutura porosa (ZORATTO, 2015). A etapa de pré-carbonização, denominada

como estabilização, requer a utilização de ar atmosférico sob temperaturas de 180 °C e 300 °C, para modificação inicial da estrutura da fibra a fim de resistir a altas temperaturas durante a etapa de carbonização (PASTOR et al., 1999; RODRIGUEZ; REINOSO et al., 1998). Posteriormente, na carbonização, o material é submetido a temperaturas de 400 °C a 1100 °C, em atmosfera inerte, atingindo teores de carbono superior a 90%.

A ativação ocorre entre as temperaturas de 800°C – 1100°C na presença de gás oxidante e pode se dar pelo método físico ou químico. O método físico ocorre com a utilização de vapor d'água ou dióxido de carbono (CO₂) como agentes oxidantes. A ativação química faz uso de componentes químicos no material não carbonizado, entre as temperaturas de 400 °C – 800 °C, na ausência de ar e sucessivas remoções do elemento oxidante (LINARES; CAZOLA, 2008).

De acordo com a terminologia da Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), os poros cujo tamanho não excede 2 nm são chamados de microporos, que são onde o fenômeno adsorção ocorre em maior quantidade, aqueles que excedem 50 nm são chamados de macroporos, estes desempenham um papel importante no transporte de adsorvatos através de mesoporos para microporos, os mesoporos tem tamanho intermediário (entre 2 e 50 nm). A Figura 5 ilustra a distribuição dos poros.

Figura 5 - Distribuição da porosidade interna do carvão ativo.



Fonte: BISCOLA, 2019.

O carbono ativo tem uma estrutura microcristalina. Esta estrutura de carvão ativo normalmente resulta em uma distribuição bem determinada do tamanho dos poros. Logo, compreende-se que o que define a distribuição dos poros no produto final é o tipo de matéria-prima, tipo de ativação, dentre outros parâmetros operacionais utilizados em sua fabricação

(VALÊNCIA, 2007). A Figura 6 mostra a distribuição de poros existentes em um grão de carvão ativo.

Figura 6 - Estrutura porosa do grão de carvão ativo.



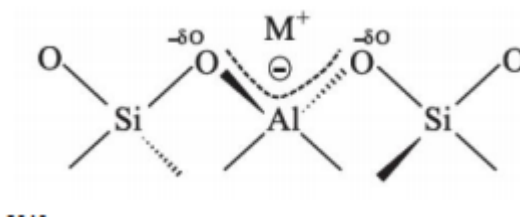
Fonte: : BISCOLA, 2019.

3.7.2 Zeólita

Devido a propriedade peculiar do mineral liberar vapor quando aquecido, a Zeólita ficou conhecida como a pedra que ferve, a palavra Zeólita originou da letra grega Zeo-que ferve, e lithos-pedra (ZEN, 2016; FERNANDES, 2018). As zeólitas naturais são formadas em depósitos onde rochas vulcânicas reagem com água alcalina na presença de altos conteúdos de Si e Al (WASEM, 2012). Tem-se conhecimento de 64 minerais de zeólitas naturais e aproximadamente 176 diferentes estruturas cristalinas sintéticas (LOBO, 2013).

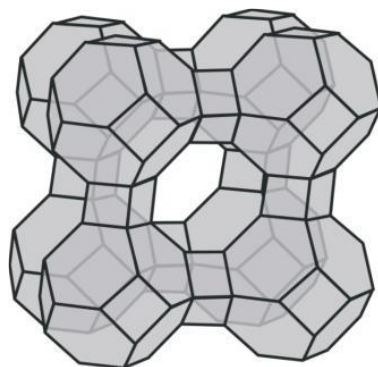
As zeólitas pertencem a um grupo de minerais da classe dos aluminosilicatos hidratados formando redes cristalinas tridimensionais, constituídas, em geral, por tetraedros de AlO_4 e SiO_4 que compartilham todos os átomos de oxigênio, formando poros de tamanho molecular e canais uniformes (LOPES et al., 2014). Apresenta carga estrutural negativa resultante da substituição isomórfica de cátions Si^{4+} por Al^{3+} na estrutura cristalina, a qual é balanceada por cargas positivas de cátions permutáveis, tais como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (WANG et al., 2008). A fórmula estrutural da zeólita é apresentada na Figura 7 e a representação da sua estrutura cristalina na Figura 8.

Figura 7 - Fórmula estrutural da zeólita.



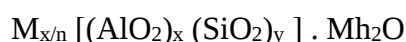
Fonte: CHAVES, (2010)

Figura 8 - Representação da estrutura cristaliana de uma zeólita.



Fonte: Gianetto (2000).

A fórmula química geral que representa a célula unitária da zeólita refere-se a:



Sendo, M = cátions de valência n; m = número de moléculas de água; x + y = números de tetraedros por célula (BRAGA; MORGON, 2007).

Segundo Afonso et al. (2014), Way (1845) descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck (1974) constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Weigel e Steinholf (1925) foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. McBain (1932) denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande. A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa (LUZ, 1994). Segundo a classificação de materiais pelo tamanho de poro da IUPAC, zeólitas são materiais microporosos; seus microporos variam de pequenos (< 4 Å), médios (4 - 6 Å), grandes (6 - 8 Å) a supergrandes (8 – 20 Å), e isso depende do número de ligações T-O-T (T geralmente representando Si e Al) que formam o poro, ou simplificando, depende do número de oxigênios que formam as aberturas ou anéis dos poros (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

De acordo com Luz (1995) zeólitas podem ser encontradas tanto na forma natural quanto na forma sintética. As naturais se originam a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, existentes em rochas sedimentares, por meio de ocorrências hidrotérmicas ou mesmo atividades vulcânicas. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial do vapor de água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas. Dentre essas se incluem: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, reincita e chabazita. Depósitos desse mineral ocorrem em abundância no mundo, atribuindo vantagens econômicas a sua utilização (FÉRIS, 2001). As zeólitas vêm recebendo atenção em estudos que visam sua aplicação na remoção de contaminantes em efluentes industriais bem como no tratamento de água. Entre as principais aplicações de materiais zeolíticos estão o uso como peneiras moleculares, trocadores iônicos e catalisadores. São conhecidas pela sua habilidade em remover preferencialmente íons amônio a partir de águas residuais. Devido a carga negativa que apresentam, as zeólitas são hidrofílicas, e, portanto, têm pouca ou nenhuma afinidade por espécies aniônicas e composto orgânicos hidrofóbicos (FUNGARO; BORRELY, 2012)

3.8 Processos de adsorção

Segundo Nascimento et al. (2014), o fenômeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção monomolecular), ou pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular). Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente (BANSAL; GOYAL, 2005).

O estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características da matéria. A adsorção pode ser física (fisissorção) ou química (quimissorção), dependendo das forças envolvidas nestes fenômenos (NASCIMENTO et al., 2014). Uma das características da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é não localizada, ao

passo que a adsorção química ocorre nos sítios ativos, sendo assim, é localizada. As diferenças entre a adsorção física e química estão elencadas no quadro 1.

Quadro 1 - Diferenças entre adsorção física e adsorção química

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Van der Waals	Ligações Químicas
Calor de adsorção 2-6 Kcal/mol	Calor de adsorção 10-200 Kcal/mol
Especificidade baixa	Especificidade alta
Adsorção em multicamada	Adsorção em monocamadas
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser alta
Processo Reversível	Processo Irreversível

Fonte: MELO (2012)

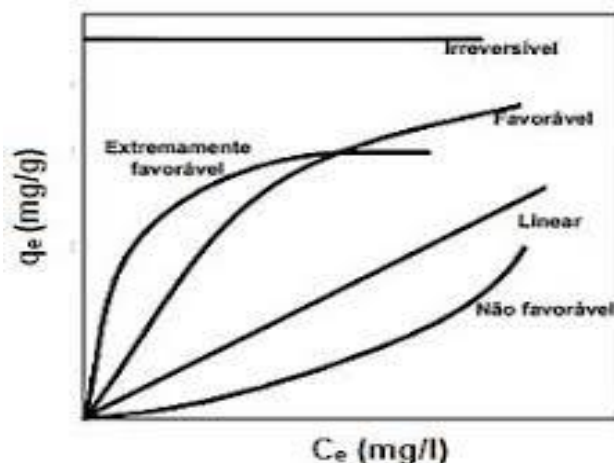
Os fatores que influenciam o processo de adsorção: são a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (COONEY, 1999).

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (SEKAR et al., 2004). Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade. Os grupos polares (hidroxilas, carboxílicos, aminas, etc.) são comuns em materiais lignocelulósicos. Tais grupos têm uma afinidade por metais, promovendo uma melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente (NGAH; HANAFIAH, 2008).

Para entender o mecanismo envolvido no processo de adsorção faz-se uso das isotermas. As isotermas de adsorção são empregadas para que seja possível avaliar a capacidade de adsorção de um adsorvente. É necessário conhecer a quantidade máxima que ele pode adsorver de uma substância, e assim, dados de equilíbrio são obtidos através das isotermas de adsorção, que são modelos matemáticos que auxiliam na determinação de parâmetros adsorptivos (NASCIMENTO et al., 2014). As isotermas são representadas através de curvas de concentração do soluto em fase sólida em função da concentração do soluto na fase líquida. Para determinar a melhor isoterma é necessário visualizar o formato da curva apresentado para conhecer qual é a interação entre adsorvato e adsorvente e se sua adsorção é favorável ou não

(ZAGO, 2010). Através do gráfico obtido o processo pode ser classificado como linear, favorável, extremamente favorável e desfavorável conforme a Figura 9.

Figura 9 - Formas das Isotermas de Adsorção.



Fonte: Duarte Neto et al., (2014), adaptado de McCabe, Smith, Harriot, 1993.

Legenda: Q_e (capacidade de adsorção do adsorvente em mg g^{-1});
 C_e (concentração de equilíbrio em mg L^{-1}).

Existem vários modelos e equações matemáticas que buscam expor a correlação da quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorvato na água. Porém os modelos mais utilizados são de Langmuir e Freundlich. O Modelo de Langmuir apresenta as seguintes características: existe um número definido de sítios no adsorvente, o sítio tem energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem uma com a outra, a adsorção ocorre em monocamada, cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (LANGMUIR, 1916). Já o modelo de Isoterma de Freundlich, está fundamentado na distribuição do adsorvato entre a fase sólida (adsorvente) e a fase líquida (água) no equilíbrio. Verifica-se que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas e em multicamada, implica que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é essencialmente do tipo exponencial (KURODA et al., 2005). Com os dados obtidos para a construção de isotermas, pode-se utilizar programas matemáticos e avaliar a aproximação dos dados experimentais com os dados calculados pelo programa a fim de verificar a aproximação desses dados e escolher a isoterma que melhor representa o mecanismo de adsorção. Os dados obtidos pela isoterma são valiosos para entender como se dá a adsorção e se ela é favorável. Nesses programas matemáticos, podem ser utilizados regressões lineares e não lineares, porém de acordo com Ho (2006), o uso

de equações linearizadas podem gerar discordâncias entre os parâmetros obtidos e o conjunto de dados experimentais, sendo, portanto, recomendado o uso de progressões não lineares para estimação dos parâmetros. Os algoritmos mais usados são baseados no método de Gauss-Newton e Levenberg-Marquadt (MAZUCHELLI; ACHACAR, 2002).

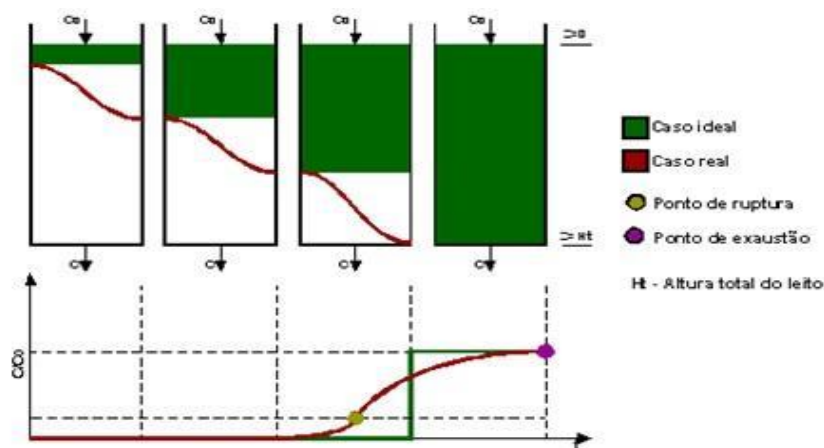
Os estudos do mecanismos de adsorção podem ser realizados através de ensaios em batelada (processo descontínuo) ou ensaios realizados em coluna de leito fixo (processo contínuo). Os ensaios em batelada consistem em adionar uma quantidade conhecida de adsorvente em um volume conhecido de efluente a ser tratado e manter o sistema sobre agitação constante por um tempo pré-determinado. Esses experimentos fornecem informações importantes sobre o processo de separação por adsorção, porém apresentam uma série de desvantagens tecnológicas, como por exemplo o seu uso para tratamento de pequenos volumes de efluentes, a falta de dados para dimensionamento exato de um sistema contínuo de tratamento, além do seu alto custo operacional (SOUZA et al., 2007). Já os sistemas de leito fixo de fluxo contínuo, são os mais utilizados, são mais econômicos, aplicados em diversos campos de tratamento, além de serem mais eficazes para tratamento de grandes volumes de efluentes e ciclos de adsorção e dessorção, tornando mais eficiente o uso do adsorvente.

Os ensaios em pequena escala, são importantes pois fornecem parâmetros para a montagem de um sistema em escala real. Nos ensaios de leito fixo, é montado um sistema composto por uma coluna empacotada com o adsorvente em estudo, um reservatório contendo o efluente, uma bomba peristáltica que transportará o efluente através da coluna com vazão controlada e um reservatório para armazenamento do efluente tratado. O bombeamento do efluente através da coluna pode ser ascendente ou descendente (GASPAR, 2003). Nesse sistema a concentração do adsorvato nas fases líquida e sólida varia com o tempo, sendo que no início do processo a concentração de adsorvato na saída da coluna é baixa ou até nula, devido a retenção desse pelo adsorvente. Essa concentração aumenta com o tempo até atingir o ponto de saturação do adsorvente e nesse momento a concentração da solução na saída da coluna se iguala a concentração de entrada (NASCIMENTO et al., 2014).

O mecanismo de adsorção em leito fixo baseia-se nas zonas de transferência de massa (ZTM), que pode ser definida como a região onde está ocorrendo a adsorção (VAZZOLER, 2005). Na região acima da ZTM o Carvão ativo está completamente saturado, enquanto que na região abaixo da ZTM, o carvão ativo ainda não entrou em contato com o adsorvato. O comprimento da ZTM depende da taxa de adsorção e taxa de fluxo da solução, quanto menor a ZTM, maior será o tempo de serviço da coluna e mais completa será a dessorção do adsorvato durante o processo de regeneração (CONNEY, 1999; GASPAR, 2003).

Outro parâmetro importante para se avaliar a eficiência da adsorção é a curva de ruptura (breakthrough) que é avaliada através de um gráfico da concentração de efluente/afluente em função do tempo ou volume de líquido a ser tratado. De acordo com Nascimento et al. (2014), o ponto de ruptura inicia-se quando a ZTM estiver alcançado a parte inferior do leito e a concentração de adsorvato na saída da coluna aumentar sensivelmente. Para se obter um ponto de ruptura ideal (C_b) a remoção do adsorvato deve ser completa no início da operação, sendo que nesse ponto a concentração do adsorvato na saída da coluna é de 5% e no ponto de saturação total do leito (exaustão) a concentração (C_x) é em torno de 95% da concentração inicial (C_0). A curva de ruptura ideal tem formato vertical e isso só acontece com o comprimento da ZTM for zero, o que não ocorre em um sistema real, pois é necessário um tempo para que a ZTM se estabeleça e existe uma resistência à transferência de massa devido ao filme líquido situado nas vizinhanças da partícula do adsorvente, devido a vazão do líquido, a temperatura de operação, entre outros. Portanto a ZTM assume outro perfil para caso reais conforme ilustrado na Figura 10 (OLIVEIRA, 2009).

Figura 10 - Curva de ruptura para leito fixo.



Fonte: (OLIVEIRA, 2009)

A curva de ruptura, descreve a dinâmica do processo de adsorção e é imprescindível para o dimensionamento de uma coluna de leito fixo e escalonamento de um processo industrial. Através da curva são obtidas informações relevantes para avaliar a eficiência do processo, como tempo de saturação do leito, volume de saturação do leito, capacidade máxima de adsorção do poluente por grama de adsorvente, entre outras (NASCIMENTO et al., 2014). De acordo com Silva (2019), a capacidade adsorvativa de um sistema real pode ser medida aplicando equações de balanço de massa integral da curva de ruptura. A área sobre a curva de ruptura real que é

$$q_{leito} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_{estq}}{1000 \cdot m} \quad (2)$$

onde C_0 é a concentração inicial do adsorvato na alimentação da coluna (mg L^{-1}); Q é a vazão de alimentação do sistema (mL min^{-1}); m é a massa de carvão adicionada na coluna (g); t_{estq} é o tempo de saturação ou tempo estequiométrico.

Devido a complexidade da dinâmica de adsorção em leito fixo, os dados obtidos experimentalmente são ajustados a modelos matemáticos a fim de minimizar devios de operação (CANTELLI, 2013). De acordo com Oliveira (2014), os principais modelos empíricos propostos na literatura são o modelo de Yoon & Nelson, de Thomas e de Yan, que utilizam equações simples para descrever a adsorção. Tais equações permitem a formulação de hipóteses a respeito do caráter da adsorção. Dessa forma, os dados experimentais ajustados e comparados aos modelos teóricos promovem uma interação contínua entre teoria e experimentos laboratoriais (DABROWSKI, 2011).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental desse estudo foi realizado nos laboratórios da Universidade Júlio de Mesquita Filho (UNESP) Sorocaba, da Etec Rubens de Faria e Souza e com auxílio da Facens (Faculdade de Engenharia de Sorocaba).

Os adsorventes utilizados nos ensaios foram o carvão ativo granular (CAG) comercial C119®, da Indústria Química Carbomafra S.A., que é de origem vegetal, produzido a partir de casca de coco que segundo o fornecedor, apresenta alta dureza e boa resistência a regeneração e a Zeólita natural Watercell ZN 410®, da Empresa Celta Brasil.

O padrão 2,4 D usado para obtenção da curva analítica foi obtido da Sigma-Aldrich com pureza de 98%.

Para os ensaios de adsorção em batelada (processo descontínuo) e em leito fixo (processo contínuo) foi utilizado o herbicida Mirante® com 60% de teor de ativo. Optou-se por usar o herbicida já formulado para venda, para que os resultados sejam os mais próximos do real.

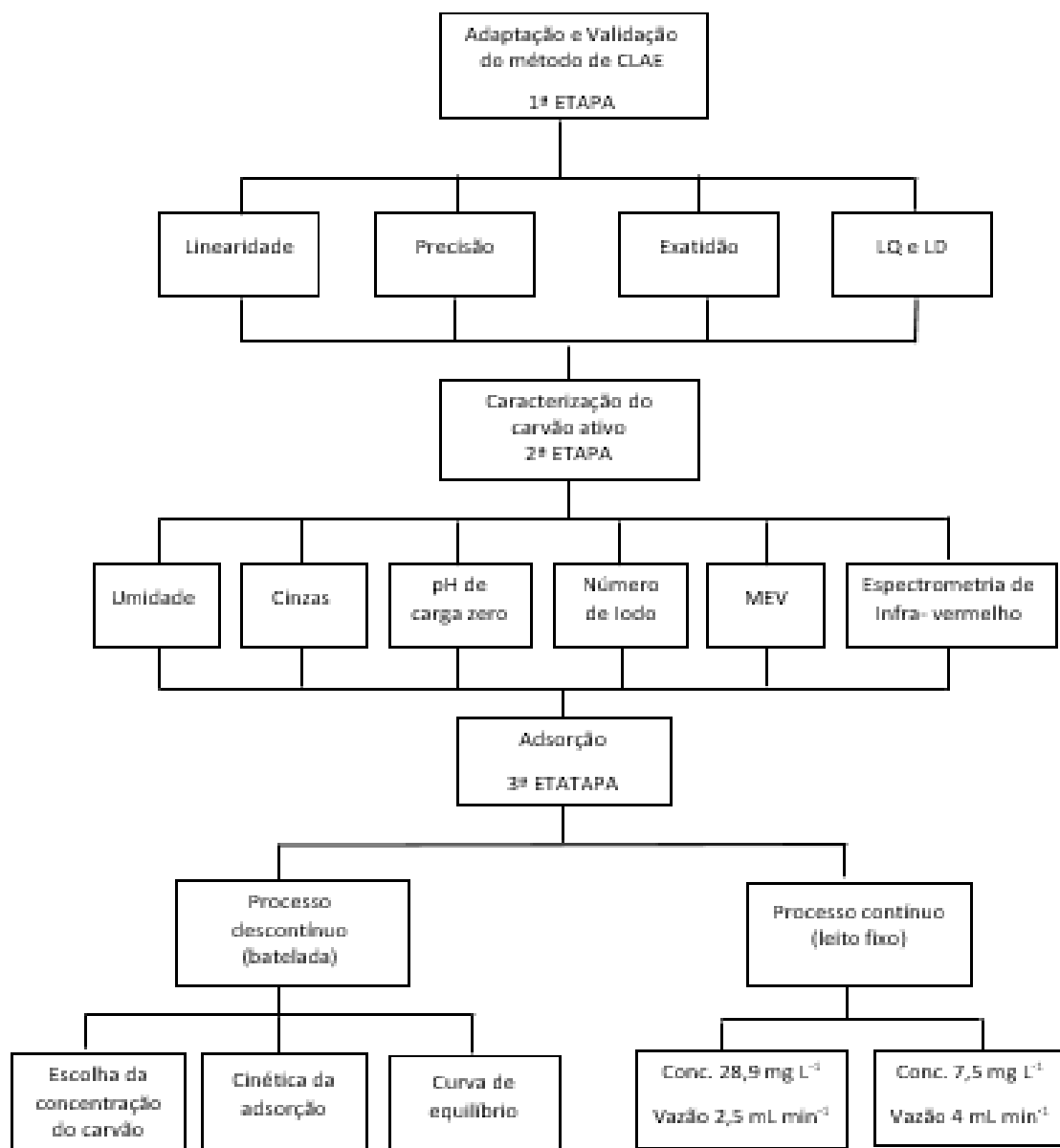
Todo o resíduo gerado durante a realização dos ensaios deste projeto foram, devidamente segregados e identificados, para posterior tratamento e destinação final.

A quantificação do ativo foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento do projeto foram: Estufa Fanen modelo 315/2, pHmetro Tecnal modelo TEC-2, Mufla Zezimaq modelo 2000F, balança analítica Shimadzu modelo AUY 220, espectrômetro Agilent Cary 630 FTIR., microscópio eletrônico de varredura LEO 440I, com espectrômetro de energia dispersiva de raios X da Oxford, cromatógrafo da marca Jasco, modelo LC 4000 e bomba peristáltica capacidade 100mL min⁻¹, bomba de vácuo Prismatec, modelo 312 e banho ultrassônico Tecnal, modelo TE-2005e agitador magnético marca tecnal, modelo.Te-0851.

Na Figura 12 encontram-se as etapas do procedimento experimental.

Figura 12 - Etapas do procedimento experimental.



Fonte: autoria própria.

4.1 Metodologia analítica para quantificação do 2,4-D

A identificação e quantificação do ativo nos ensaios de adsorção, foi realizada pelo método de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), no cromatógrafo da marca JASCO, modelo LC4000. Os parâmetros cromatográficos foram ajustados para atender às condições de trabalho a partir de uma metodologia já validada por Chaves, et al. (2018). As condições cromatográficas usadas nas análises estão descritas no Quadro 2.

Quadro 2- Condições cromatográficas ajustadas para quantificação de 2,4-D

Amostra	2,4-D Sigma Aldrich, pureza 98%
Fase móvel	Acetonitrila/Água - 50:50 (v/v) pH 3,5
Fluxo	1 mL/min.
Volume de injeção	50 µL
Temperatura	Ambiente
Detector	Ultravioleta, $\lambda = 283$ nm
Coluna Cromatográfica	C ₁₈ 5µ, 250 x 4,60mm
Tempo da corrida	7 minutos

Fonte: autoria própria

A fase móvel utilizada na análise foi preparada pela mistura de 50 partes de água ultrapura acidificada com 0,1% de ácido fosfórico P.A. e 50 mL de acetonitrila grau cromatográfico, em seguida foi filtrada em membrana de politetrafluoretileno (PTFE) de 0,22 µm e desgaseificada em banho ultrassônico e sistema de vácuo. As amostras foram filtradas em filtros de seringa com porosidade de 0,45 µm antes de serem injetadas no cromatógrafo para quantificação do 2,4-D.

Para a quantificação de amostras de água com concentrações abaixo do limite de detecção do método, foi necessária a concentração das amostras pelo método de extração em fase sólida (EFS). O método usado, foi proposto por Souza (2014), utilizando cartucho C18 de fase reversa, tipo seringa, empacotado com 500mg de adsorvente e capacidade de 6mL. Para acondicionamento do cartucho foi passado pelo mesmo 10 mL de acetonitrila e em seguida 10 mL de água ultrapura. 50 mL da amostra foram acidificadas com solução de ácido fosfórico 0,1% até pH 3,5 e percolada através do cartucho com vazão de 2 a 3 mL por minuto. O cartucho foi lavado com 5 mL de água ultrapura para eliminação de contaminantes indesejados presentes na matriz e o filtrado foi segregado para descarte. O leito adsorvente do cartucho foi secado pela passagem de ar por 10 minutos. Em seguida o analito foi eluído com 1 mL de acetonitrila e então foi adicionado 1 mL de água ultrapura ao extrato concentrado que foi injetado no cromatógrafo para quantificação do 2,4-D.

Para assegurar a confiabilidade dos resultados analíticos foi necessário atender os requisitos exigidos por normas reguladoras que são: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD); que foram realizados de acordo com a Resolução nº 899 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2003) e de acordo com Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2011).

4.1.1 Construção da curva analítica padrão

A partir de uma solução estoque de 2,4-D na concentração de 1000 mg L⁻¹, dissolvida em acetonitrila, foram preparadas em triplicata, as seguintes diluições aquosas para a construção da curva analítica: 1, 2, 4, 8, 10, 12, 20, 30, 40, 50 e 100 mg L⁻¹, que foram analisadas por CLAE de acordo com as condições cromatográficas descritas no Quadro 2. As curvas analíticas foram realizadas em três dias consecutivos em triplicata para cada ponto, como estabelecido pela ANVISA e IMETRO. Após a integração e determinação da área do pico para cada curva, foram construídos os gráficos de área do pico em função da concentração do analito. Com a média dos valores encontrados nas três curvas, foi construída a curva analítica padrão que foi utilizada para a quantificação do herbicida nas amostras analisadas.

4.1.2 Linearidade do método

A linearidade de um método expressa a faixa na qual o sinal analítico é linearmente proporcional à sua concentração. A comprovação da linearidade do método é realizada através do cálculo do coeficiente de correlação (R), das três curvas analíticas realizadas em três dias consecutivos. O critério mínimo aceitável pela ANVISA e INMETRO, é $R \geq 0,99$.

4.1.3 Seletividade do método

A seletividade e/ou especificidade de um método está relacionada à detecção do pico de interesse na presença de interferentes presentes na amostra (BRASIL, 2003). Para avaliar a seletividade do método foram analisados os cromatogramas de amostra de água dopadas com o 2,4-D, com concentração próximas ao limite de quantificação do método, injetadas em triplicata e comparados com os cromatogramas obtidos pela injeção do branco das amostras.

4.1.4 Precisão do método

A precisão diz respeito à avaliação da dispersão de resultados entre experimentos independentes quando executados sob as mesmas condições, sendo normalmente representada por meio da repetitividade (precisão intra corrida), que indica a precisão de uma sequência analítica feita pelo mesmo analista e mesmo instrumento e da reprodutibilidade (precisão intercorridas),

que mede a precisão em dias diferentes, podendo ser realizada por diferentes analistas, reagentes e instrumentos. A precisão pode ser expressa em termos do desvio-padrão, desvio-padrão relativo ou coeficiente de variação (CV) (CHAVES et al., 2018; BRASIL, 2003; INMETRO, 2011).

A precisão do método utilizado foi avaliada a partir do cálculo de desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (CV %), pela Equação 3.

$$CV = \frac{Dp}{CMD} \times 100 \quad (3)$$

Onde Dp é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada na análise. De acordo com a Resolução 899 da ANVISA, não se admite valores maiores que 5% (BRASIL, 2003).

4.1.5 Limite de Detecção e Quantificação do método

Para verificar a capacidade analítica de identificar e quantificar as substâncias químicas presentes em uma amostra é importante determinar o limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método utilizado. A menor concentração do analito de interesse que pode ser detectada pela técnica instrumental é denominada LD, enquanto o LQ é a menor concentração que pode ser quantificada dentro dos limites aceitáveis de precisão e exatidão do método (CHAVES et al., 2018).

O LD e o LQ do método foram calculados a partir dos dados obtidos nas Equações da reta das curvas analíticas, conforme Equação 4 e 5 (BRASIL, 2003).

$$LD = \frac{Dp \times 3}{IC} \quad (4)$$

$$LQ = \frac{Dp \times 10}{IC} \quad (5)$$

Onde:

DP é o desvio padrão do intercepto com o eixo do Y e IC é a inclinação da curva de calibração média.

4.1.6 Exatidão do método

A exatidão de um método analítico é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro. Deve ser determinada após o estabelecimento da linearidade e da especificidade do método, sendo verificada a partir da quantificação de três concentrações (baixa, média e alta), que se encontram dentro do intervalo linear da curva analítica, com três réplicas cada. A exatidão é expressa pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente, conforme Equação 6.

$$\text{Exatidão} = \frac{\text{CME}}{\text{CT}} \times 100 \quad (6)$$

Onde: CME é a concentração média experimental e CT é a concentração teórica.

4.2 Caracterização dos adsorventes

Foram analisados os parâmetros físicos e químicos do carvão ativo tipo granular (CAG) e da Zeólita, a fim de obter características dos adsorventes que auxiliem no processo de adsorção. Os adsorventes foram caracterizados através da determinação de densidade aparente, teor de umidade, teor de cinzas, número de iodo, microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e determinação do ponto de carga zero.

4.2.1 Teor de Umidade

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT MB-3414 /1991. Os adsorventes foram previamente moídos e o teor de umidade foi realizado em triplicata, pela pesagem de 2 g de amostra, em cápsulas de porcelana previamente secas a 150 °C por 1 hora, resfriadas e taradas. Em seguida, as amostras pesadas foram mantidas em estufa a 130 °C por três horas. Após a secagem, as amostras foram resfriadas em dessecador até a temperatura ambiente e pesadas. O cálculo do teor de umidade foi realizado conforme Equação 7.

$$U(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

U = Teor de umidade (%)

m_1 = massa da cápsula vazia (g)

m_2 = peso da cápsula com a amostra original (g)

m_3 = peso da cápsula com a amostra seca (g)

4.2.2 Teor de cinzas

A análise foi realizada em triplicata, segundo a norma ABNT NBR 8112/83. Os cadinhos de porcelana foram colocados em mufla a 650 ± 25 °C por 1 hora, depois resfriados em dessecador até a temperatura ambiente e em seguida, pesados em balança analítica. Então pesou-se 1 g do adsorvente e os cadinhos com a amostra pesada, foram incinerados na mufla a 650 ± 25 °C, por um período de 6 horas. Após incineração, os cadinhos foram resfriados em dessecador até a temperatura ambiente e pesados. Os cálculos foram realizados conforme Equação 8.

$$\text{Teor de cinzas(\%)} = \frac{C_1 - C_2}{m_a} \times 100 \quad (8)$$

Onde:

C_1 = peso do cadinho com a amostra

C_2 = peso do cadinho com as cinzas

m_a = massa inicial da amostra

4.2.3 Densidade aparente

A determinação da densidade foi realizada em triplicata de acordo com a norma NBR 12076/1991 (ABNT MB 3414). As amostras de carvão e zeólita e provetas de 50 mL, foram secas em estufa a 130°C por 3 horas e em seguida resfriadas em dessecador até temperatura ambiente. As provetas vazias são pesadas e em seguida as amostras são adicionadas nas provetas até a marca de 50 mL, pesadas novamente e depois compactadas com leves batidas no fundo da proveta em uma superfície rígida. Após a compactação, o volume final é anotado. O volume aparente do carvão após compactação é determinado pela Equação 9.

$$D_{ap} = \frac{P_2 - P_1}{V} \quad (9)$$

Onde:

P1 = massa da proveta vazia em gramas

P2 = massa da proveta com carvão em gramas

V = volume do carvão após compactação em mL

4.2.4 Número de iodo

O número de iodo é a porosidade de um carvão ativo, porém não se relaciona necessariamente a capacidade do carvão em adsorver outras espécies (LOUREIRO, 2012). O número de iodo é definido pela norma ABNT NBR 12073/1991 como sendo a quantidade de iodo em miligrama adsorvido por g de carvão quando a concentração total de iodo no equilíbrio é de 0,02 N. Para que o carvão ativo seja considerado de boa capacidade adsorvente, o número de iodo não deve ser menor que 600 mg g⁻¹ de carvão. Para análise do número de iodo, o carvão foi secado em estufa a 130 ± 5 °C durante 3 horas e em seguida resfriado em dessecador até a temperatura ambiente. Após resfriamento foram pesadas três amostras de aproximadamente 1 g de carvão, separadamente, em béquers de 250 mL. Em cada béquer foi adicionado 10 mL de solução aquosa de ácido clorídrico na proporção de 1:5, as soluções foram levadas a ebulição em chapa aquecida por 30 segundos e resfriadas à temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado 100 mL de solução de iodo 0,1N (0,05 mol L⁻¹) em cada amostra, a solução foi agitada por 30 segundos em agitador magnético e filtradas em filtro qualitativo, desprezando-se os primeiros 30 mL de cada filtrado. Então, foram retiradas alíquotas de 50 mL de cada amostra filtrada, previamente homogeneizada que foram tituladas com solução de tiossulfato de sódio 0,1N (0,1 mol L⁻¹) até coloração amarelo palha, em seguida foi adicionado 2 mL de solução indicadora de amido a 0,5% e a titulação foi continuada até que a coloração azul formada mudasse para incolor. Após titulação foram efetuados os cálculos de número de iodo, segundo Equação 10, 11 e 12.

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,2 \times B \times V_a)}{P} \quad (10)$$

Onde:

X/M = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual (mg g⁻¹)

A = normalidade real da solução de iodo 0,1N multiplicada por 12693.

B = normalidade real da solução de tiossulfato de sódio 0,1N multiplicada por 126,93.

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

P = massa da amostra de carvão ativo (g)

A Equação 11, determina a normalidade do filtrado residual:

$$C = \frac{N_2 \times Va}{50} \quad (11)$$

Onde:

C = normalidade do filtrado residual;

N₂ = normalidade real da solução de tiosulfato 0,1N;

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

A Equação 12 determina o número de iodo.

$$I = \frac{X}{M} \times D \quad (12)$$

X/M = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual (mg g⁻¹).

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 11.

4.2.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão e da zeólita, foi realizada através de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, em parceria com a Faculdade de Engenharia de Sorocaba (FACENS). A faixa de varredura foi de 4000 a 650 cm⁻¹ usando a técnica de reflexão total atenuada (ATR), após 32 acumulações para cada amostra e resolução de 2 cm⁻¹ no espectrômetro Agilent Cary 630 FTIR.

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos adsorventes foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para obtenção de informações estruturais da amostra de carvão. As eletromicrografias de superfícies chegaram a aumentos de até 250x, após recobrimento com Au. De acordo com Cruz Júnior (2010), a técnica consiste em incidir um feixe fino de elétrons

de alta energia na superfície da amostra. Ocorrendo uma interação, uma parte do feixe será refletido e coletado por um detector que converterá este sinal em imagem de ERE (elétrons retro espalhados) ou ainda, nesta interação a amostra emite elétrons produzindo uma imagem chamada de EDS (elétrons secundários). Pode ocorrer também a emissão de raios X na superfície fornecendo a composição química elementar de um ponto ou região, possibilitando desta forma, a identificação de praticamente qualquer elemento presente na amostra.

4.2.7 Teste de pH do ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero pode ser descrito como o ponto em que o balanço de carga da superfície do adsorvente é igual a zero. Cada adsorvente apresenta um valor de pH, na qual em sua superfície, esse valor corresponde ao valor de PCZ (SANTOS, 2016). PCZ pode ser considerado como um índice de habilidade da superfície se tornar carregada positiva ou negativamente. Este parâmetro é importante pois fornece informações úteis sobre como será o comportamento das cargas na superfície do adsorvente em função do pH do meio. A superfície do carvão ativo é carregada positivamente quando o pH da solução for menor que o PCZ e carregado negativamente quando o pH da solução for maior que o PCZ. Os carvões ácidos apresentam PCZ menor que 7 e os básicos, possuem um valor de PCZ maior que 7 (ALVES, 2012; ZAGO, 2010). Com a determinação do PCZ, é possível saber o pH ideal de adsorção do carvão testado.

O procedimento foi realizado de acordo com Santos (2017) *apud* Regabulto; Robles (2004), denominado de “experimento dos 11 pontos”. Foi adicionado 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa com diferentes valores de pH iniciais (2 a 12), ajustados com soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹ e após 24 horas de equilíbrio, sob agitação constante e temperatura ambiente, as soluções foram filtradas e o pH da solução final foi medido. O procedimento foi realizado em triplicata e os resultados foram expressos num gráfico em função do ΔpH ($\text{pH}_i - \text{pH}_f$) vs pH_i .

4.3 Ensaios de adsorção em batelada

Nos ensaios de adsorção pelo processo descontínuo (batelada) foram verificadas a concentração ideal de adsorvato a ser utilizada nos testes, a concentração de equilíbrio do adsorvato e a cinética de adsorção (concentração de 2,4-D x tempo). Para determinar a

concentração do 2,4-D nas amostras tratadas, foi utilizada a curva padrão descrita no item 4.1.1 e sua respectiva equação da reta.

4.3.1 Escolha da concentração de adsorvente

Este teste foi realizado a fim de verificar a concentração ideal de adsorvente a ser utilizado em todos os testes de batelada para uma boa adsorção.

Para este ensaio foi preparada uma solução aquosa do herbicida Mirante® na concentração de 1000 mg L⁻¹ (solução estoque). Para se determinar a concentração real de 2,4-D no herbicida, a solução estoque foi submetida a análise de CLAE nas condições cromatográficas pré-estabelecidas (Quadro2) e quantificada através da curva analítica. A partir da solução estoque o herbicida foi diluído na concentração de 54 mg L⁻¹. Essa concentração foi escolhida levando em consideração a concentração residual de 2,4-D que poderia ser encontrada após a adsorção, de acordo com estudos realizados por outros pesquisadores, e o limite de quantificação do método cromatográfico utilizado nesse trabalho. Os testes foram desenvolvidos em triplicata indicando nos resultados a média dos valores. Brancos com a solução de trabalho sem adsorvente e brancos com adsorvente sem o ativo 2,4-D, foram submetidas as mesmas condições de ensaio como controle.

Após preparo da solução em estudo, foram adicionados 100 mL dessa solução em erlenmeyers de 250 mL contendo 0,1; 0,2; 0,5 e 1 g de carvão ativo em cada erlenmeyer. As soluções permaneceram em agitação e temperatura constante por um período de 24h, após esse período foram filtradas em membrana com porosidade de 0,45 µm, e posteriormente foram submetidas a análise de CLAE. Teste idêntico foi realizado com a zeólita, porém as quantidades utilizadas foram 0,2; 0,5 e 1 g de zeólita para 100 mL de solução. A concentração do 2,4-D nas amostras tratadas foi calculada pela curva padrão descrita no item 4.1.1. Com os dados obtidos pode-se calcular a porcentagem de 2,4-D removida através da Equação 13.

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (13)$$

Onde R é a % de 2,4-D adsorvido, C_i é a concentração inicial e C_f é a concentração final de adsorvato em mg L⁻¹.

4.3.2 Cinética de adsorção (herbicida x tempo)

Em erlenmeyers de 250 mL foram pesados 0,5 g dos adsorventes (concentração pré-determinada em 4.3.1) separadamente e adicionados 100 mL de solução do herbicida na concentração de 54 mg. L⁻¹ em cada frasco. As suspensões foram colocadas em agitação e temperatura constantes e foram retiradas alíquotas de cada erlenmeyer nos períodos de 0, 0,5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 24 horas. As alíquotas contendo carvão foram filtradas em membrana de 0,45 µm e as alíquotas contendo zeólita foram centrifugadas a 2000 rpm por 10 minutos e então filtradas em membrana de 0,45 µm para separação do adsorvente. As alíquotas filtradas foram submetidas a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para encontrar as concentrações adsorvidas (concentração inicial – concentração final). O procedimento foi feito em duplicata indicando nos resultados a média dos valores.

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente (NASCIMENTO et al. 2014). Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo que controla a adsorção. Entretanto, os mais utilizados são os de pseudo primeira ordem (PPO), e o de pseudo segunda ordem (PSO), (ROCHA et al., 2012), onde são utilizadas as Equações não lineares 14 e 15, respectivamente, e que foram aplicadas aos dados coletados no ensaio de cinética.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (14)$$

Onde k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (1/min), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg. g⁻¹), q_t é a quantidade adsorvida em função do tempo (mg. g⁻¹) e o t é o tempo (min) referente a cada alíquota.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (15)$$

Onde k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹), q_t é a quantidade adsorvida em função do tempo (mg g⁻¹) e o t é o tempo (min) referente a cada alíquota.

4.3.3 Curva de equilíbrio do 2,4-D.

O estudo do equilíbrio de adsorção é um parâmetro importante para se obter informações de como será o processo de separação por adsorção. Quando um soluto (adsorvato) entra em contato com um material adsorvente, as moléculas ou íons presentes na solução tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante, nesse momento o sistema atingiu o equilíbrio e a capacidade de adsorção (q_e) pode ser determinada (NASCIMENTO et al., 2014). A concentração de equilíbrio foi determinada para o CAG. As análises foram feitas em duplicatas e reportados a média dos valores obtidos.

Os testes foram realizados a partir da solução estoque preparada em 4.3.1 que foi diluída para se obter as seguintes concentrações: 20, 40, 54, 70 e 100 mg L⁻¹, então foram transferidos 100mL de cada diluição para Erlenmeyer de 250 mL, contendo 0,5 g de adsorvente (concentração determinada no item 4.3.1). As suspensões foram agitadas por 4 horas, à temperatura e velocidade constantes. Após o período de contato as suspensões foram filtradas em membrana com porosidade de 0,45µm para retirar todo o resíduo existente. As amostras filtradas foram submetidas imediatamente a análise de CLAE. Com os dados obtidos foi calculada a quantidade máxima de herbicida adsorvido pelo carvão conforme Equação 16.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m_a} \quad (16)$$

Onde:

q_e = capacidade de adsorção (mg. g⁻¹)

v = volume da solução de herbicida (L)

c_o = concentrações iniciais das soluções (mg L⁻¹)

c_e = concentração final de adsorvato (mg L⁻¹)

m_a = massa do adsorvente (g)

Com os valores q_e e c_e , foi construído o gráfico da isoterma de adsorção. Para o cálculo da porcentagem de remoção do processo de adsorção foi utilizada a Equação 13 do item 4.3.1. Conforme estudos da literatura, foram propostos vários modelos de equações isotérmicas para se descrever as curvas experimentais de equilíbrio, porém as mais utilizadas são as Equações de Langmuir (Eq. 17) e Freundlich (Eq. 18), por serem mais simples de se representar, pelo fato

de prever a capacidade máxima de adsorção (Langmuir) e descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO et al. 2014). Portanto as Equações 17 e 18 foram aplicadas aos resultados dos ensaios de equilíbrio.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (17)$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg g), K_L é a constante de adsorção de Langmuir (L/mg) e C_e é a concentração do soluto no equilíbrio (mg L^{-1}).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (18)$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), K_F é a constante de adsorção de Freundlich, C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg L^{-1}) e $1/n$ é o fator de heterogeneidade.

4.4 Ensaios de adsorção por processo contínuo (leito fixo)

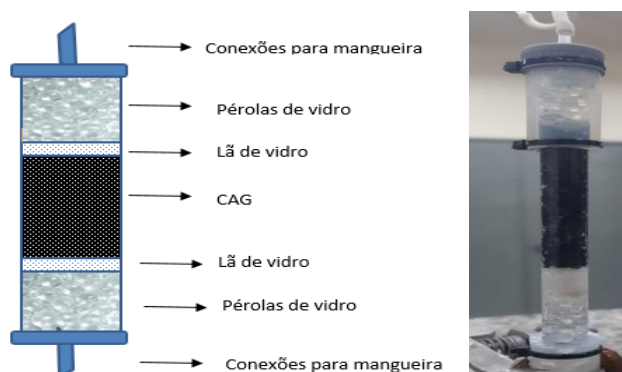
Os ensaios foram realizados em duas colunas de leito fixo empacotadas com o carvão ativo em tubo de vidro com 1 cm de diâmetro e 6,5 cm de altura após empacotamento. A massa de carvão, previamente preparado conforme item 4.4.1, adicionada na primeira coluna foi 2,6480 g e na segunda coluna foi 2,6420 g. A água utilizada no ensaio foi a bidestilada que foi dopada com o herbicida mirante e posteriormente analisada pela técnica de CLAE para se determinar a concentração final do ativo 2,4-D.

4.4.1 Preparo do carvão e empacotamento da coluna de leito fixo

Primeiramente aproximadamente 20 g de CAG foram lavados com água bidestilada para retirar o excesso de partículas finamente divididas, até que a água de lavagem ficasse transparente e incolor. Após lavagem o CAG foi seco em estufa a 80°C por 24 h e armazenado em dessecador até o momento do uso. Esse procedimento foi realizado para evitar o aumento da perda de carga durante o experimento.

Para montagem da coluna foi fixado na parte inferior do tubo uma tela de malha bem fina para evitar a passagem do carvão e então encaixado o conector com a mangueira de silicone para passagem da água. As colunas foram preenchidas com água ultrapura para facilitar o empacotamento da mesma e assim evitar a formação de bolhas de ar. Com o auxílio de um funil foram adicionadas esferas de vidro de aproximadamente 3 mm de diâmetro a fim de facilitar a distribuição do fluxo de líquido. Então foi colocada uma camada de lã de vidro de aproximadamente 0,5 cm de espessura para servir de suporte para o carvão. Em seguida foi adicionado o carvão ativo, atingindo 6,5 cm de altura, após leves batidas para compactação do leito e então outra camada de lã de vidro de aproximadamente 0,5 cm de espessura e mais uma camada de pérolas de vidro para manter o carvão fixo no leiro. Foi então fixado outro conector com mangueira de silicone na parte superior das colunas fechando-as. As colunas prontas foram transferidas para uma proveta com água ultrapura, levada para o banho de ultrassom e submetida a vácuo por 1 hora para retirada de ar dos poros do carvão e dos espaços intersticiais entre os grãos, evitando assim a formação de caminhos preferenciais pela presença de bolhas de ar, além de liberar os poros do carvão facilitando a adsorção. Após montagem as colunas foram acopladas à bomba peristáltica e ao sistema de alimentação contendo água ultrapura que foi passada nas colunas por 30 minutos a fim de estabilizar o leito e retirar possíveis bolhas de ar formada durante a conexão. A Figura 13 mostra o esquema de empacotamento da coluna e a imagem da coluna pronta.

Figura 13 - Esquema de empacotamento da coluna de CAG.



Fonte: autoria própria

4.4.2 Caracterização do leito fixo

O leito de CAG foi caracterizado através da determinação da densidade de empacotamento (ρ_e) e pela porosidade do leito (ε), tempo de contato de vazios (TCLV).

A densidade de empacotamento foi determinada pela Equação 19.

$$\rho_e = \frac{m_{CAG}}{V_{leito}} \quad (19)$$

onde m_{CAG} é a massa de CAG que foi adicionada na coluna (2,648 g) e V_{leito} é o volume interno da coluna de carvão vazia, que é calculado pela Equação 20.

$$V_{leito} = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (20)$$

onde $\pi = 3,14$; r é o raio da coluna (0,5 cm); h = altura do leito de carvão (6,5 cm)

A porosidade do leito está relacionada com os espaços vazios existentes no leito do carvão, quanto maior a porosidade do leito, menor a superfície de adsorção. A porosidade do leito fixo foi calculada pela Equação 21 (SILVA, 2001).

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_L} \quad (21)$$

onde:

ε = porosidade do leito

V_v = Volume vazio que corresponde a massa de água que ocupa o leito após empacotamento com o carvão (g) = 2,1184 mL

A massa de água foi determinada, medindo-se o volume de água deslocada após adição da massa de carvão do leito e dividindo o valor obtido pela densidade da água a 25°C.

O tempo de contato do leito vazio (TCRV) é o tempo necessário para que o líquido preencha coluna vazia, esse parâmetro define o tempo de ruptura e o formato da curva de ruptura (SINGH et al. 2009), dando informações de como ocorrerá o processo de adsorção. O tempo de contato do leito vazio foi obtido pelo tempo de residência superficial (TRS) e tempo de

residência verdadeira (TRV). O tempo de residência superficial (TRS, min) baseia-se no volume total da coluna e foi calculado pela Equação 22.

$$TRS = \frac{V_{leito}}{Q} \quad (22)$$

O tempo de residência verdadeiro (TRV, min) baseia-se no espaço livre da coluna e foi calculado pela Equação 23.

$$TRV = \varepsilon \cdot V_{leito} \quad (23)$$

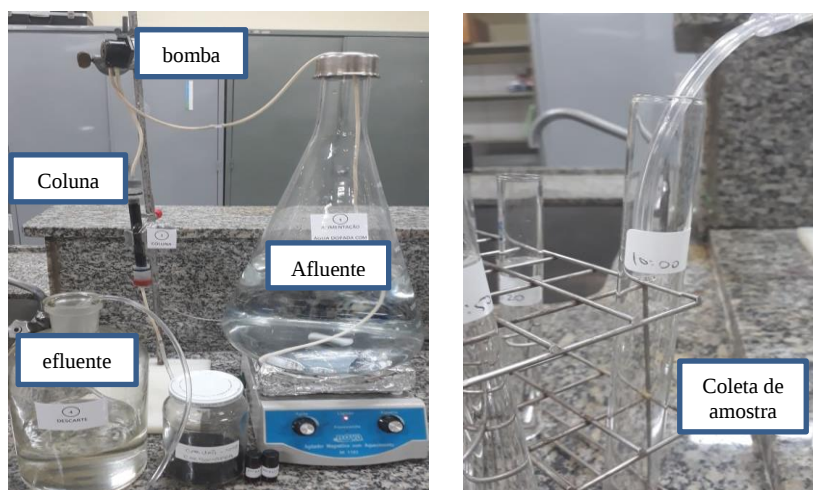
4.4.3 Curva de ruptura

A determinação da curva de ruptura foi realizada de acordo com Salmon, Njoku e Hameed (2010) e Rozário, (2012). No primeiro ensaio realizado, seis litros de água bidestilada foram dopados com o herbicida mirante na concentração de 28,9 mg L⁻¹ de 2,4-D e alimentado na coluna em fluxo ascendente, por uma bomba peristáltica com vazão controlada de 2,5 mL min⁻¹. A água dopada foi mantida em agitação constante com auxílio de um agitador magnético, para garantir a homogeneidade da solução. A água dopada com 2,4-D foi filtrada até atingir o tempo de exaustão do adsorvente, que foi considerado quando o efluente da coluna atingiu 90% da concentração inicial de 2,4-D. As amostras para análise foram retiradas a cada 10 minutos nas 3 primeiras horas e depois as coletas foram realizadas a cada 30 minutos, para acompanhamento do processo. As amostras selecionadas para análise foram filtradas em membrana de 0,45µm e analisadas pela técnica de CLAE para quantificação do 2,4-D remanescente nas amostras. Através dos dados obtidos foi possível quantificar o ativo presente na água filtrada e assim calcular a porcentagem de remoção do ativo nas amostras coletadas ao longo do tempo, através da Equação 13, citada no item 4.3.1. O experimento foi conduzido em temperatura ambiente e as amostras foram analisadas em duplicata.

Devido à alta concentração de ativo usada no primeiro ensaio, o tempo necessário para que a água filtrada atingisse 5% da concentração inicial (início da ruptura) foi muito curto, portanto, foi realizado o segundo ensaio com outra coluna de mesma dimensão. Nesse segundo ensaio foram preparados 13 litros de água bidestilada dopada com o herbicida mirante, onde a concentração obtida foi 7,2 mg L⁻¹ de 2,4-D. O teste foi conduzido conforme procedimento do primeiro ensaio, com vazão de alimentação de 4mL min⁻¹. As amostras foram coletadas a cada

duas horas nas primeiras 10 horas de filtração e depois em intervalos de 1 hora. A Figura 14, mostra a imagem da instalação realizada e o sistema de coleta das amostras.

Figura 14 - Sistema de filtração com coluna de leito fixo e amostragem.



Fonte: acervo pessoal

As curvas de ruptura foram obtidas pelo gráfico C/C_0 em função do tempo com auxílio do programa Origin. Pró 2018 e com os dados obtidos foram determinadas a capacidade total de adsorção do leito (q_{leito} , $mg\ g^{-1}$) e a quantidade total (q_{tl} , mg) de 2,4-D adsorvida para cada tempo analisado. De acordo com Gaspar (2003), a capacidade de remoção da coluna é dada pela Equação 24.

$$q_{leito} = \frac{Q \cdot C_0 \cdot t_{esteq}}{m \cdot 1000} \quad (24)$$

onde q_{leito} é a capacidade de adsorção da coluna ($mg\ g^{-1}$), Q é a vazão de operação da coluna ($mL\ min^{-1}$); C_0 é a concentração inicial da água dopada com 2,4-D ($mg\ L^{-1}$), t_{esteq} é o tempo de saturação do leito (min) quando $C/C_0 = 0,5$, também chamado de tempo estequiométrico.

Para fins de comparação e estudo do processo foi calculada também a capacidade de adsorção no ponto de ruptura (t_b), quando $C/C_0 = 0,05$ e no ponto de exaustão da coluna (t_{ex}) quando C/C_0 estiver em torno de 0,9 (ou seja, 90% de saturação). A quantidade total em mg de 2,4-D adsorvida na coluna foi calculada pela Equação 25.

$$q_{tl} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t}{1000} \quad (25)$$

Onde q_{tl} é a quantidade total de 2,4-D adsorvida no leito e t é o tempo escolhido para avaliar a capacidade da coluna. Nesse projeto foram considerados o tempo de ruptura (t_b), tempo de saturação ou estequiométrico (t_{esteq}) e tempo de exaustão (t_{ex}).

OBS: quando o t_{ex} é usado para o cálculo temos também a massa total de 2,4-D alimentada na coluna até sua exaustão (m_t , mg).

De acordo com Canteli (2013), o desempenho da coluna (P , %) é medido pela razão entre a quantidade total de ativo adsorvido em um determinado tempo e a massa total do ativo alimentado na coluna até o tempo de exaustão ($C/C_0 = 0,9$), definido pela Equação 26.

$$P(\%) = \frac{q_t}{m_t} \times 100 \quad (26)$$

Obs.: o desempenho do leito corresponde a % total de ativo adsorvido na coluna

4.4.4 Ajustes aos modelos matemáticos

Para avaliação dos dados experimentais quanto à aproximação estatísticas dos dados obtidos e seus respectivos erros, as curvas de ruptura experimental foram ajustadas aos modelos de Yoon & Nelson e de Thomas, determinando assim o R^2 e X^2 , além dos dados específicos de cada modelo. Pelo modelo de Yoon & Nelson obteve-se o tempo estequiométrico (t_{esteq}), que é o tempo de 50% de saturação ($C/C_0 = 0,5$) em min e a constante cinética K_2 (min^{-1}). Para o ajuste ao modelo é utilizada a Equação 27 (CANTELI, 2013).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp [K_2 (T_{esteq} - t)]} \quad (27)$$

De acordo com Lin & Wang, (2002) foi calculado o q_{maxYN} , que é a capacidade do leito no tempo estequiométrico ($C/C_0 = 0,5$), pela Equação 28;

$$q_{maxYN} = C_0 \cdot Q \cdot t_{esteq} \quad (28)$$

sendo que C_0 é a concentração inicial de 2,4-D mg mL^{-1} , Q é a vazão em mL min^{-1}

O modelo de Thomas foi utilizado para se obter a capacidade máxima de adsorção do adsorvente q_{TH} (mg g^{-1}) e a constante cinética do fenômeno K_1 , através do gráfico do volume

de efluente V_{out} em função de C/C_0 , (CANTELI, 2013). O modelo de Thomas é representado pela Equação 29.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_1}{Q}(q_{1,m} - C_0 V_{out})\right]} \quad (29)$$

sendo que, K_1 é a constante cinética de Thomas, q_{TH} é a capacidade máxima de sorção do adsorvente (mg de 2,4-D por g de adsorvente) e V_{out} é o volume de efluente tratado em mL, que pode ser calculado pela Equação 30.

$$V_{out} = Q \cdot t \quad (30)$$

Para comparar os dados experimentais com os teóricos, também foram calculados os erros das respostas dos modelos utilizados, através das Equações 31 e 32. Os erros foram calculados para os resultados obtidos de q_{leito} (q_{TH}), fornecido pelo modelo de Thomas e para o tempo de saturação (t_{esteq}) fornecido pelo modelo de Yoon & Nelson

$$E_{q_{leito}} = \frac{|q_{leitoexp} - q_{leito teórico}|}{q_{leito exp}} \times 100 \quad (31)$$

$$E_{tempo} = \frac{|t_{exp} - t_{teórico}|}{t_{exp}} \times 100 \quad (32)$$

4.5 Análises estatísticas

Os cálculos estatísticos dos sinais gerados pelo cromatógrafo na quantificação do 2,4-D foram realizados pelo software do equipamento. Foram obtidos pelo software, a média, desvios padrões e coeficiente de variação amostral (CV, %). Os desvios e o CV dos ensaios de caracterização foram realizados no software Microsoft Excel. Para os cálculos de regressão não linear dos modelos de cinética e isothermas e curva de ruptura do leito fixo foi utilizado o software Origin Pro 2018 (v 9.5.1.195, Origin Lab Corporation, USA), aplicando o algoritmo de Marquadt-Levenberg (mínimos quadrados).

4.6 Regeneração do carvão

A fim de verificar a possibilidade de reuso do CAG, realizou-se testes preliminares de dessorção com 3 tipos de eluentes, verificando qual desses eluentes recuperaria o soluto adsorvido pelo carvão. Os testes foram realizados em batelada para obter as melhores condições de regeneração da coluna de leito fixo. Os líquidos regenerantes utilizados nos testes estão listados na Tabela 3. Os ensaios foram feitos em duplicata.

Tabela 3 - Líquidos regenerantes usados no teste de dessorção

Líquido regenerante	concentração	Tempo de contato (min)
Hidróxido de sódio	0,002%	30
Hidróxido de sódio	0,02%	30
Etanol	96 % (v/v)	30
Etanol	96 % (v/v)	60
Metanol	99%	30
Metanol	99%	60
Metanol + água	1:1	30
Metanol + água	1:1	60
Metanol + água	8:2	30
Metanol + água	8:2	60
Etanol + água	1:1	30
Etanol + água	1:1	60

Fonte: autoria própria

Um litro de solução do herbicida mirante na concentração de 10 mg L⁻¹ foi transferido para um erlenmeyer contendo 10 g CAG. A solução foi mantida sob agitação constante em contato com o CAG por 12 horas para garantir 100% de adsorção. Após confirmação da eficiência da adsorção por análise de CLAE, a solução foi filtrada e o CAG saturado foi secado em estufa a 40°C por 3 horas. Foi pesado 0,3g de CAG saturado, em erlenmeyer de 125 mL e adicionado 30 mL de solução regenerante (proporção de 1%). As soluções foram mantidas em frasco fechado sob agitação constante e após transcorrido o tempo de 30 e 60 minutos, as amostras de solvente orgânico foram coletadas, filtradas em membrana de 0,45 µm e analisadas por CLAE. As amostras das soluções de hidróxido de sódio foram neutralizadas com ácido fosfórico 0,1% até pH 5,5 a fim de não danificar a coluna, filtradas em membrana de 0,45 µm

e analisadas por CLAE. A concentração de 2,4-D foi calculada através da equação da reta, referente a curva padrão do 2,4-D, mostrada no item 5.1.2.

4.7 Tratamento e destinação dos resíduos gerados

Os resíduos de água contaminada com 2,4-D gerados durante o processo de batelada leito fixo e as soluções de 2,4-D preparadas para as análises foram tratadas de acordo com as instruções do fabricantes conforme procedimento a seguir:

As soluções contaminadas foram deixadas em contato com solução de soda cáustica a 3% por 24 horas e depois foram colocadas em contato com carvão ativo (5g/L ou 0,5%), por 24 horas para adsorção dos resíduos gerados. As soluções foram filtradas e o pH foi ajustado para faixa entre 6,5 a 8 e em seguida analisadas por CLAE a fim de garantir que todo o resíduo tenha sido eliminado.

O carvão residual contaminado foi enviado para estudo da viabilidade de coprocessamento em forno de clínquer. Esse processo é vantajoso já que todo resíduo coprocessado é destruído, a parcela orgânica é quebrada através da combustão e a parcela inorgânica é incorporada ao clínquer, sendo completamente inertizada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse trabalho, o CAG e a zeólita, foram avaliados quanto as suas características físico-químicas e morfológicas e a capacidade de remoção do 2,4-D pelos dois adsorventes foi avaliada através de processo descontínuo (batelada). Foi avaliada também a capacidade de adsorção do CAG em processo contínuo (coluna de leito fixo). Para assegurar-se da confiabilidade dos resultados obtidos o método de quantificação do ativo por CLAE foi validado de acordo com os requisitos exigidos pela ANVISA e INMETRO.

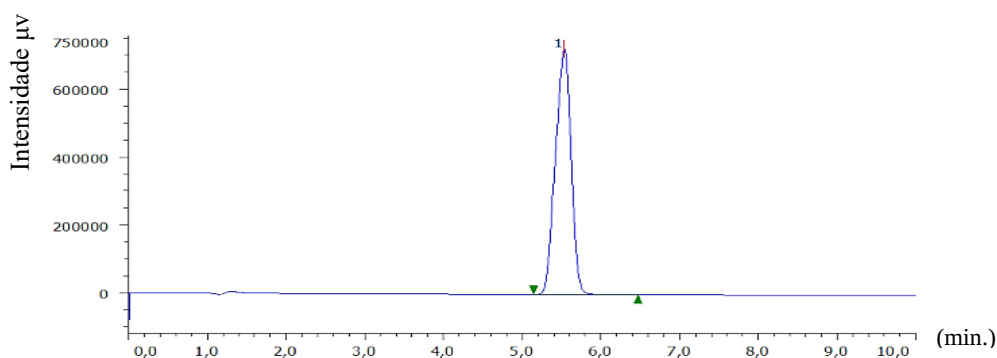
5.1 Parâmetros para a validação da metodologia analítica e quantificação do 2,4-D.

O desenvolvimento ou adaptação de um método analítico deve atender as normas descritas por órgãos reguladores, assegurando a confiabilidade dos resultados. Dessa forma, todo método deve ser validado para atender os requisitos necessários. Dentre os requisitos exigidos temos: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD) (BRASIL, 2003).

5.1.1 Obtenção do cromatograma para o padrão 2,4-D

Para verificar a o tempo de retenção do ativo 2,4-D e estimar o tempo de corrida, foram injetadas soluções contendo o padrão no cromatógrafo, seguindo as condições cromatográficas descritas no Quadro 2. Na Figura 15, observou-se o cromatograma com o pico simétrico do 2,4-D, no tempo de retenção de 5,533 min. Verificou-se também que não houve co-eluição dos componentes da fase móvel e do solvente usado na diluição.

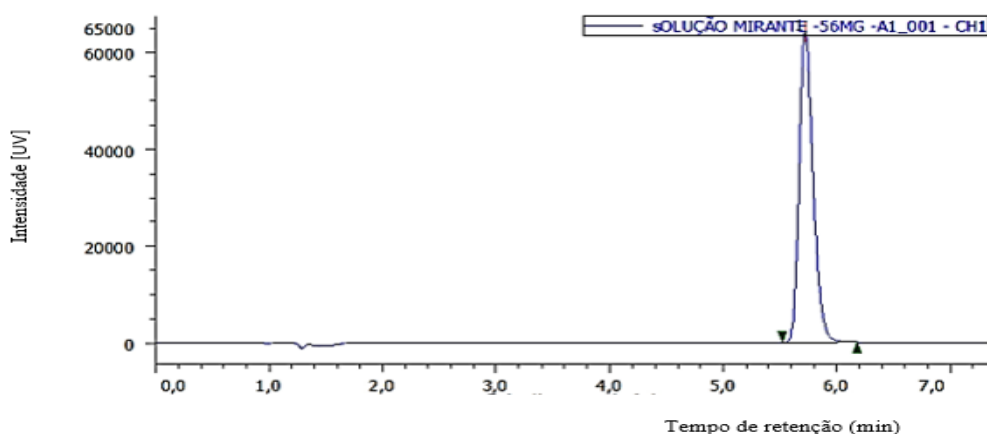
Figura 15 - Cromatograma do 2,4-D padrão.



Fonte: autoria própria

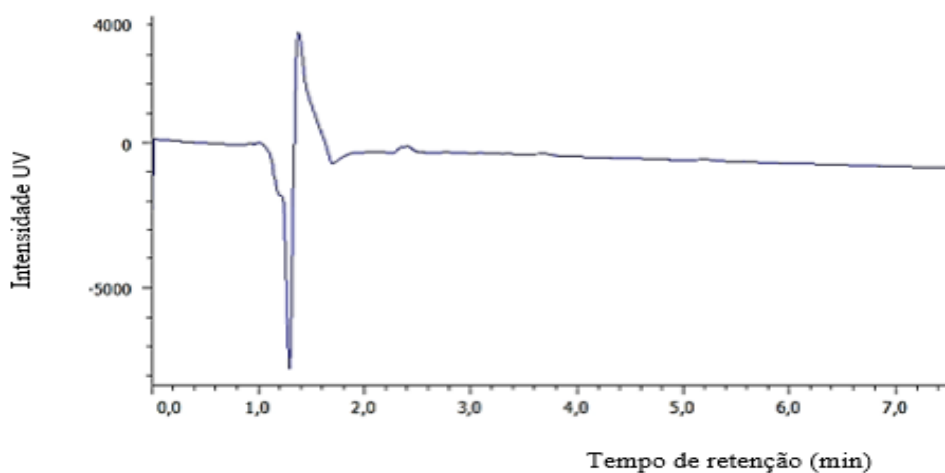
Da mesma forma foram injetadas soluções preparadas com o herbicida em estudo (Mirant), para verificar o tempo de retenção, simetria do pico e co-eluição dos componentes da formulação com o pico de interesse e uma amostra da água ultrapura usada nas diluições, para verificar a presença de algum pico no mesmo tempo de retenção do 2,4-D que interferisse no resultado. Na Figura 16, observou-se que o tempo de retenção do ativo foi aproximadamente 5,680 min, com pico simétrico e bem separado dos outros compostos e no cromatograma da água (Figura 17), não foi verificado nenhum pico no tempo de retenção de interesse, comprovando assim a especificidade do método. Portanto, as condições cromatográficas foram consideradas adequadas para a realização das análises.

Figura 16 - Cromatograma do herbicida Mirante.



Fonte: autoria própria

Figura 17 - Cromatograma da água ultrapura.

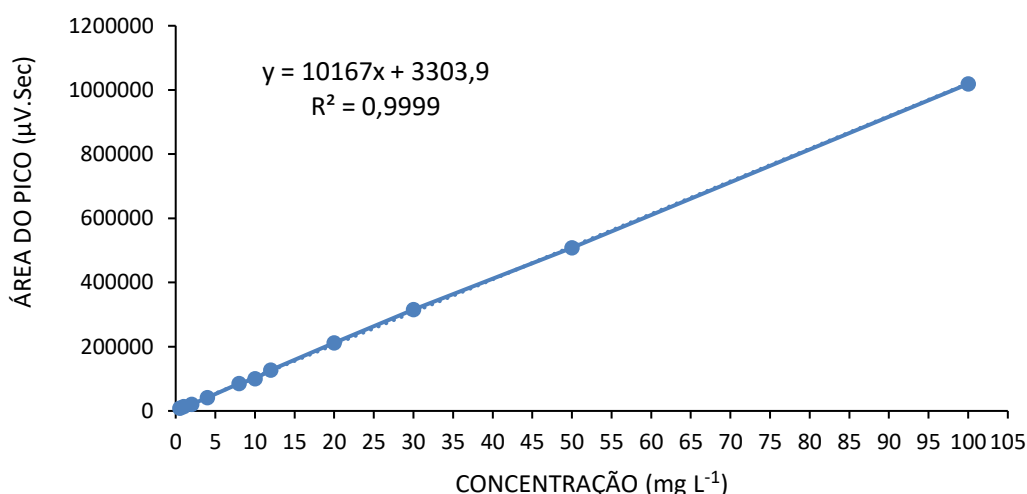


Fonte: autoria própria

5.1.2 Construção das curvas de calibração do 2,4-D

A Figura 18 mostra a curva de calibração obtida pela média das 3 curvas analíticas realizadas em triplicata e em 3 dias diferentes, com ajuste linear, onde é possível verificar que o coeficiente de determinação (R^2), assim como o coeficiente de correlação (R) encontrado foi 0,9999. O coeficiente de correlação fornece uma estimativa da qualidade da curva, sendo que quanto mais próximo de 1, menor é a dispersão do conjunto de dados experimentais, representando uma boa linearidade do método. O valor encontrado atende ao requisito de linearidade de (R) superior a 0,99 exigido pela ANVISA (BRASIL, 2003).

Figura 18 - Curva de calibração do 2,4-D.



Fonte: autoria própria

Através das Equações 10 e 11 e dos valores obtidos na equação da reta foi determinado o LD e LQ do método, obtendo-se LD= 0,97 mg L⁻¹ e LQ = 3,25 mg L⁻¹. Na Tabela 4 encontram-se os valores médios das áreas do pico e suas respectivas concentrações, os desvios padrões e CV das medições realizadas para elaboração da curva de calibração.

Tabela 4 - Dados obtidos na análise de CLAE para construção da curva padrão

Conc. Padrão (mg L ⁻¹)	Área média 1º dia	Área média 2º dia	Área média 3º dia	Área média Total	Desvio Padrão	CV (%)
1	13810	13350	13340	13500	269	2,0
2	20677	20518	21341	20845	437	2,1
4	41491	40856	40419	40922	539	1,3
8	83965	87053	83567	84861	1558	2,2
10	100120	100736	101298	100718	589	0,58
12	127503	127471	127787	127587	174	0,13
20	211748	212782	211594	212041	646	0,3
30	314472	314178	317016	315229	1572	0,5
50	504435	507638	513518	508530	4607	1
100	1015094	1022590	1018680	1018788	3749	0,37

Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos, atendem o limite estabelecido pela ANVISA de CV inferior a 5% e pode-se afirmar que o método utilizado tem precisão. (BRASIL, 2003). Através da equação da reta obtida e seu respectivo coeficiente angular, foi possível verificar a sensibilidade do método. Quanto maior a inclinação da reta na curva de calibração maior a sensibilidade. Os resultados da repetitividade e reprodutibilidade do método, foram calculados, respectivamente, pela precisão intra dia e pela precisão intermediária (interdias) e expressos em CV(%), conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de CV das concentrações de 2,4-D – Precisão

Padrão	Conc. (mg L ⁻¹)	CV (%) - 1º dia	CV (%) - 2º dia	CV (%) - Interdias
2,4-D	4	1,18	1,75	1,09
	2	0,37	0,23	0,34
	100	0,65	0,10	0,52

Fonte autoria própria

Os resultados encontrados estão de acordo com o exigido pela ANVISA e INMETRO que estabelecem valores de $CV \leq 5\%$ para precisão intra dias e interdias, sendo assim o método pode ser considerado preciso e ser usado para quantificação do herbicida. A exatidão foi determinada pela relação entre a concentração média experimental e a concentração teórica correspondente e apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados da avaliação de exatidão do método analítico

[2,4-D] teórica (mg L ⁻¹)	[2,4-D] obtida (mg L ⁻¹) -1º dia	Recuperação (%)	[2,4-D] obtida) (mg L ⁻¹) -2º dia	Recuperação (%)
10	9,59	95,9	10,2	100,2
10	9,82	98,2	9,85	98,5
10	9,63	96,3	9,97	99,7
40	39,80	99,5	39,5	98,8
40	40,10	100,2	40,5	101,3
40	40,45	101,1	39,6	99
80	79,80	99,7	80,80	101
80	80,70	100,9	80,50	100,6
80	79,70	99,6	79,60	99,5
Média	-	99,0	-	99,95
Dp médio	-	1,87	-	0,92
DP médio total	1,39			

Fonte: autoria própria

5.2 Características físico-químicas dos adsorventes

Os ensaios físico-químicos foram realizados em triplicata e os respectivos desvio padrão e coeficiente de variação das análises foram calculados a fim de avaliar a precisão dos resultados obtidos.

Para o carvão os valores de umidade (7,2%), e cinzas (4,96%) e e densidade aparente (0,51g/cm³), estão de acordo com os dados do fabricante. A umidade está relacionada com as características intrínsecas e extrínsecas do material e o seu teor pode influenciar o desempenho do adsorvente e segundo Largosse et al. (2005), um alto teor de umidade é indicativo de hidrofilia do carvão ativo e da presença de grupos químicos oxidados. Os valores recomendados pela norma ABNT 11834/1991, para o carvão ativo é de no máximo 8%. O teor de cinzas está relacionado com o resíduo de minerais que permanecem no carvão após a queima da matéria orgânica e, portanto, está relacionada ao tipo de matéria prima utilizada na produção do carvão (PIZA, 2008). Altos teores de cinza podem comprometer a capacidade de adsorção pela obstrução dos poros do carvão (PEREIRA, 2010).

Quanto à zeólita, o teor de umidade também se encontra dentro dos parâmetros esperados (2,56%), assim como as cinzas (88,30%), que corresponde a sua matriz mineral.

O número de iodo obtido para o CAG foi de 958 mg de I₂ por g de carvão. Esse valor está de acordo com a norma NBR 12.073 que estabelece o valor mínimo de 600 mg g⁻¹. O número de iodo está relacionado com a capacidade de adsorção do carvão, quanto maior o índice, melhor será seu desempenho. O número de iodo pode ser relacionado com a quantidade de microporos presentes no carvão, já que a molécula de iodo tem tamanho molecular próximo 10 Å, sendo adsorvida nos microporos do carvão que tem diâmetro menor que 1 nm (BAÇAUI et al., 2001). Um Índice de iodo maior que 900 mg g⁻¹ são considerados bons adsorventes. Os resultados obtidos nos ensaios estão dispostos nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 - Características físico-químicas do CAG

Parâmetros analisados	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Média	Desvio padrão	CV(%)	Dados do fabricante
Umidade (%)	6,90	7,50	7,30	7,2	0,30	4,2	Max.10
Cinzas (%)	4,98	5,00	4,90	4,96	0,053	1,00	Max.10
Densidade aparente (g/cm ³)	0,51	0,52	0,50	0,51	0,010	1,96	0,50 ± 0,05
Nº de Iodo (mg I ₂ /mg carvão)	930	965	978	958	24,8	2,59	Min.850

Fonte: autoria própria

Tabela 8 - Características físico-químicas da Zeólita

Parâmetros analisados	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Média	Desvio padrão	CV(%)	Dados do fabricante
Umidade (%)	2,55	2,56	2,56	2,56	0,006	0,22	-
Cinzas (%)	88,47	88,47	87,95	88,30	0,3	0,33	-
Densidade aparente (g/cm ³)	0,95	0,99	0,98	0,97	0,020	2,13	0,98

Fonte: autoria própria

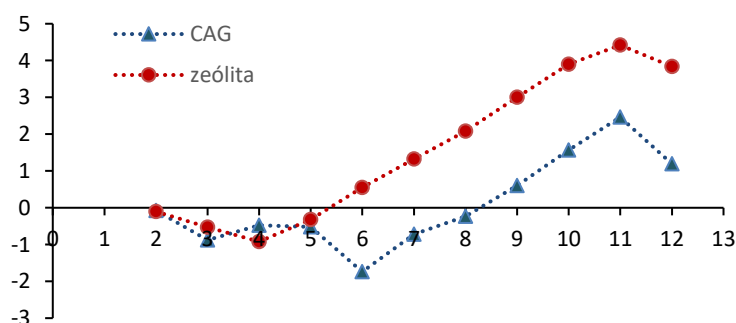
5.2.1 Ponto de carga zero

O pH de carga zero (pH_{pcz}), é o valor de pH onde a carga superficial total positiva do adsorvente é igual a carga negativa. Essa variável identifica o pH ideal de adsorção, pois

determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (TOLEDO et al. 2005). De acordo com, Nascimento et al. (2014), quando pH da solução for menor que o pH_{pcz} a superfície do adsorvente estará carregada positivamente e quando pH da solução for maior que o pH_{pcz} , a superfície estará carregada negativamente, ou ainda neutra quando o pH da solução for igual ao pH_{pcz} . Portanto, o pH da solução a ser tratada poderá afetar o processo de adsorção, aumentando ou diminuindo sua eficiência. A molécula de 2,4-D é polar, tendo, portanto, mais afinidade com a água do que com o carvão que é apolar. Portanto é importante que a solução aquosa a ser tratada, tenha o pH abaixo do PCZ, para que a superfície do adsorvente fique carregada positivamente e tenha maior interação com o ativo 2,4-D que, de acordo com Bansal e Goyal (2005), devido seu pK_a (constante de ionização) ser baixo (2,73), mantém-se predominantemente na forma aniônica. Na Figura 19 é possível identificar o pH de carga zero pelo ponto de interseção da curva resultante com o eixo x ($pH_i = pH_f$), que é em torno de 8,3 para o CAG, indicando que grupos básicos estão presentes em maior quantidade na superfície do adsorvente e que soluções com pH menor que o encontrado, como no caso da água dopada com o herbicida (pH 5,5), carregará a superfície do carvão positivamente, favorecendo assim a adsorção do 2,4-D.

Para a zeólita o pH encontrado foi de 5,3 confirmando o resultado obtido pelo FTIR onde verificou-se que os grupos funcionais presentes na zeólita são de caráter ácido, influenciando negativamente na adsorção do 2,4-D, já que o pH da água dopada está muito próximo do pH_{pcz} , ou seja a superfície da zeólita não tem força de atração para adsorção do 2,4-D.

Figura 19 - pH de carga zero do CAG e da zeólita: ΔpH vs pH_i .

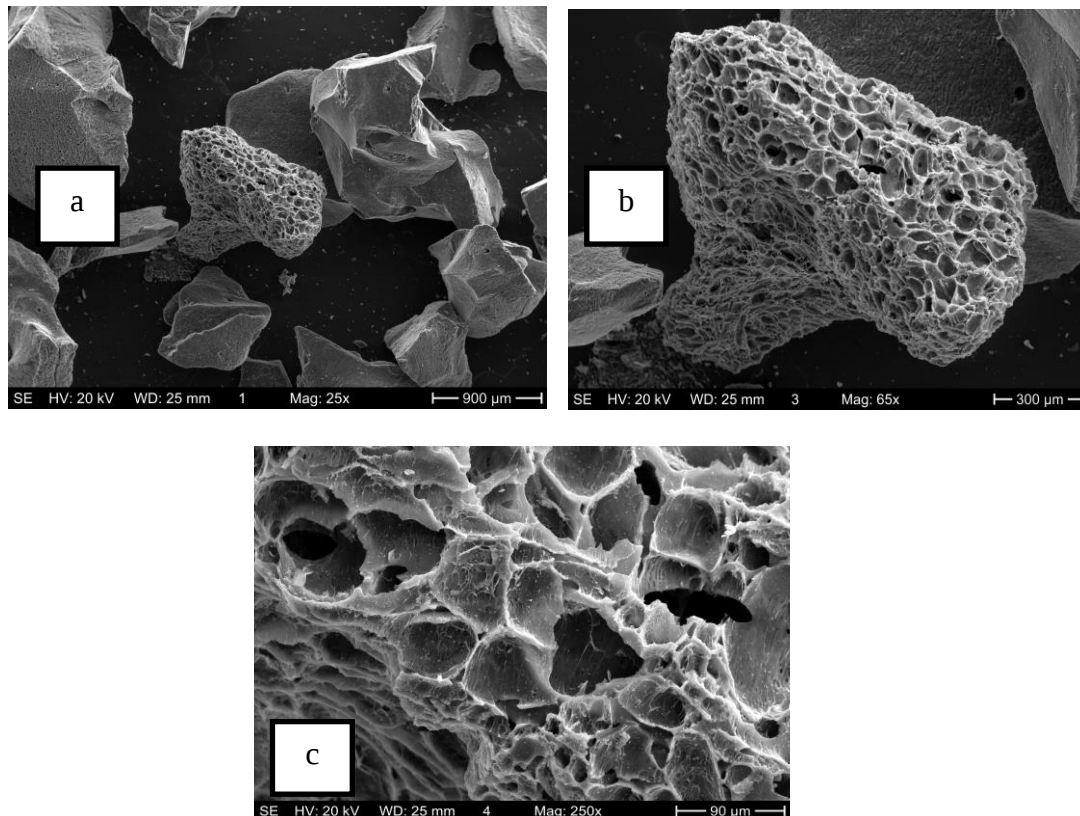


Fonte: autoria própria

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A avaliação morfológica do carvão ativo foi avaliada através das imagens da micrografia obtidas pelo MEV, mostrada na Figura 20. Nas imagens, é possível observar a superfície porosa do carvão com a presença de grande quantidade de poros com tamanhos variados (macro, meso e microporos). Este resultado era esperado, já que os processos de pirólise e de ativação física do carvão, modifica sua estrutura devido a oxidação de substâncias voláteis, gerando espaços vazios e formando assim, uma rede porosa que auxiliará na retenção das substâncias a serem adsorvidas. No decorrer da ativação, a área superficial do material aumenta, podendo atingir valores superiores a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SCHNEIDER, 2008). Conforme revisado na literatura a presença de grande quantidade de poros no carvão em estudo é indicativo de que este possui uma grande área superficial, o que favorece o processo de adsorção. Já a presença de microporos ($< 20 \text{ Å}$) é apropriada à adsorção de moléculas pequenas, como é o caso do 2,4-D.

Figura 20 - Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativo (25, 65 e 250x).



Fonte: acervo pessoal

Legenda: a (aumento de 25 vezes), b (aumento de 65 vezes) e c (aumento de 250 vezes).

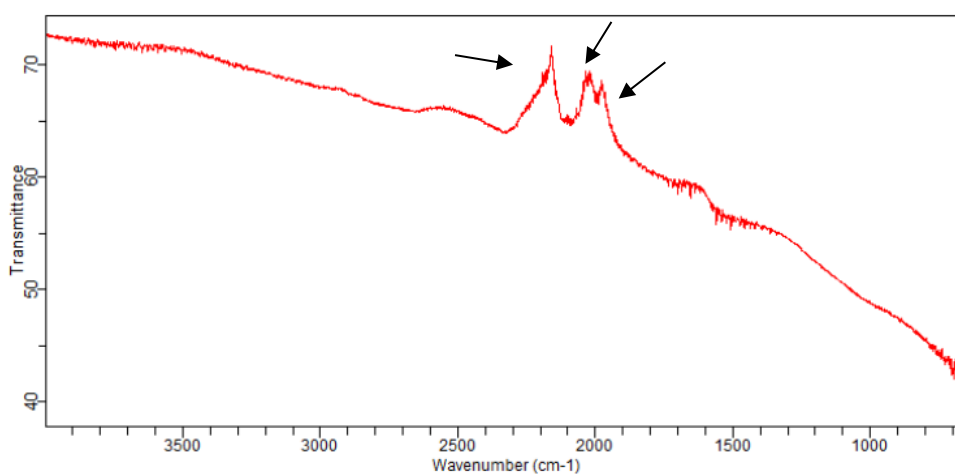
5.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho do CAG e da zeólita foram obtidos no laboratório da FACENS (Faculdades de Engenharia de Sorocaba).

O conhecimento da estrutura química da superfície de um adsorvente fornece informações importantes para o entendimento do processo de adsorção. Os átomos presentes na superfície do adsorvente são responsáveis pela formação de diversos grupos funcionais que garantem um caráter ácido-base na superfície (MARSH, 2006). A FTIR é uma importante ferramenta para identificar esses grupos funcionais. As vibrações que ocorrem em torno das ligações químicas que unem os átomos ou grupo de átomos são medidas pelo equipamento e convertidas em um espectro onde se pode identificar os possíveis grupos funcionais presentes.

Os espectros obtidos para o carvão e a zeólita são mostrados na Figura 21 e 22.

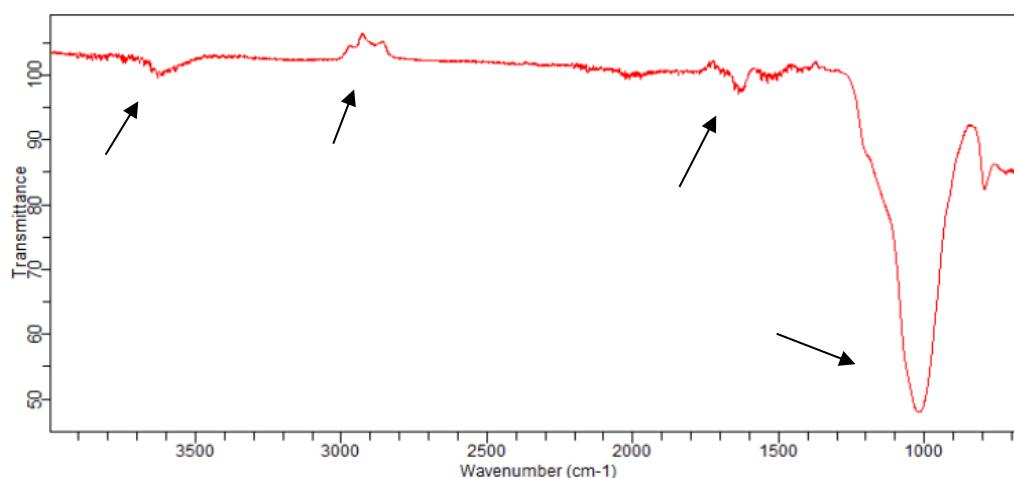
Figura 21 - Espectro infravermelho da amostra de CAG.



Fonte: autoria própria

Na análise do espectro do CAG foi possível observar o sinal próximo a 2100 e 2200 cm^{-1} que é característico de isonitrilas ou 2100 e 2260 cm^{-1} que é característico da vibração de tensão $\text{C}\equiv\text{C}$ dos alcinos, ou ainda 2200 a 2260 cm^{-1} característico dos grupos nitrilas. Não se observou nenhum outro pico no espectro comprovando assim a ausência de grupamentos ácidos com o oxigênio o que está de acordo com os valores de pH_{pcz} (8,3) obtido no ensaio. Conforme já citado nesse trabalho, a ausência de grupos ácidos na superfície do carvão fará com que o mesmo tenha sua superfície positivamente carregada na presença da solução ácida do 2,4-D, permitindo assim a atração da molécula do ativo.

Figura 22 - Espectro infravermelho da amostra da zeólita.



Fonte: autoria própria

Observa-se pelo espectro a banda de estiramento O-H em torno de 3640 cm^{-1} . As bandas em 1637 cm^{-1} para a cinza e 1647 cm^{-1} para a zeólita podem ser atribuídas à presença do modo de vibração de flexão da molécula de H_2O (STOLL, 2013). Em 1002 cm^{-1} é observada uma banda referente às vibrações internas do estiramento assimétrico das ligações (Si, Al)-O. As regiões de 820 e 650 cm^{-1} , ocorre o modo de estiramento envolvendo átomos tetraédricos que são mais sensíveis à razão Si/Al na estrutura do silicato. Esta situação é verificada na banda 757 cm^{-1} , que confirma as bandas de vibração com a formação de ligação de Si-O-Al da zeólita (FUNGARO, BORRELY, 2010). A presença das ligações alumino silicato geram cargas negativas na estrutura tetraédrica da zeólita, assim como as ligações O-H. Este fato explica, a ineficiência da zeólita na adsorção do 2,4-D, que conforme já citado nesse trabalho, quando dissociado predomina na sua forma aniônica, sendo, portanto, repelido pelas cargas da zeólita.

5.3 Resultado dos ensaios de adsorção em batelada

5.3.1 Seleção da quantidade de adsorvente

Os resultados obtidos após o ensaio de adsorção com quantidades variadas de carvão e zeólita podem ser verificados na Tabela 9.

Tabela 9 - Porcentagem de remoção do 2,4-D após adsorção com diferentes massas de adsorvente

Adsorvente	0,1%	0,2%	0,5%	1%
CAG	74,2	91,2	100	100
Zeólita	-	4,6	4,9	5,2

Fonte: autoria própria

Através dos dados verificou-se que a zeólita foi ineficaz na adsorção do 2,4-D, pois a porcentagem adsorvida foi muito baixa (em torno de 5%) mesmo com aumento da concentração do adsorvente. Segundo estudos realizados por vários autores a zeólita natural não é efetiva para adsorção de compostos orgânicos. XIE et al. (2012) compararam a capacidade de adsorção de uma zeólita natural e uma zeólita modificada na remoção de compostos fenólicos ionizáveis e de compostos orgânicos não ionizáveis e verificaram que a zeólita modificada mostrou grande capacidade de remover compostos orgânicos, enquanto que a zeólita natural apresentou baixo desempenho. Haro (2013), estudou a capacidade de remoção de Bisfenol A em pH 4; 7 e 10 por zeólitas granulares modificadas e os valores encontrados também foram baixos de 4,8 a 8,5%.

A baixa taxa de adsorção encontrada é devido à presença das ligações O-H e ligações aluminossilicato que geram cargas negativas na estrutura tetraédrica da zeólita repelindo os ânions dissociados na solução ácida do 2,4-D. Sendo necessário realizar outros testes em pH básico. Deste modo, optou-se por não realizar os ensaios de cinética e curva de equilíbrio para zeólita.

Quanto aos ensaios do CAG, pode-se observar que a taxa de remoção foi alta em todos os testes e que a quantidade ideal de adsorvente foi 0,5 %, onde foi alcançada a máxima adsorção do ativo. Vale ressaltar aqui que valores residuais abaixo de $3,25 \text{ mg L}^{-1}$ de 2,4-D. A concentração de 0,5% foi a escolhida para ser utilizada nos próximos ensaios.

5.3.2 Cinética de adsorção

Neste ensaio foi medida a porcentagem de adsorção do ativo em relação ao tempo de contato com o CAG. Conforme citado, o ensaio com a zeólita não foi realizado pois já foi comprovado que a adsorção é baixa e não se altera com o tempo. Os resultados foram obtidos pela Equação 13 descrita em 4.3.1. A média dos resultados obtidos pode ser visualizada na Tabela 10.

Tabela 10 - Quantidade de 2,4-D removida da água após adsorção pelo CAG

% de remoção do 2,4-D em relação ao tempo										
Tempo (h)	0	0,5	1	2	3	4	6	8	12	24
% removida	1,85	51,30	60,26	71,25	84,96	91,94	95,7	97,30	100	100

Fonte: autoria própria

Pode-se observar pelos resultados obtidos que a taxa de adsorção é dependente do tempo de contato e que em 30 minutos (0,5 h) a taxa de adsorção já atingiu 51,30%. Observa-se que em 4 horas a taxa de adsorção foi de 91,94% e depois disso não teve um aumento significativo, porém chegou a adsorção máxima que pode ser quantificada de 97,3%, que é considerada ótima. Para compreensão dos mecanismos envolvidos na adsorção e para determinar o ajuste dos dados obtidos na cinética, foi aplicada a regressão não linear de pseudo 1ª ordem (PPO) e pseudo 2ª ordem (PSO), de acordo com as Equação 14 e 15 respectivamente, onde foram avaliadas pelo coeficiente de determinação (R^2) e o teste de hipótese χ^2 . Os valores estimados para os parâmetros estão descritos na Tabela 11.

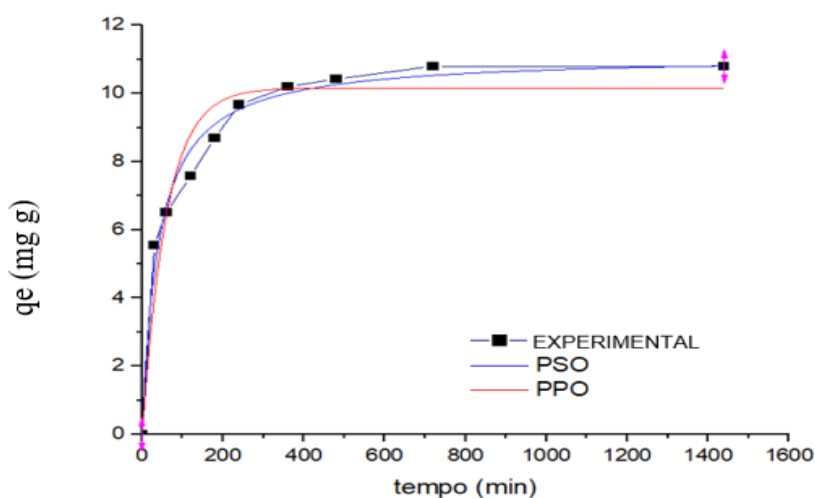
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos de adsorção do 2,4-D em CAG

Modelo	K_1 (1/min)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	χ^2
PPO	0,01675 ± 0,00289	10,15771 ± 0,37346	0,94374	0,71811
Modelo	K_2 (g/mg min)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	χ^2
PSO	0,00226 ± 3,39823E ⁻⁴	11,11121 ± 0,26806	0,98512	0,18989

Fonte: Autoria própria

Analisando a Tabela 11 foi possível verificar que os dados experimentais se ajustaram melhor no modelo PSO, pois este apresenta o valor de R^2 mais próximo de 1, o que significa que existe uma boa correlação entre os dados, o que também pode ser observado que o PSO tem o menor valor de χ^2 que mostra que a diferença entre os dados experimentais e os teóricos é mais baixa. A quantidade de 2,4-D adsorvida (q_e) calculada pelo modelo PSO (11,1 mg g⁻¹) ficou próxima ao resultado experimental (10,8 mg g⁻¹). Na Figura 23 pode-se comparar o gráfico obtido nos modelos PPO, PSO e experimental.

Figura 23 - Ajuste dos modelos cinéticos.



Fonte: autoria própria

O ajuste dos dados experimentais ao modelo de PSO sugere que o mecanismo envolvido no processo foi de adsorção química, envolvendo troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente resultando em uma ligação química e a adsorção ocorre em monocamada (NASCIMENTO et al. 2014). A interação por ligações químicas é mais difícil de se reverter, tornando o processo de regeneração do adsorvente mais trabalhoso, sendo necessário um maior gasto de energia para dessorção. O processo de adsorção física é sempre o mais favorável, pois as interações com a superfície do carvão são mais fracas e portanto mais fáceis de se reverter no processo de regeneração do carvão. Porém, esses mecanismos ainda não são bem elucidados e podem ocorrer os dois tipos de adsorção durante o processo, o que pode ser verificado através do estudo de isothermas de adsorção realizados nos testes de curva de equilíbrio.

5.3.3 Curva de Equilíbrio (Isothermas de adsorção)

O equilíbrio de adsorção é um parâmetro importante para se obter informações de como será o processo de separação por adsorção. Com os resultados obtidos da quantidade remanescente de 2,4-D após a adsorção em diferentes concentrações de adsorvato foi calculada a quantidade de contaminante adsorvida (q_e), pela Equação 16 e então plotado o gráfico de q_e em função de c_e , aplicando as fórmulas referentes aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, com auxílio do software Origin para obter os ajustes necessários. Os dados

experimentais obtidos para a elaboração do gráfico q_e (mg g^{-1}) versus C_e (mg L^{-1}), estão disponíveis na Tabela 12.

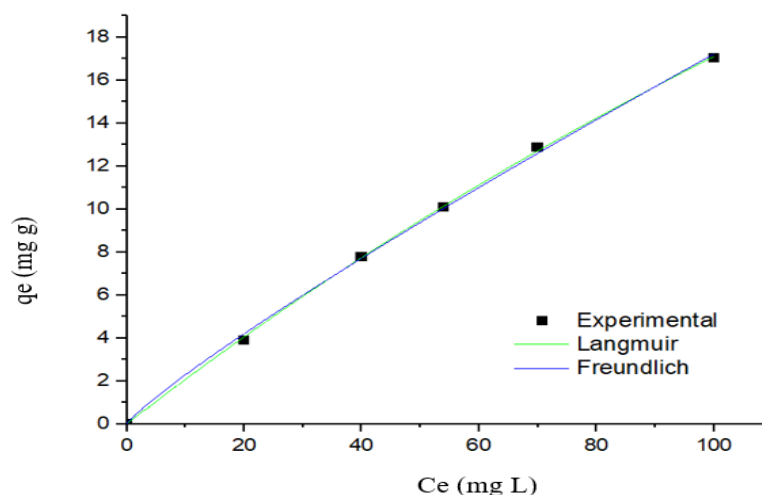
Tabela 12 - Dados experimentais da curva de equilíbrio

C_e (mg L^{-1})	q_e (mg g^{-1})
20	3,9
40	7,78
54	10,08
70	12,88
100	17,03

Fonte: autoria própria

Os resultados obtidos demonstram que o CAG apresenta capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) de $17,03 \text{ mg g}^{-1}$. Na Figura 24 obteve-se o gráfico comparativo dos dados experimentais com os 2 modelos de isoterma escolhidos onde pode-se observar um bom ajuste de dados para os dois modelos propostos. Obteve-se uma isoterma do tipo linear demonstrando que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO, et al., 2014). Na Tabela 13 e 14 foram apresentados os resultados teóricos obtidos pelos modelos citados através dos cálculos realizados pelas Equações 17 e 18 citadas no item 4.3.3.

Figura 24 - Comparativo entre as isotermas de Langmuir e Freundlich e dados experimentais.



Fonte: autoria própria

Tabela 13 - Dados obtidos para a isoterma de Langmuir

Modelo	K_L (1/min)	$q_{e_{max}}$ (mg g ⁻¹)	Faixa de R_L	R^2	χ^2
Langmuir	0,00241± 2,83736X10 ⁻⁴	87,99587	0,9601 a 0,9901	0,99968	0,01529

Fonte: autoria própria

Tabela 14 - Dados obtidos para a isoterma de Freundlich

Modelo	K_2 (g/mg min)	n	R^2	χ^2
Freundlich	0,30403 ± 0,03221	1,14083± 0,03251	0,99886	0,0536

Fonte: autoria própria

Observou-se pelos valores do coeficiente de correlação R^2 encontrado nos dois modelos são próximos de 1 indicando forte correlação entre os dados nos dois casos, porém pode-se afirmar que o modelo de Langmuir teve a melhor resposta, pois apesar dos valores de R^2 não apresentarem diferença significativa, o valor de χ^2 encontrado para esse modelo foi menor (0,01529), comparado com o do modelo de Freundlich (0,0536), indicando que a diferença entre os dados experimentais e os teóricos é mais baixa para o modelo de Langmuir. De acordo com Nascimento (2014) *apud* Erdogan et al. (2005), a faixa de R_L (fator de separação) calculado para o modelo de Langmuir indica adsorção favorável para $0 < R_L < 1$, ou seja, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida, corroborando com o valor encontrado nesse experimento (Faixa de $R_L = 0,9601$ a $0,9901$), assim como no modelo de Freundlich, onde valores de n (constante de Freundlich) de 1 a 10 são considerados que a adsorção é favorável, conforme o valor encontrado nesse experimento.

Os cálculos estatísticos realizados pelo software Origin também forneceu o dado de capacidade adsorptiva máxima ($q_{e_{max}}$) para o modelo de isoterma de Langmuir, onde o resultado encontrado foi de aproximadamente 88 mg g⁻¹, sendo considerado um ótimo resultado, assim como a % de remoção máxima do poluente que foi em torno de 97,3%.

Por fim, avaliando os dados obtidos em todos os ensaios de batelada pode-se considerar que a o uso do CAG como adsorvente para remoção do herbicida 2,4-D apresenta uma eficiência promissora, podendo assim dar continuidade nas pesquisas do processo de adsorção

para o poluente em estudo. Um comparativo com os estudos de outros autores pode ser avaliado na Tabela 15.

Tabela 15 - Comparativo da capacidade máxima de adsorção de 2,4-D em carvão ativo

Adsorvente	q _e max (mg g ⁻¹) (Langmuir)	Concentração 2,4-D	Referência
CAG F300	181,2	50 a 300 mg L ⁻¹	Salman, Njoku e Hameed, 2010
CAP-3	116,28	100 mg L ⁻¹	Loureiro, 2012
CAP-4	102,04	100 mg L ⁻¹	Loureiro, 2012
CAP-01	22,88	60 µ L ⁻¹	Marsolla, 2015
CAP -02	37,04	60 µ L ⁻¹	Marsolla, 2015
CAP-03	20,62	60 µ L ⁻¹	Marsolla, 2015
CAG- 119	87,99	20 a 100 mg L ⁻¹	Esse estudo

Fonte: autoria própria

Legenda: CAP (Carvão Ativo Pulverizado).

5.4 Resultados obtidos nos ensaios com a coluna de leito fixo

5.4.1 Caracterização do leito fixo

As dimensões das colunas de leito fixo, as vazões usadas no ensaio e os resultados obtidos nas análises de caracterização do leito, estão disponíveis na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados obtidos na caracterização do leito fixo

coluna	ρ _e (g cm ³)	m _{CAG} (g)	H _{leito} (cm)	Diâmetro (cm)	V _L (cm ³)	V _V (cm ³)	ε _{leito}	Q (mL min ⁻¹)	TRV (min)
1	0,52	2,648	6,5	1,0	5,1025	2,1184	0,42	2,5	0,86
2	0,52	2,642	6,5	1,0	5,1025	2,1136	0,41	4,0	0,52

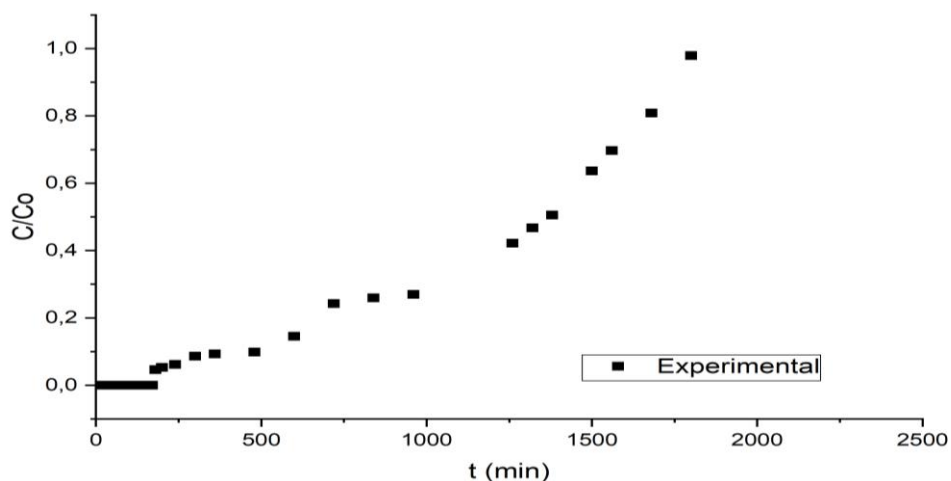
Fonte: autoria própria

5.4.2 Adsorção em leito fixo

Através da curva de ruptura do ensaio 1 (Figura 25), foi encontrado o ponto de ruptura (C/C₀=0,050) que ocorreu em de 191 minutos, o tempo estequiométrico (C/C₀ = 0,5) em 1372

minutos e o tempo de exaustão da coluna ($C/C_0 = 0,9$), em 1744 minutos. Após a ruptura (3 h), foi necessário um tempo de quase 23 h para atingir o tempo estequiométrico e 27 h para exaustão, o que demonstra resistência a transferência de massa devido à alta concentração do poluente e a baixa vazão de operação, o que pode ser minimizado por ajustes desses parâmetros.

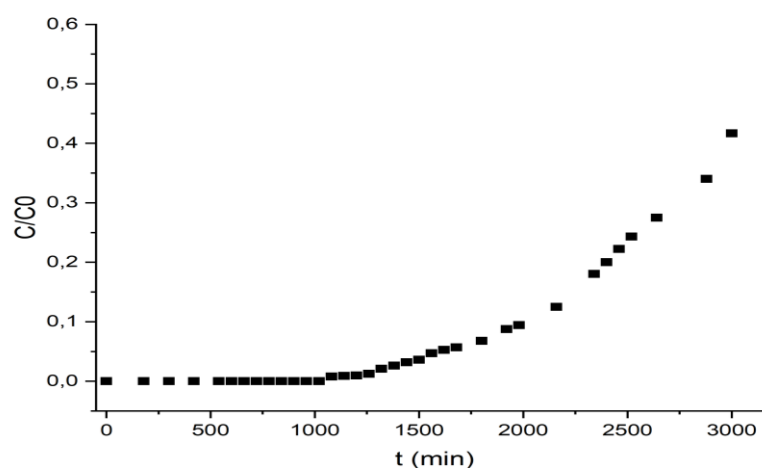
Figura 25 - Gráfico da curva de ruptura do ensaio 1.



Fonte: autoria própria

O ensaio 2 foi realizado com a concentração inicial de $7,2 \text{ mg L}^{-1}$ e vazão de 4 mL min^{-1} , para minimizar o efeito de saturação precoce da coluna e obter um valor mais próximo do real, pois vários estudos apontam que a concentração de 2,4-D encontrada em águas superficiais e subterrâneas foi de máx. $75 \mu \text{ L}^{-1}$. Não foi possível testar concentrações menores, devido ao limite de quantificação do método. A curva de ruptura do ensaio 2 é apresentada na Figura 26.

Figura 26 - Curva de ruptura do ensaio 2.



Fonte: autoria própria

Analisando o gráfico da Figura 26 observou-se no ensaio 2, uma melhor performance da coluna pois seu tempo útil referente ao ponto $C/C_0 = 0,053$ ocorreu em 1620 minutos (27 horas de filtração), sendo 8 vezes maior que o da coluna usada no ensaio 1. Verificou-se também que a filtração reteve 100% do ativo até 1020 minutos (17 horas), demonstrando maior tempo de uso da coluna. O próximo tempo avaliado foi referente a $C/C_0 = 0,42$ que ocorreu em 3000 minutos (50 horas de filtração), quando foi encerrado o ensaio. Não foi possível avaliar o tempo de exaustão $C/C_0 = 0,9$, pois seria necessário um tempo muito longo (aproximadamente 85 horas) para finalização do teste. Em 3000 minutos chegou-se próximo do tempo estequiométrico que é utilizado para se obter a capacidade máxima de adsorção da coluna, nesse ponto foram filtrados 12L de solução, contendo 86,4 mg de 2,4-D, dos quais foram retidos na coluna em torno de 83,4 mg, o que corresponde a uma média de 96,5 % de retenção, sendo considerado um ótimo resultado. Os parâmetros obtidos através das curvas de ruptura e dos cálculos de capacidade de adsorção realizados a partir das Equações 13, 24, 25 e 26 estão dispostos na Tabela 17.

Tabela 17 - Resultados obtidos nos ensaios da curva de ruptura dos ensaios 1 e 2

Tipo de ensaio/ condições	Ponto de ruptura	t (min)	qtl (mg)	qleito (mg g ⁻¹)	P (%)	R (%)
Ensaio 1:	$C/C_0 = 0,053$	191	13,8	5,2	11,0	95,0
$C_0 = 28,9 \text{ mg L}^{-1}$	$C/C_0 = 0,5$	1372	99,1	37,4	78,6	50,0
$Q = 2,5 \text{ mL min}^{-1}$	$C/C_0 = 0,9$	1744	126,0	47,6	100	10,0
Ensaio 2:	$C/C_0 = 0,053$	1620	46,6	17,6	-	95,0
$C_0 = 7,2 \text{ mg L}^{-1}$	$C/C_0 = 0,42$	3000	86,4	32,7	-	58,0
$Q = 4,0 \text{ mL min}^{-1}$	$C/C_0 = 0,9$	-	-	-	-	10,0

Fonte: autoria própria

Analisando os resultados apresentados na Tabela 17, nota-se que para o ensaio 1, no ponto de ruptura ($C/C_0 = 0,05$) apesar da % de remoção do ativo em relação a sua concentração inicial ser alta, a saturação da coluna e sua capacidade de remoção ainda é baixa ($P = 11,5 \%$ e $q_{leito} = 5,2 \text{ mg g}^{-1}$), demonstrando que a coluna ainda tem em torno de 89% de capacidade de adsorção. Esses dados mostram que a zona de transferência de massa está muito alongada, diminuindo a performance da coluna, o que também pode ser observado pelo curto tempo que

a ruptura foi atingida e pelo aspecto alongado da curva de ruptura, o que pode ser atribuído à alta concentração inicial utilizada no teste. Já para a remoção de aproximadamente 50% do 2,4-D a eficiência da coluna aumenta drasticamente atingindo em torno de 79% de sua capacidade, porém observa-se que o tempo para atingir 50% de adsorção foi demorado (em torno de 23h), sugerindo que houve resistência a transferência de massa. Esse tempo (1372 min), segundo literatura é o tempo estequiométrico que corresponde ao tempo de saturação da coluna e é utilizado para calcular a capacidade de adsorção do leito (q_{leito}), onde o valor encontrado foi de $37,4 \text{ mg g}^{-1}$.

Para o ensaio 2, a capacidade da coluna no início da ruptura foi mais eficiente ($17,6 \text{ mg g}^{-1}$), além de ter um tempo útil maior comparado ao ensaio 1. No tempo referente a $C/C_0 = 0,42$ a capacidade foi de $32,7 \text{ mg g}^{-1}$ que é menor que do ensaio 1 devido a não ter atingido o tempo estequiométrico ($C/C_0 = 0,5$). Não foi possível calcular a eficiência do leito em porcentagem, pois não foi atingido o tempo de exaustão deste até a finalização do ensaio, porém pode-se afirmar que a capacidade máxima de adsorção obtida no ensaio 2 é de 96,5% levando em consideração a quantidade total filtrada e sua concentração inicial e final.

Estudos realizados por Salman, Njoku e Hameed (2011), a capacidade adsorptiva do CAG foi avaliada em concentrações iniciais de 50 a 150 mg L^{-1} obtendo capacidade de adsorção de 15,1 a $45,5 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente. Rozário (2012), avaliou a adsorção de 2,4-D pelo CAG, com concentração inicial em torno de 7 mg L^{-1} , obtendo em um de seus testes o tempo de ruptura de 1349 min, e capacidade de adsorção de $21,7 \text{ mg g}^{-1}$. A Tabela 18, mostra um comparativo entre os resultados obtidos nesse trabalho com o de outros autores.

Tabela 18 - Comparativo entre os resultados obtidos com os de outros estudos

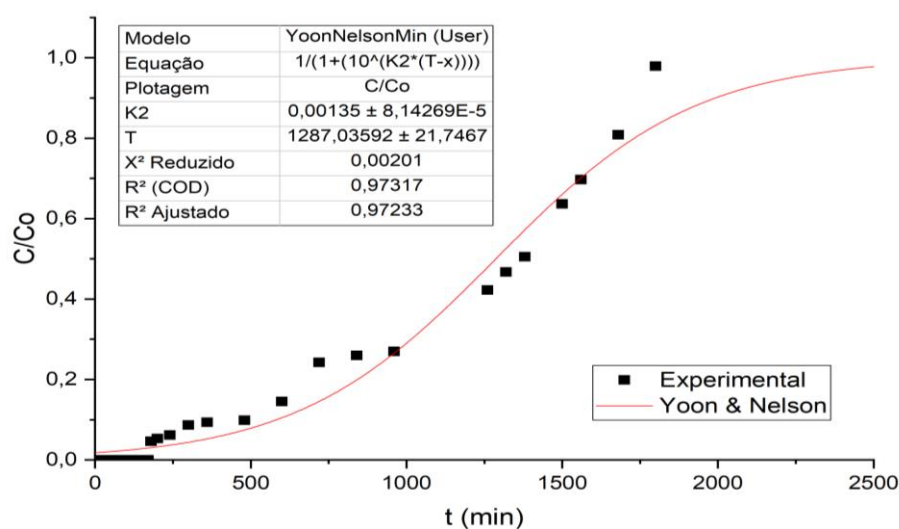
Adsorvente	C_0 do 2,4-D	Processo utilizado	$q_{\text{max.}}(\text{mg g}^{-1})$	Referência
CAG	50 a 150 mg L^{-1}	Coluna escala reduzida	15,1 a 45,5	Salman, Njoku e Hameed, 2011
CAG	7 mg L^{-1}	Coluna escala reduzida	21,7	Rozário, 2012
CAP	$60 \mu\text{L}^{-1}$	Batelada- escala piloto	3,12	Leal, 2013
CAG	$67 \mu\text{L}^{-1}$	Coluna escala piloto, associada ao tratamento convencional	0,25	Brega, 2014
CAG Ensaio 1	$28,9 \text{ mg L}^{-1}$	Coluna escala reduzida	37,4	Esse trabalho
CAG Ensaio 2	$7,2 \text{ mg L}^{-1}$	Coluna escala reduzida	32,7	Esse trabalho

Fonte: Autoria própria

5.4.3 Modelos teóricos

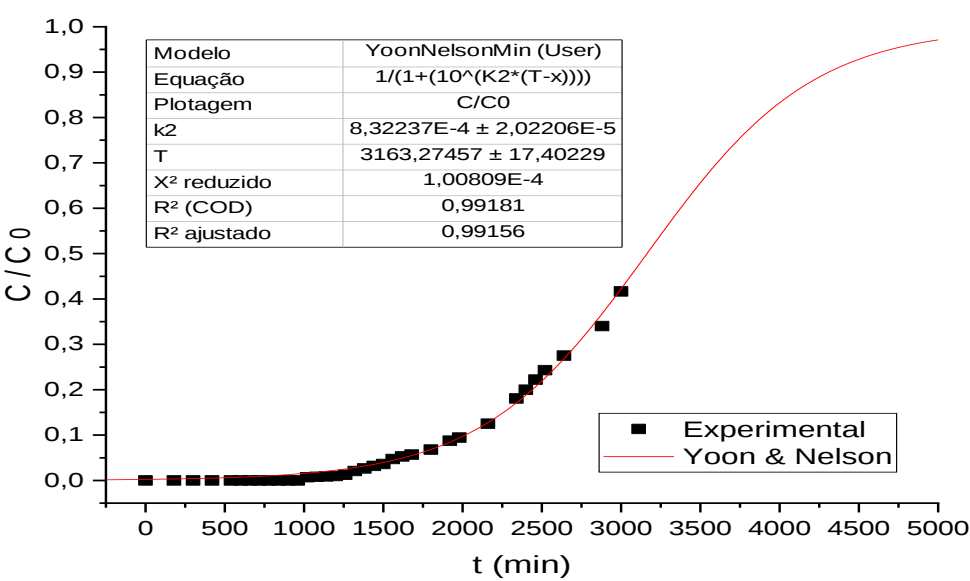
Para verificar os desvios de operação, as curvas de ruptura experimentais foram comparadas e ajustadas aos modelos teóricos de Yoon & Nelson e ao modelo de Thomas por regressão não linear com auxílio do software Origin Pro 2018, utilizando as Equações 27 (modelo de Yoon & Nelson), e 29 (modelo de Thomas). De acordo com Canteli (2013), esses modelos são matematicamente análogos, portanto, os valores fornecidos por eles são muito parecidos. O que motivou a escolha desses modelos foi por descrevem a adsorção de forma simplificada. Além disso, através da simulação da curva o modelo de Yoon & Nelson fornece o tempo estequiométrico, enquanto o de Thomas fornece a capacidade do leito em mg g^{-1} ($q_{\text{leito TH}}$). A título de comparação dos valores obtidos experimentalmente com os teóricos, além dos valores simulados pelos modelos, foram calculados também os valores nos mesmos pontos de ruptura que o experimental, através da Equação 27 para o modelo Yoon & Nelson e Equação 29 para o modelo de Thomas. As curvas obtidas pelos modelos são apresentadas nas Figuras 27, 28, 29 e 30 e os parâmetros utilizados pelos modelos para gerar as curvas de ruptura, e os dados obtidos são apresentados na Tabela 19 e 20 respectivamente.

Figura 27 - Curva de ruptura experimental (ensaio 1) com ajustes do modelo de Yoon & Nelson.



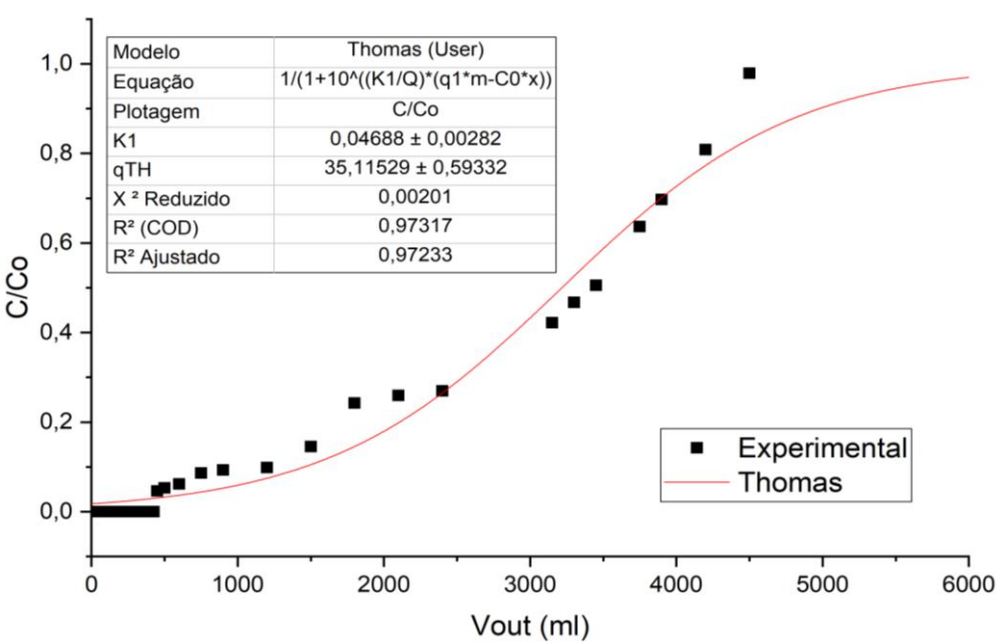
Fonte: autoria própria

Figura 28 - Curva de ruptura experimental (ensaio 2) com ajustes do modelo de Yoon & Nelson.



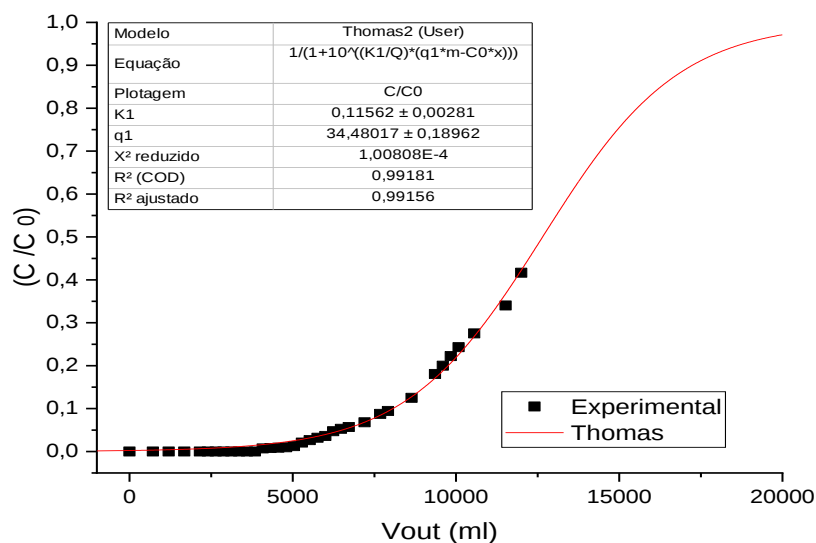
Fonte: autoria própria

Figura 29 - Curva de ruptura experimental (ensaio 1) com ajustes do modelo de Thomas.



Fonte: autoria própria

Figura 30 - Curva de ruptura experimental (ensaio 2) com ajustes do modelo de Thomas.



Fonte: autoria própria

Tabela 19 - Parâmetros da curva de ruptura teórica

Modelo	Ensaio 1			Ensaio 2		
	K	R²	X²	K	R²	X²
Yoon & Nelson	$0,0035 \pm 2,14 \times 10^{-5}$ (min ⁻¹)	0,972	0,00201	$8,3 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$ (min ⁻¹)	0,991	$1,008 \times 10^{-4}$
Thomas	$0,0469 \pm 0,0028$ (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,972	0,00201	$0,1150 \pm 0,0028$ (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,991	$1,008 \times 10^{-4}$

Fonte: autoria própria

Tabela 20 - Dados obtidos pela curva de ruptura teórica

Ensaio	Parâmetros	Modelo de Yoon & Nelson			Modelo de Thomas			
		T (min)	q _{total} (mg)	q _{leito} (mg g ⁻¹)	t (min)	q _{total} (mg)	q _{leito} (mg g ⁻¹)	V _{OUT} (mL)
1	Ruptura (t _b)	340	24,6	9,3	343	24,8	9,4	858
	Saturação (t _{estq})	1287	93	35,1	1287	93	35,1	3217
	Exaustão (t _{ex})	1994	144	54,4	1991	143,8	54,3	4978
2	Ruptura (t _b)	1627	46,9	17,7	1627	46,9	17,7	6508
	Saturação (t _{estq})	3163	91	34,5	3163	91	34,5	12,652
	Exaustão (t _{ex})	4310	124	47	4309	124	47	17,238

Fonte: autoria própria

Comparando-se os valores obtidos, verifica-se que o R^2 do ensaio 1 está um pouco abaixo do esperado, pois segundo ANVISA o ideal é $\geq 0,98$, apresentando maior desvio na correlação entre os dados obtidos, porém a diferença entre os dados experimentais e teóricos pode ser considerada baixa, pois o valor de X^2 obtido foi pequeno (0,00201). Notou-se que as maiores diferenças entre os resultados experimentais e teóricos estão no início e fim da curva, o que provavelmente ocorreu devido a concentração inicial elevada que faz com que atinja muito rápido o tempo de ruptura e demore para atingir a exaustão, alongando demais a curva.

O ensaio 2 teve um melhor ajuste aos modelos, pois o R^2 obtido foi 0,991 demonstrando uma forte correlação entre os dados além de estar de acordo com o exigido pela ANVISA. O X^2 calculado também foi baixo (menor do que no ensaio 1), mostrando que a diferença entre os dados experimentais e teóricos é pequena. Portanto, pode-se afirmar que os modelos podem ser utilizados para prever a curva de ruptura e que a adsorção em coluna de pequena escala pode ser utilizada para se escalonamento de processo de adsorção em grande escala.

Também foram calculados a % de erro entre os resultados experimentais e os valores teóricos informados pelo software. Os erros foram calculados para o tempo de saturação ($C/C_0 = 0,5$), fornecido pelo modelo de Yoon & Nelson, e para a capacidade do leito em mg g^{-1} fornecido pelo modelo de Thomas (q_{TH}) através das Equações 31e 32. Os erros obtidos foram em torno de 6% para o ensaio 1 e 5,5% para o ensaio 2 conforme demonstrado na Tabela 21.

Tabela 21 - Comparação entre os resultados experimentais e teóricos (modelos)

Ensaio	Pontos avaliados	Experimental	Yoon & Nelson	Thomas	Erro (%)
1	Tempo saturação (t_{estq} , min)	1372	1287	-	6,2
	q_{leito} (mg g^{-1})	37,4	-	35,1	6,1
2	Tempo saturação (t_{esteq} , min)	3000	3163	3163	5,4
	q_{leito} (mg g^{-1})	32,7	-	34,5	5,5

Fonte: autoria própria

Porcentagem de erro parecida também foram obtidas por outros autores e devido à complexidade dos mecanismos de adsorção e as variáveis que regem esse processo, esse erro pode ser considerado aceitável. Salman, Njoku e Hameed (2011), obtiveram R^2 entre 0,9714 e

0,9961, erros entre 5,4 e 31,4 %, para capacidade do leito e erros de 0,1 a 8,8% para o tempo de saturação, utilizando os mesmos modelos.

Quanto à comparação entre os dois processos de adsorção utilizados neste trabalho, pode-se dizer que a diferença entre a capacidade de adsorção obtida em leito fixo pelos modelos (35,1 e 34,5 mg g⁻¹), e o resultado obtido pelo ensaio em batelada prevista pelo modelo de Langmuir (88 mg g⁻¹), foi atribuída pelas variações de concentrações usadas nos testes, 20 a 100 mgL⁻¹ para batelada e 7,2 e 28,9 mg L⁻¹ para o leito. Além disso o sistema de batelada permite um maior tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato até que se atinja o equilíbrio (de 4 a 6 horas nesse projeto), promovendo adsorção máxima, diferente do sistema de leito fixo, onde a água a ser tratada flui continuamente pela coluna de carvão tendo assim um tempo de contato muito menor, dificultando o acesso do adsorvato aos poros do adsorvente e o estabelecimento do equilíbrio e tendo, portanto, uma menor adsorção dependendo das variáveis usadas.

5.5 Regeneração do carvão ativo

A concentração dos líquidos regenerantes determinadas por CLAE foram comparadas à concentração inicial da solução de 2,4-D a fim de verificar a quantidade de ativo recuperado e então calcular a % de recuperação do CAG. Os médias dos resultados obtidos com os respectivos coeficientes de variação e porcentagem de remoção, estão disponíveis na tabela 22.

Tabela 22 - Resultados obtidos após dessorção

Líquidos regenerantes	Cf (mg L ⁻¹) 30 min	Cf (mg L ⁻¹) 60 min	CV (%) 30 min	CV (%) 60 min	% de Remoção 30 min	% de Remoção 60 min
Hidróxido de sódio 0,002%	< LD	< LD	-	-	0	0
Hidróxido de sódio 0,02%	< LD	< LD	-	-	0	0
Etanol 96%	5,5	6,4	7,7	3,3	55	64
Etanol + água 1:1	4,4	6,0	6,4	5,8	44	60
Metanol 99%	6,8	7,7	4,15	1,8	68	77
Metanol + água 8:2	6,6	7,5	2,14	1,9	66	75
Metanol + água 1:1	5,2	6,6	5,4	2,35	52	66

Fonte: autoria própria

Dentre as soluções regenerantes utilizadas, o metanol sem diluição e o diluído na proporção 8:2, foram os que melhor removeram o ativo adsorvido no carvão, devido à alta solubilidade do composto nesse solvente e devido a polaridade dos solventes usados, que aumenta a afinidade do ativo pela solução regenerante, já que este também é polar. A % de remoção entre 75 e 77% é satisfatória e não houve diferença significativa entre o solvente puro e diluído (8:1). Porém, como o metanol é um solvente tóxico, o seu uso como regenerante deve ser estudado para verificar a viabilidade do uso e os impactos ambientais e na saúde ocupacional dos trabalhadores envolvidos no processo. Nesse sentido, o etanol pode ser considerado como solvente mais adequado, já que a recuperação do ativo nesse solvente foi de 60 e 64% em etanol diluído e etanol 96% (v/v) respectivamente. Como a diferença entre o uso de etanol diluído e concentrado não é significativa, a preferência é sempre para o uso do diluído, pois tem menor custo e menor impacto ambiental e é de fácil recuperação após o uso. Porém, mais estudos devem ser feitos para certificar-se da eficiência da regeneração do carvão ativo. Para a escolha de um agente regenerante adequado, é preciso fazer testes com ciclos de sorção e dessorção em coluna de leito fixo, com o carvão regenerado e assim avaliar sua eficiência e respectiva porcentagem de recuperação, pois esse processo é mais próximo do real e fornece resultados mais precisos.

Quando a regeneração do carvão se tornar inviável, este deverá ser tratado para não se tornar um passivo ambiental. Os principais tratamentos estudados são os processos oxidativos avançados, o tratamento com base forte, e o coprocessamento em forno de clínquer. Os métodos também podem ser combinados para melhor eficiência. Porém antes de escolher o tratamento adequado, deve-se sempre verificar se os subprodutos gerados não serão poluentes. Já no caso do coprocessamento deve-se seguir os estudos solicitados pela Resolução CONAMA 264/99 a fim de verificar a possibilidade de tratamento.

6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho primeiramente foram estudadas as principais características dos adsorventes a fim de verificar a influência dessas no processo de adsorção. A principal característica do CAG que influenciou positivamente na adsorção, foi a sua grande área superficial e a presença de microporos de tamanho adequado à adsorção de pequenas moléculas como o 2,4-D. Foi observado também que a adsorção é favorecida em efluentes com pH ácido devido as características básicas da superfície do carvão.

Quanto a zeólita, foi comprovado que a presença de cargas negativas em sua estrutura influencia negativamente a adsorção, repelindo os ânions dissociados na solução ácida do 2,4-D. Por esse motivo a capacidade de adsorção da zeólita foi insatisfatória, alcançando somente 5% de remoção do ativo, sendo necessários novos estudos em condições que favoreçam a adsorção.

Os ensaios (por batelada) de cinética e equilíbrio de adsorção através de isotermas, tiveram a finalidade de verificar a velocidade do processo e a eficiência do carvão na adsorção do 2,4-D e assim obter parâmetros para os estudos de adsorção em leito fixo que foi a segunda etapa desse trabalho. Os resultados obtidos demonstraram que nas condições estudadas, o carvão ativo granular C119 da Carbomafra, apresentou boa eficiência na remoção do 2,4-D. O modelo de PSO foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos no ensaio de cinética, evidenciando que a adsorção é dependente da disponibilidade de sítios ativos do carvão. Os dados do ensaio de equilíbrio foram melhor descritos pelo modelo de Langmuir considerando que o processo de adsorção ocorreu em monocamada com capacidade máxima de adsorção em torno de 88 mg g^{-1} .

No experimento realizado com coluna de leito fixo de escala reduzida, o ensaio 2 foi o que se obteve melhor resultado e menores desvios e a capacidade de adsorção obtida no tempo de saturação de $34,5 \text{ mg g}^{-1}$ foi considerada como satisfatória. Os modelos matemáticos utilizados tiveram um bom ajuste dos dados, com desvio em torno de 5,5 % entre os dados experimentais e teóricos. Portanto, pode-se afirmar que o ensaio em coluna com escala reduzida, pode ser utilizado para escalonamento de processo em grande escala.

A técnica de CLAE se mostrou adequada para as concentrações analisadas de acordo com os parâmetros de validação previsto pela ANVISA, porém para viabilizar a análise de água com baixas concentrações de ativo, é necessário uso de técnicas de concentração de amostra.

Estudos prévios de regeneração do carvão demonstraram que sua recuperação é possível, porém mais testes devem ser realizados para certificar-se da eficiência do carvão regenerado.

REFERÊNCIAS

- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 12.073: Carvão ativo pulverizado. Determinação do número de iodo. Código Secundário: MB 3410. Rio de Janeiro, 1991.
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **MB –3413**. Determinação da massa específica aparente no carvão ativado pulverizado, 1991.
- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **MB 3414**- Determinação de Umidade de Carvão Ativado Pulverizado, Rio de Janeiro 1991.
- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8112**- Método de Análise Imediata de Carvão Vegetal, Rio de Janeiro, 1983.
- ACHON, C. L. et al. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro Residues of water treatment plants and ISO 24512: challenge of the Brazilian sanitation. Artigo técnico **Eng Sanit Ambient** | v.18 n.2 | abr/jun 2013 | 115-122. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/esa/v18n2/a03v18n2>. Acessado em 10 marc. 2020
- AFONSO, J. C. et al. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 2, p. 315-319, Apr. 2004. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000200024&lng=en&nrm=iso. Acesso em 22 out. 2020. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000200024>.
- AHMAD, R.; KUMAR, R. Conducting Polyaniline/Iron Oxide Composite: A Novel Adsorbent for the Removal of Amido Black 10B. **Journal of Chemical and Engineering**.
- AHMAD, A.A.; HAMEED, B.H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbono prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, 175 (1-3), 298-303, 2010.
- ALSLAIBI, T.M.et al. A review: production of activated carbono from agricultural by products via conventional and microwave heating. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 88, 1183-1190, 2013.
- ALEGRE, H.et al. **Performance Indicators for Water Supply Services**. Manual of Best Practice Series – Second Edition. London: IWA Publishing, ISBN 1843390515, 305 p. 2006
- ALVES, C. G. R., **Degradação de compostos orgânicos voláteis usando um catalisador de SBA-15 contendo titânio**. Natal/RN, 2012. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 2012.
- AMARANTE JÚNIOR, O.P., et al. **Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)**. Química Nova, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 223-229, 2003. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000200015&lng=en&nrm=iso>. Acessado em 10 mar. 2020.

ANDREOLI, C.V. **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Projeto PROSAB 2. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 282 p. 2001.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 3.

BAÇAOU, A. S. et al. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. **Carbon**, v. 39, n.3, p. 425-432, 2001.

BALLESTEROS, G.A.; RUBIO, S. Recent Advances in environmental analysis. **Analytical Chemistry**, 83 (12), 4579-4613, 2011.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Boca Rota, Taylor & Francis Group, 2005.

BARROSO, M.M.; CORDEIRO, J.S. Problemática dos metais nos resíduos gerados em estações de tratamento de águas. In: **Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, ABES, cd, I-065.2002.

BASILE, T. et al. **Review of endocrine-disrupting-compound removal technologies in water and wastewater treatment plants: an eu perspective**. Industrial and engineering chemistry research, 2011. v. 50, n. 14, p. 8389–8401.

BASSIL, K.L. et al. Câncer health effects of pesticides: systematic review. **Can Fam Physician** 2007; 53(10):1704-1711.

BISCOLA T. A. **Influência das condições de aplicação do carvão ativado pulverizado na eficiência de remoção de azul de metileno no tratamento em ciclo completo**. Dissertação de mestrado. Universidade de Ribeirão Preto, 2019.

BRAGA, A. A. C.; MORGAN, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178-188, 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília – DF, dez. 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 25 de nov. de 2019.

BRASIL, ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 899**, de 29 de maio de 2003. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 02 de junho de 2003. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm>. Acessado em: 16 out. 2019.

BRASIL. CONAMA. **Resolução n. 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providências. Diário Oficial da União: República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF. DOU no 053, p. 58-63, 2005.

BRASIL, CONAMA. **Resolução n. 264**, de 26 de agosto de 1999. Dispõe sobre Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos. Publicada no DOU no 54, de 20 de março de 2000, Seção 1, páginas 80-83

BREGA, R. S. **Remoção do herbicida 2,4-D por meio do tratamento convencional da água e adsorção em carvão ativado granular em instalação piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

BECK, I.C; BRUHN, R.; GANDRASS, J.; RUCK, W. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of estrogenic compounds in coastal surface water of the Baltic Sea. **Journal of Chromatography A**, 1090 (1-2), 98-106, 2005.

BOMBARDI, L. M. Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia - São Paulo: FFLCH - USP, 2017. 296 p.

BRANDÃO, C.C.S.; SILVA, A.S. **Remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado**. In: PÁDUA, V.L. (Coord.) Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: ABES, 2006, p. 415-465.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves**. John Wiley & Sons Inc., New York, 1974.

CANTELI, A. M. D. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado**, Dissertação (mestrado) – Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L.C.R.K.R. Avaliação de risco crônico de ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Rev. Saúde Pública** 34(5):529-537. 2000.

CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Estudo da degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por meio da radiação gama do cobalto-60 em solução aquosa contendo ácido húmico. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 529-532, July 2002. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000400003&lng=en&nrm=iso>. Acessado em 10 mar. 2020

CARVALHO, Miguel Mundstock Xavier de; NODARI, Eunice Sueli; NODARI, Rubens Onofre. “Defensivos” ou “agrotóxicos”? História do uso e da percepção dos agrotóxicos no estado de Santa Catarina, Brasil, 1950-2002. **Hist. cienc. saude-Manguinhos**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 1, p. 75-91, jan. 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-59702017000100075&lng=en&nrm=iso>. Acessado em 05 set. 2020

CASTILLA, M. C. Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón. **Departamento de Química Inorgánica**, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

CAVACALTE, V. R. **Produção de carvão ativado a partir de resíduo de coco, banana e laranja**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) - Universidade Católica de Pernambuco. 2015.

CAVALCANTE JUNIOR, C.L. **Separação de misturas por adsorção: fundamentos ao processamento em escala comercial**. Tese (Doutorado Eng. Química) - UFC, Fortaleza, 2008.

CHAVES, M. J. S. et al. Eficiência e Robustez na Determinação do Herbicida 2,4-D em Águas Superficiais. **Rev. Virtual Quim.**, 2018, 10 (5), 1474-1484. Data de publicação na Web: 08 de outubro de 2018. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v10n5a23.pdf> acessado em 13 de jan. 2020.

CHEN, W.H.; YOUNG, T.M.; NDMA Formation during Chlorination and Chloramination of Aqueous Diuron Solutions.. **Environmental Science & Technology**, Davis, California, v. 42, n.4, p.1072–1077, 2008.

CHAIN, A.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. **Manejo de agrotóxico e qualidade ambiental: manual técnico**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 1999.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. **Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water**. J. Colloid and Interface Science, n. 297, p. 434-442, 2006.

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

COELHO, E.R.C.C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W.P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**, Vitória – ES, v.17, n.4, p. 421-428, 2013.

COLLINS, C.H.; BRAGA, L.B.; BONATO, P.S. **Fundamentos de Cromatografia** Campinas S.P.: Editora Unicamp, 2006.

COONEY, D.O. **Adsorption design for water treatment**. New York: Lewis Publishers, 158-171, 1998.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

CORDEIRO, J.S. Gerenciamento Integrado de Resíduos de Estações de Tratamento de Águas. Anais... **20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, ABES, cd, I – 062. 2001.

CORNWELL, D.A.; MUTTER, R.N.; VANDERMEYDEN, C. **Commercial Application and Marketing of Water Plant Residuals**. Denver: American Water Works Association. 2000.

CRUZ JÚNIOR, O. F. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica**. 2010. 75 p. Dissertação (Mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Manaus, 2010.

CURVO, H.R.M; PIGNATI, W.A.; PIGNATTI MG. Morbimortalidade por câncer infanto-juvenil associada ao uso agrícola de agrotóxicos no Estado de MT- Brasil. **Cad. Saúde Coletiva** 2013; vol. 21(1):10-17.

DANTAS, A. D. B.; DI BERNARDO, L.. Performance of two-stage filtration system for treating high turbidity water. *Journal of Water Supply: Research and Technology — AQUA*, São Carlos-SP, v.55, n.7–8, p.499-515, 2006.

DENTEL, S.K. Evaluation and role rheological in sludge management. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 11, p. 1-8. 1997

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D.; VOLTAN, P. E. N.. **Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. 1ª edição. São Carlos-SP: LDIBE, 2011.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D.; VOLTAN, P. E. N.. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 3ª edição. São Carlos-SP: LDIBE, 2017.

DABROWSKI. A. **Adsorption - from theory to practice**. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, out. 2001. Disponível em: . Acesso em: 24 set. 2013.

DUARTE-NETO, J. et al. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Rev. Eletr. de Materiais e Processos**, América do Sul, 9 7 07 2014. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/429/308>. Acesso em: 30 de out. 2020.

FARIA, M. V. Avaliação de ambientes e produtos contaminados por agrotóxicos, pp. 137-156. In F Perez & J C Moreira (orgs.). **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Fiocruz, Rio de Janeiro. 2003

FAY. E. F.; SILVA, C. M. M. S. **Comportamento e Destino de Agrotóxicos no Ambiente Solo-Água In: Agrotóxico e Ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

FEBRIANTO, J. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, 162, 616-645, 2009.

FÉRIS, L.A. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por adsorção-flotação** FAD. 2001, 176 f. Tese – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

FERREIRA, I. C. S. **Tratamento terciário de efluente de indústria de laticínios tendo em vista adsorção de lactose e argila sódica**. 2007, 94 f. Dissertação – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

FREUNDLICH, A. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, 57, 385-471, 1906.

FRIEDRICH, K. **Avaliação dos efeitos tóxicos sobre o Sistema reprodutivo, hormonal e câncer para seres humanos após uso do herbicida 2, 4 -D.** Departamento de Farmacologia e Toxicologia. Núcleo Técnico de Saúde e Ambiente. INCQS/FIOCRUZ.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. **Síntese e caracterização de material zeolítico de cinzas de carvão modificado por surfactante catiônico.** Cerâmica, v. 58, p. 77-83, 2012.

GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora.** Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2003.

GHISELLI, G. **Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoas (PFHP). Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, 2006.**

GIANETTO, G. **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales.** 2ª ed. Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.

GORZA, N. L. **Remoção de agrotóxicos em uma instalação piloto com tratamento de águas de abastecimento em ciclo completo, associado a pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

GUERRA, J. F.. **Remoção do herbicida 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) no tratamento convencional de água e associado à adsorção em carvão ativado em pó (CAP) em escala piloto.** 2014. 128p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

GUIVANT, Julia S. O Brasil como sociedade de risco: o caso dos agrotóxicos nos alimentos. **Cadernos de Pesquisa**, n.3, p.1-26. jan. 1995

GUYTON, K.Z. et al. **Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate.** Lancet Oncol 2017; 16(5):490-491.

HAMEED, B.H.; AHMAD, A.A.. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, Penang, Malaysia, v. 164, n.2-3, p.870–875, 2009.

HARO, N.K.. **Remoção dos fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção em carvão ativado.** 2017. 131p. Tese. (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2017.

HO, M. Y. K.; RECHNITZ, G. A. Em **Immunochemical Assays and Biosensor Technology for the 1990s**; Nakamura, R. M.; Kasahara, Y.; Rechnitz, G. A., eds.; American Society for Microbiology: Washington, DC, 1992

IBAMA- **Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.** Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/index.php>>, Acesso em 05 de mar de 2020.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.
Orientação sobre validação de métodos analíticos - DOC CGRE-008, Brasília, 2010.
 Disponível em:

[Http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/cgre/doq/doq-cgre-8_04.pdf](http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/cgre/doq/doq-cgre-8_04.pdf), Acesso em: 30 Nov. 2019.

IUPAC- **International Union of Pure and Applied Chemistry- Handbook**. Columbus, 54, 2201, 2018.

JUANG, R. S.; WU, F. C.; TSENG, R. L. **Characterization and Use of Activated Carbons Prepared from Bagasses for Liquid-phase Adsorption. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, p. 191-199, 2002.

KÓS, M.I. et al. **Efeitos da exposição a agrotóxicos sobre o sistema auditivo periférico e central: uma revisão sistemática**. Cad. Saúde Pública. 2013; 29(8):1491-1506.

KURODA, E.K. 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, Campo Grande, 2005.

LAGERGREN, S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handligar**, v. 24, p. 1-39, 1898. Apud: HO, Y.S. avaliação Citations review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, p. 171-177, 2004. 77

LARGOSSE, S.; CAMPO, M. C.; MAGALHÃES, F. D.; MENDES, A. **Water adsorption on carbon molecular sieve membranes: experimental data and isotherm model**. Carbon, n. 43, p. 2769-2779, 2005.

LANGMUIR, I. Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum. **Journal of American Chemical Society**, v.40, p.1361-1403, 1918

LAVORENTI, A. et al. . Comportamento do diclosulam em amostras de um Latossolo Vermelho Distroférrico sob plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 183-190, 2003.

LEAL, W. P. **Remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por adsorção em carvão ativado pulverizado associado ao tratamento convencional de água para consumo humano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013

LIMA, A. C. A. **Adsorção de ânions presente em efluente usando pó da casca de coco verde modificado**. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
 Disponível em: <http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3832>.
 Acesso em: 2 set. 2020.

LINARES, S. A.; CAZOLA, A. D. **Adsorption on activated carbon fibers**. Ed. Elsevier, 431 – 449, 2008

LINS, G. A. **Impactos ambientais em estações de tratamento de esgotos (ETE)**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

LOBO, R. J. B. **Identificação e uso potencial de zeólitas de rochas da formação serra geral (K INF.) da região da Santa Cruz do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil**. 2013. 70f. Trabalho de Conclusão do Curso (Geologia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2013.

LONDRES, F.. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS – PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**. Química Nova, vol. 27, nº4, p. 670-673, 2004

LOPES, A. C.; MARTINS, P.; LANCEROS-MENDEZ, S. **Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends**. Progress in Surface Science, v. 89, n. 3-4, p. 239-277, 2014.

LOUREIRO, L.F. **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 (Mestrado Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, ES, 2012

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, nº 6, p. 885-892, 2001.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro, 35p. CETEM/CNPq, (Série Tecnologia Mineral, 68), 1995. Disponível em:
< <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/132/1/stm-68.pdf> >, Acesso em 10 set. 2020.

MALASPINA FG, ZINILISE ML, BUENO PC. Perfil epidemiológico das intoxicações por agrotóxicos no Brasil, no período de 1995 a 2010. **Cad Saude Coletiva**. 2011 out;19(4):425-34.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V C. AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v.69, p.210-223. 20

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Porosity in Carbons: modeling In**. Activated carbon. New York: Elsevier, p. 86-142, 2006.

MARSOLLA, L.D. **Avaliação da adsorção do herbicida 2, 4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades**.2015. 105f. Dissertação (Mestrado Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, ES, 2015.

MAZUCHELLI, J.; ACHCAR, J. A. **Algumas considerações em regressão não linear**. Acta Scientiarum, Maringá, v. 24, n. 6, p. 1761- 1770, 2002.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6th Ed., McGraw-Hill, 2001

MENEZES, C. T. **Método para Priorização de Ações de Vigilância da presença de agrotóxicos em águas superficiais: um estudo em Minas Gerais.** 2006.117 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

MENZIE, C. M. **Metabolism of pesticides.** Whashington: Bureau of Sport Fisheries and Wildlife, 1969.

MELO, C. **Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso.** Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, SP, 2007.

MEZZARI, Isabella Anna. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** 2002. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MONTAGNER, C. C. & JARDIM, W. F. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 22, 1452-1462, 2011.

MONTEIRO, R.A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco.** Dissertação de Mestrado em Ciências na Área Tecnologia Nuclear- Materiais, INPE, São Paulo, 2009.

MOREIRA JC SILVA TPP, PEREZ F. Serão os carrapaticidas agrotóxicos? Implicações na saúde e na percepção de riscos de trabalhadores da pecuária leiteira. **Ciênc. Saúde Colet.** 2012; vol.17 n. 2, p.311-325. Rio de Janeiro.

MOREIRA, J. C. et al. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciênc. Saúde Colet.** 2012, vol.17 n.6 , Rio de Janeiro.

MOREIRA, S.D.A.. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: Estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 2008. 133p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, Granada, Spain, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

MUCCIACITO, J. C. Uso eficiente do carvão ativado como meio filtrante em processos industriais. **Revista Meio Filtrante.** Ed. 39, 2009. Disponível em: < <https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/uso-eficiente-do-carvao-ativo-comomeio-filtrante-em-processos-industriais/>>. Acesso em: 05 set. 2020

NASCIMENTO, R.F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Imprensa Universitária. Fortaleza. 2014

NGAH, W.S.W; HANAFIAH, M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. **Bioresource Technology**, 99 (10), 3935-3948, 2008.

NJOKUA, V. O.; HAMEED, B. H. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H_3PO_4 for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p.391– 399, 2011.

OCAMPO BARRERO, M. F. et al. Remoção de mercúrio em lixiviados de um aterro sanitário usando carvão ativado impregnado com enxofre. **Rev. P+L [online]**. 2017, vol.12, n.1, pp.41-48. ISSN 1909-0455. <http://dx.doi.org/10.22507/pml.v12n1a4>. Acesso em: 17 dez.2019.

OLIVEIRA, S. P. **Adsorção do corante azul de metileno em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio provenientes da região de Bom Jardim de Goiás-GO**. 2012. 62p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá-MT, 2012.

OLIVEIRA, P. S. A. **Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Porto, Portugal, 2009.

WHO- (World Health Organization). **Guidelines for drinking-water quality**. fourth edition incorporating the first addendum. Geneva, 2017. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.

OPAS (Organização Pan-Americana da Saúde). **Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**. Brasília, 1997

PASTOR, A. C.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MARSH, H.; MARTÍNEZ, M. A. Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures. **Carbon**, 37 (8), 1275 – 1283, 1999.

PAUL, E. A.; CLARK, F. E. **Soil Microbiology and Biochemistry**, San Diego, Calofornia: Academic Press, 1989.

PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativo a partir de diferentes precursores utilizando $FeCl_3$ como agente ativante**. 2010. 72p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2010.

PEREZ- JORGE, L. et al. Efecto del ácido 2,4-diclorofenoxiacético en la respuesta embriogénica de soya cultivar INCASoy-27. **cultrop**, La Habana, v. 34, n. 3, p. 40-44, sept. 2013. Disponível em <http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S025859362013000300006&lng=es&nrm=iso>. Acesso em 10 set. 2020.

PIGNATI, W. A. et al. **Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde** 2018. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/csc/v22n10/1413-8123-csc-22-10-3281.pdf>> Acesso em 10 set. 2020.

PINHEIRO, A. Presença de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas na bacia do Itajai, SC. **Rega**, v.7, n.2, p.17-26, 2010.

PIZA, A.V.T. **Avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados para remoção de diuron e hexazinona**. 110f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental). Universidade de Ribeirão Preto, 2008.

RAMOS, P. H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Quím.atib Nova**, São Paulo, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422009000500011&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 10 set. 2020.

REGABULTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of pt/carbono catalyst preparation**. University of Illinois: Chicago, 2004

RIGOBELLO, E. S. **Avaliação da remoção de diclofenaco e formação de subprodutos em tratamento de água**. 2012. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. doi:10.11606/T.75.2012.tde-24072012-165052. Acesso em: 20 fev.2020.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n7/v35n7a16.pdf>>. Acesso em: 2 set. 2020

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; DE ALDA, M. J. L.; BARCELÓ, D. Monitoring of strogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction–liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, Barcelona, v. 1045, n. 1-2, p. 85-92, 2004.

RODRIGUES-REINOSO, F.; SABIO-MOLINA, M. El carbón activado como adsorbente en descontaminacion ambiental. **Laboratório de Materiales Avanzados**, Departamento de Química Inorgánica, Universidade de Alicante, España, 2004.

RODRIGUEZ, E. P.; GIRALDO, L.; MORENO, J. C. Oxidação da superfície de carvão ativado por meio de HNO₃ e H₂O₂: Efeito na remoção de níquel (II) em solução aquosa. **Rev.Colomb.Quim.** [online]. 2011, vol.40, n.3, pp.349-364. ISSN 0120-280

ROMAN, E. S. et al. **Como funcionam os herbicidas: da biologia à aplicação**. Editora Berthier, Passo Fundo, 2005.

ROZÁRIO, A.. **Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas através do uso de carvão ativado granular (CAG) em pequenas colunas (escala experimental)**. 2012. 208p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2012.

SALMAN, J.M.; HAMEED, B.H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides into granular activated carbono. **Desalination**, n 256, p. 129-135, 2010.

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, n. 174, p. 33-40, 2011.

SANTANA, G. M. et al. Desenvolvimento de carvão ativado a partir de bambu (*Bambusa Vulgaris*) para remoção de pesticidas de soluções aquosas. **CERNE** [online]. 2017, vol.23, n.1, pp.123-132.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 p. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, 279 (2), 307-313, 2004.

SILVA, E. A. **Estudo da remoção dos íons cromo(III) e cobre(II) em colunas de leito fixo pela alga marinha Sargassum sp.** Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, 2001. Universidade Estadual de Campinas, 165p.

SILVA, E.F. et al. Prevalência de morbidades e sintomas em idosos: um estudo comparativo entre zonas rural e urbana. **Ciênc. Saúde Colet.** 2013; 18(4):1029-1040.

SILVA, A. H. **Estudos de adsorção de ácidos orgânicos visando sua recuperação de meios fermentados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2010

SILVA, I. P. **Avaliação das condições operacionais razão altura/diâmetro e taxa de aplicação superficial na adsorção em sistema modelo carvão de osso/fenol e efluente real de refinaria**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de São João Del-Rei, 2019.

SILVA, C. M. M. S.; FRANCISCONI, E. F. **Agrotóxicos e ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

SINDAG, 2011. Sindicato Nacional das Indústrias de Defensivos Agrícolas. **Venda de defensivos bate recorde no Brasil**. Disponível em <http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2143>. Acesso em: 10 mar. de 2020.

SIQUEIRA, D.F. et al. Qualidade de vida de trabalhadores rurais e agrotóxicos: uma revisão sistemática. **Rev. Bras. Ci. Saúde**. 2012; 16(2):259-266.

SOUZA, K. B. **Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético pelo sistema convencional de tratamento de água e pelo processo de nanofiltração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do Solo e da Água pelo uso de Agrotóxicos. **Tecno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 1, p. 15-21, jan. 2011. ISSN 1982-6753. Disponível em: <<https://online.unisc.br/seer/index.php/tecnologica/article/view/2016/1573>>. Acesso em: 25 set. 2020.

STOLL, G. C.; **Estudo de processos de sorção em zeólitas modificadas para remoção de diferentes poluentes da água**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013

STOPPELLI, I. M. B. S.; MAGALHAES, C. P. Saúde e segurança alimentar: a questão dos agrotóxicos. **Ciênc. Saúde Colet.**, Rio de Janeiro, v.10, supl. p. 91-100, dez. 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-81232005000500012&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 10 set. 2020

SUPERFICIAIS. **Rev. Virtual Quim.**, 2018, 10 (5), 1474-1484. Data de publicação: 08 de outubro de 2018. Disponível em: <<http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v10n5a23.pdf>>. Acesso em 13 de jan. 2020

TSENG, J, Y. CHANG, C, Y. CHANG, C, F. CHEN, Y, H. CHANG, C, C. JI, D, R. CHUI, Y, C. CHIANG, P, C. Kinetics and equilibrium of desorption removal of copper from magnetic polymer adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**. V. 171, p. 370-377. 2009.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol A removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science Technology*, v

TONUCCI, M.C.; GURGEL, L.V.A.; AQUINO, S.F. **Activated carbons from agricultural by products (pine tree and coconut shell), coal and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: kinetic and thermodynamics studies industrial crops and products**. *Industrial Crops and Products* 74, 111-121, 2015

UNRUH, C. **Adsorção do hormônio 17 α -etinilestradiol com uso de Carvão Ativado Granular**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano) - Universidade Federal do Paraná, 2011.

VALÊNCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativo e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. 116p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VAZZOLER, H. **Estudo da Adsorção do Pesticida Atrazina em Diferentes Águas utilizando como Adsorvente o Carvão Ativado**. Mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.

VOLTAN, P. E. N. **Remoção de diuron e hexazinona por meio de adsorção em carvão ativado, oxidação e tratamento em ciclo completo**. 2014. 256p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2014. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-30032017-085628/>>. Acesso em: 20 de jul. 2020

WANG, S.; ZHU, Z.H. **Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption**. *Dayse and Pigments*, v.75, p. 306-314, 2007.

WASEM, A. **Remoção de Nitrogênio Amoniacal de efluentes utilizando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2012. 70 f. Dissertação (Mestrado em avaliação de impactos ambientais em mineração) - Centro Universitário La Salle. Canoas. 2012.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment-Fundamentals, Processes, and Modeling**, Germany. Walter de Gruyter, GmbH & Co. KG, Berlin, 345 p. (2012).

XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. **Adsorption of the herbicide 2,4-D on organopalygorskite**. Applied Clay Science, v. 49, p. 255–261, 2010.

XIE, J. et al. **Removal of organic pollutants by surfactant modified zeolite: Comparison between ionizable phenolic compounds and non-ionizable organic compounds**, Journal of Hazardous Materials, v. 231, p 57-63. 2012

YU, X. LI, D. CHENG, X. XING, Z. **Preparation and characterization of TiO₂-based nanosheets for photocatalytic degradation of 131 acetylsalicylic 195 acid: Influence of calcination temperature**. Chemical Engineering Journal, v.279, p.994–1003, 2015.

ZAGO, J. F. **Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas**. 2010. 202 páginas. Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Faculdade de Tecnologia. Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

ZEN, B. P. **Síntese de Zeólita a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. 2016. 111 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2016.

ZORATTO, A.C. **Redução da concentração de herbicidas em águas por filtração em múltiplas etapas seguida de coluna de carvão atovado de babaçu e obtenção de adsorventes a pasrtir do bagaço de cana e casca de Moringa olipifera**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, 2014.