

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO TECNOLÓGICO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Andréia do Rozário

Avaliação da remoção do ácido 2,4diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas através do uso de carvão granular (CAG) em pequenas colunas (escala experimental)

Andréia do Rozário

Avaliação da remoção do ácido 2,4diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas através do uso de carvão granular (CAG) em pequenas colunas (escala experimental)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Edumar Ramos Cabral Coelho.

VITÓRIA - ES 2012

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

Rozário, Andréia do, 1982-

 R893a Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas através do uso de carvão granular (CAG) em pequenas colunas (escala experimental) / Andréia do Rozário. – 2012.

208 f. : il.

Orientador: Edumar Ramos Cabral Coelho. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Carbono ativado. 2. Herbicidas. 3. Adsorção. 4. Análise cromatográfica. I. Coelho, Edumar Ramos Cabral. II.Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 628



Universidade Federal do Espírito Santo Centro Tecnológico Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

"Avaliação da remoção do ácido 2,4diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas através do uso de carvão granular (CAG) em pequenas colunas (escala experimental)".

ANDRÉIA DO ROZÁRIO

Banca Examinadora:

08

Profa. Dra. Edumar Ramos Cabral Coelho Orientadora – DEA/CT/UFES

-do con

Prof. Dr. Ricardo Franci Gonçalves Examinador/Interno – DEA/CT/UFES

1265

Profa. Dra. Angela Di Bernardo Dantas Examinadora Externa – UNAERP

Coordenadora do PPGEA: Profa. Dra. Regina de Pinho Keller

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO Vitória, ES, 27 de agosto de 2012.

"Dedico este trabalho a Deus, por sua presença constante em minha vida e a minha querida mãe, Lúcia, por todo o carinho, incentivo e amor."

AGRADECIMENTOS

A toda minha família, em especial, aos meus pais, Lúcia e Domingos, aos meus irmãos, Arlindo e Mônica, e aos meus queridos sobrinhos, Leonardo e Ricardo por todo o carinho e apoio.

À professora Edumar, pela oportunidade, confiança, amizade, compreensão e orientação neste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Prof^a. Dr^a. Angela Di Bernardo Dantas, da UNAERP e ao Prof. Dr. Ricardo Franci Gonçalves, da UFES, pelas críticas e sugestões, visando à melhoria da minha dissertação.

Ao professor Sérvio Túlio por permitir o uso do CLAE para a realização da pesquisa.

Ao doutorando Paulo Wagner, por me ensinar a trabalhar no cromatógrafo e por toda orientação concedida na área cromatográfica.

À técnica Elaine e a funcionária Márcia, por todo ajuda fornecida, principalmente na vigilância do sistema de adsorção, durante a minha ausência.

Aos queridos amigos e colegas do LABSAN pelos momentos de pesquisa, estudo e descontração durante este período, além de toda ajuda concedida.

Aos amigos do Laboratório Águas de Abastecimento (Lab-Água), em especial, Alexandre, Amanda, Lorena, Lucas, Fabiana, Waldiléia, Karoline e Camila, pela convivência e apoio.

Aos servidores Paulo Cezar Rosa (LABSAN) por toda ajuda concedida e Antônio Carlos (DEA-UFES), pelo empréstimo da bomba dosadora peristáltica.

Ao professor Alessandro Minillo, da UEMS, pela gentileza e valioso auxílio prestado durante a construção e execução dos ensaios de adsorção.

À Bahiacarbon, pela doação das amostras de carvão ativado granular.

Ao prof. Jair Checon Freitas, ao físico Miguel e ao estudante Gustavo (LMC-DFIS-UFES) e ao prof. Elói Alves (DQUI-UFES), pelas análises de caracterização do carvão ativado.

Aos amigos e colegas do IFES Campus Aracruz, por toda ajuda e apoio.

As minhas queridas e eternas amigas: Aninha, Eliane, Patrícia e Graziella, pelos bons e poucos momentos de descontração compartilhados durante este período.

A Rose e Penha (PPGEA), pela atenção e disponibilidade durante todo o curso.

À CESAN, pelo fornecimento de água filtrada.

- Ao CNPQ, pela bolsa concedida.
- Ao FINEP pelo financiamento da pesquisa.

Ao apoio institucional da UFES.

E a todas as pessoas, que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

"Todas as flores do futuro estão nas sementes de hoje."

Provérbio Chinês

RESUMO

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

O aumento do uso de agrotóxicos no Brasil tem causado muitas preocupações, devido aos problemas ambientais e de saúde que podem causar. Muitos desses produtos não são eficientemente removidos das águas por tratamento convencional, sendo necessárias alternativas que os removam das águas de abastecimento. Uma das opções é o uso do carvão ativado granular (CAG) em leitos fixos, pois devido a alta eficiência para remoção de microcontaminantes e facilidade de operação, essa tecnologia é uma das mais efetivas e confiáveis para o tratamento de água. O objetivo desse trabalho foi avaliar, através do sistema Testes Rápidos de Colunas em Pequena Escala (ou RSSCT – Rapid Small-Scale Column Tests), a capacidade de adsorção do CAG na remoção do 2,4-D em amostras de água destilada/deionizada (ADD) e filtrada proveniente de estação de tratamento de água (AFE) fortificadas (apenas com 2,4-D ou associado a 2,4,5-T ou atrazina). Os agrotóxicos foram detectados e quantificados através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), em metodologia adaptada e adequadamente validada. Foram realizados oito ensaios com leitos fixos em série, onde se variou o tipo de água utilizada e a taxa de aplicação superficial. As capacidades de adsorção obtidas em amostras de água fortificadas apenas com o 2,4-D apresentaram valores superiores aos obtidos a partir de isotermas. Além disso, a matéria orgânica natural (MON) exerceu grande influência na adsorção do 2,4-D, diminuindo sua capacidade de adsorção. Nos efluentes dos ensaios realizados com AFE fortificadas apenas com 2,4-D verificou-se, através dos valores das absorbâncias a 254 nm, a remoção de MON pelo CAG. Além disso, verificou-se a adsorção preferencial de agrotóxicos hidrofóbicos (2,4,5-T e atrazina) perante o 2,4-D, pois em todos os ensaios com amostras de águas fortificadas com 2,4-D associado a 2,4,5-T ou atrazina, verificouse uma diminuição na capacidade de adsorção do CAG.

Palavras-chave: Carbono ativado; Herbicidas; Adsorção; Análise cromatográfica.

ABSTRACT

ROZÁRIO, A. Evaluation of removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in water through the use of granular carbon (GAC) in small columns (experimental scale). Dissertation (Masters in Environmental Engineering) - Technological Center, Federal University of Espirito Santo, 2012.

The increased use of pesticides in Brazil has caused many concerns due to environmental and health problems they can cause. Many of these products are not efficiently removed by conventional treatment of water, requiring alternatives that remove the water supply. One option is the use of granular activated carbon (GAC) in fixed beds, because due to the high efficiency removal of microcontaminants and ease of operation, this technology is one of the most effective and reliable water treatment. The aim of this study was to evaluate, through the Rapid Tests in Small Scale Column (RSSCT), the adsorption capacity of GAC in removing 2,4-D in samples of distilled / deionized (DDW) and filtered from the water treatment plant (FWTP) fortified (only with 2,4-D or associated with atrazina or 2,4,5-T). Pesticides were detected and quantified using high performance liquid chromatography (HPLC), the methodology adapted and properly validated. Eight tests were performed with fixed beds in series, which varied the type of water used and the rate of surface application. The adsorption capacities obtained from water samples spiked with only 2.4-D had higher values than those obtained from isotherms. Furthermore, natural organic matter (NOM) had a great influence on the adsorption of 2,4-D, decreasing its adsorption capacity. In the tests performed with effluent spiked with only FWTP with 2,4-D was observed by absorbance values at 254 nm, the removal of the MON by CAG. Furthermore, there was a preferential adsorption of hydrophobic pesticides (2,4,5-T, and atrazine) to the 2,4-D, since in all tests water samples spiked with 2,4-D associated with 2,4,5-T or atrazine, there was a decrease in the adsorption capacity of the CAG.

Keywords: Activated carbon; Herbicides; Adsorption; Chromatographic analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição percentual dos ingredientes ativos de herbicidas no Brasil no ano de 2005 (IBGE, 2010)
Figura 2 - Fórmula estrutural plana do 2,4-D44
Figura 3 - Fórmula estrutural plana da atrazina45
Figura 4 - Fórmula estrutural plana do 2,4,5-T46
Figura 5 - 2,4-D e seu principal produto de degradação, o 2,4-DCP (fonte: AMARANTE Jr. e <i>t al.</i> , 2003)47
Figura 6 - Fórmula estrutural plana do metabólito 2,4-DCP47
Figura 7 - Classificação das isotermas de BET: eixo x (pressão relativa – P/P0) e eixo y (volume adsorvido por unidade de massa do carvão) (THOMAS e CRITTENDEN, 1998; BANSAL e GOYAL, 2005; MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006)
Figura 8 - Adsorção com múltiplos leitos e diferentes direções de fluxo: (a) leitos em série e fluxo descendente; (b) leitos em paralelo e fluxo descendente; (c) leitos em série e fluxo ascendente (fonte: AWWA, 2005 - modificado)
Figura 9 - Adsorção em coluna: (a) com ZTM; (b) sem ZTM (fonte: SNOEYINK e SUMMERS, 1999 - modificado)70
Figura 10 - Curvas de ruptura para leito fixo (fonte: OLIVEIRA, 2009)71
Figura 11 - Representação esquemático do bloqueio do poros do carvão ativado causado pelas moléculas da matéria orgânica natural prejudicando a adsorção do pesticidas (fonte: HEIJMAN e HOPMAN, 1999)73
Figura 12 – Estrutura do grafite (fonte: LQES-Unicamp)74
Figura 13 – Estrutura do carvão ativado (fonte: MEDEIROS, 2009)75
Figura 14 - Área da ETA onde se localizam os filtros para coleta das amostras de água filtrada (ETA de Carapina - Serra)80

Figura 16 - Fluxograma detalhado da 6ª etapa	igura 15 - Fluxograma geral das etapas do trabalho experimental desenvolvidas r esquisa	าa 32
Figura 17 - Cromatógrafo líquido utilizado nas análises (LABCROM-LABSAN-UFES). 85 Figura 18 – Esquema da instalação experimental para os ensaios de adsorção dos pesticidas. 94 Figura 19 - Instalação experimental para os ensaios de adsorção dos pesticidas94 Figura 20 - Coluna de adsorção de carvão ativado granular. 96 Figura 21 - Barrilhete de alimentação à coluna. 99 Figura 22 – Identificação dos pontos de coleta no sistema de adsorção em leito fixo.	igura 16 - Fluxograma detalhado da 6ª etapa	33
Figura 18 – Esquema da instalação experimental para os ensaios de adsorção dos pesticidas	igura 17 - Cromatógrafo líquido utilizado nas análises (LABCROM-LABSAN-UFES	3). 35
Figura 19 - Instalação experimental para os ensaios de adsorção dos pesticidas94 Figura 20 - Coluna de adsorção de carvão ativado granular	igura 18 – Esquema da instalação experimental para os ensaios de adsorção de esticidas.	ວs ∂4
Figura 20 - Coluna de adsorção de carvão ativado granular96 Figura 21 - Barrilhete de alimentação à coluna99 Figura 22 – Identificação dos pontos de coleta no sistema de adsorção em leito fixo.	igura 19 - Instalação experimental para os ensaios de adsorção dos pesticidas	94
Figura 21 - Barrilhete de alimentação à coluna99 Figura 22 – Identificação dos pontos de coleta no sistema de adsorção em leito fixo.	igura 20 - Coluna de adsorção de carvão ativado granular	96
Figura 22 – Identificação dos pontos de coleta no sistema de adsorção em leito fixo.	igura 21 - Barrilhete de alimentação à coluna	99
	igura 22 – Identificação dos pontos de coleta no sistema de adsorção em leito fix 10	о.)0

Figura 23 - Sistema de extração em fase sólida acoplado à bomba de vácuo.101

Figura 24 - Cromatograma típico da análise da mistura dos pesticidas. Condições cromatográficas: coluna Lichrospher 100 RP-18, 5µm; FM ACN:H₂O (solução aquosa de H₃PO₄ 0,01%), (42:58 v/v); vazão da FM: 0,8 mL.min⁻¹; volume de injeção: 20 µL; temperatura: 30 °C; detecção: DAD 190-300 nm. Identificação dos picos: 1) 2,4-D, 2) atrazina, 3) 2,4-DCP e 4) 2,4,5-T......103

Figura 26 - Espectros de absorção no UV dos analitos estudados, na faixa de 190 a 300 nm: (a) 2,4-D; (b) 2,4,5-T; (c) atrazina; (d) 2,4-DCP......105

Figura 27 - Sobreposição dos cromatogramas típicos para análise dos pesticidas em diferentes comprimentos de onda. Condições cromatográficas: coluna Lichrospher 100 RP-18, 5µm; FM ACN:H₂O (acidificada a 0,01% com H₃PO₄) 42:58 v/v; vazão da FM: 0,8 mL.min⁻¹; volume de injeção: 20 µL; temperatura: 30 °C; detecção: DAD – 190-300 nm. Identificação dos picos: 1) 2,4-D, 2) atrazina, 3) 2,4-DCP e 4) 2,4,5-T.

Figura 40 - Isoterma de adsorção obtida a partir do método BET N2 à 77 K.....123

Figura 41 - Distribuição de porosidade no carvão ativado.124

Figura 42 - Espectro de infravermelho para amostra do carvão ativado......129

Figura 48 - Avaliação da remoção de matéria orgânica para o Ensaio 3 (AFE-2,4-D-5). Condições do ensaio: vazão de $(6,3 \pm 0,4)$ mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor da absorbância (UV-254 nm) da AFE sem fortificação= 0,022 cm⁻¹ (valor médio)......141

Figura 61 - Curvas de ruptura do 2,4-D dos leitos 1 e 2 obtidas para o Ensaio 8 (AFE-2,4-D/2,4,5-T-5). Condições do ensaio: vazão de $(6,7 \pm 0,1)$ mL.min⁻¹; taxa de

Figura 63 - Curvas de ruptura da mistura (2,4-D + 2,4,5-T) obtidas das análises das amostras efluentes obtidas para o Ensaio 8 (AFE-2,4-D/2,4,5-T-5). Condições do ensaio: vazão de (6,7 ± 0,1) mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [agrotóxicos] = 7238 μ g.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 μ g.L⁻¹). 165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação ambiental dos agrotóxicos
Tabela 2 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos segundo a DL ₅₀
Tabela 3 - Comparação entre os VMP dos agrotóxicos regulamentados pela Portaria MS nº 2914/2011 e diferentes normatizações internacionais41
Tabela 4 - Propriedades do 2,4-D e do metabólito 2,4-DCP47
Tabela 5 - Propriedades da atrazina e do 2,4,5-T. 48
Tabela 6 – Resumo de algumas metodologias para análises de agrotóxicos em águas
Tabela 7 - CAP x CAG: principais usos, vantagens e desvantagens. 60
Tabela 8 - Pontos da curva de calibração86
Tabela 9 - Parâmetros e suas respectivas metodologias utilizadas na caracterização do carvão ativado granular
Tabela 10 - Parâmetros físico-químicos analisados e suas respectivas metodologias.
Tabela 11 – Parâmetros de dimensionamento das colunas RSSCT de acordo comos dados de colunas em grande escala
Tabela 12 – Ensaios realizados de acordo com o tipo de água e parâmetros (taxa de aplicação superficial e vazão) obtidos a partir de cálculos
Tabela 13 - Código para identificação dos ensaios de adsorção. 93
Tabela 14 - Tempo de retenção dos compostos e seus respectivos dados para oparâmetro de validação linearidade.107
Tabela 15 - Limites de detecção e de quantificação e faixa de trabalho obtidos paraos compostos estudados
Tabela 16 – Alguns valores de limite de detecção e de quantificação para o 2,4-D, atrazina e 2,4-DCP encontrados nas literaturas consultadas

Tabela 18 - Resultados da avaliação da recuperação dos analitos em diferentes Tabela 19 - Resultados da avaliação da recuperação dos analitos em diferentes concentrações em amostras de água filtrada proveniente de ETA (n= 3).....114 Tabela 20 - Dados obtidos para o método EFS-CLAE-DAD em água destilada e deionizada: equação de regressão linear, coeficientes de determinação (r²) e de correlação (r)......119 Tabela 21 - Dados obtidos para o método EFS-CLAE-DAD em água filtrada proveniente de ETA: equação de regressão linear, coeficientes de determinação (r²) e de correlação (r).....121 Tabela 22 - Resultados obtidos para os parâmetros de validação do método de análise dos agrotóxicos......122 Tabela 25 - Resultado obtido para a densidade aparente do carvão ativado. 126 Tabela 27 - Resultado obtido para o teor de cinzas do carvão ativado......127 Tabela 28 - Resultado obtido para o teor de voláteis do carvão ativado......127 Tabela 30 – Comparação dos valores do parâmetros de caracterização do carvão ativado obtidos com os de outras literaturas.....130 Tabela 31 - Caracterização físico-química das amostras de água filtrada proveniente Tabela 32 - Parâmetros experimentais dos ensaios 1 e 2 realizados com amostras de água destilada e deionizada.....132

Tabela 34 - Parâmetros experimentais dos ensaios 3 e 4 realizados com amostrasde água filtrada proveniente de ETA.137

Tabela 38 - Parâmetros experimentais dos ensaios 5 (realizado com amostras de
água destilada e deionizada) e 6 (realizado com amostras de água filtrada
proveniente de ETA).148

Tabela 40 - Parâmetros experimentais dos ensaios 7 (realizado com amostras deágua destilada e deionizada) e 8 (realizado com amostras de água filtradaproveniente de ETA).157

Tabela 48 - Ensaio 1: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3......192

Tabela 50 – Ensaio 3: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3......195

Tabela 51 – Ensaio 4: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3......197

Tabela 54 – Ensaio 7: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3......202

Tabela 59 - Valores obtidos pela ANOVA para as concentrações de atrazina	nos
ensaios 5 e 6 (ao nível de 95% de significância)	.207
Tabela 60 - Valores obtidos pela ANOVA para as concentrações de 2,4,5-T	nos
ensaios 7 e 8 (ao nível de 95% de significância)	.207

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

- 2,4,5-T Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético
- 2,4-D Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
- 2,4-DCP 2,4-diclorofenol
- Å Angström
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ACN Acetonitrila
- ADD Água destilada e deionizada
- AFE água filtrada proveniente de estação de tratamento de água
- AMPA Ácido aminometilfosfônico
- ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- ASTM American Society for Testing and Materials
- AWA Australian Water Association
- BET Brunauer, Emmett e Teller
- C-18 Octadecilsílica
- C-8 Octilsílica
- CaCO3 Carbonato de cálcio
- CAG Carvão ativado granular
- CAP Carvão ativado pulverizado
- Ce Concentração de equilíbrio da solução
- CESAN Companhia Espírito-Santense de Saneamento
- CG Cromatografia a Gás
- CLAE Cromatografia líquida de alta eficiência
- CV Coeficiente de variação
- DAD Detector por arranjo de diodos
- DC Difusividade constante
- DFPSDM Dispersed Flow Pore Surface Diffusion Model
- DL_{50} Dose letal
- DP Difusividade proporcional
- EFS Extração em fase sólida
- ES Espírito Santo
- ETA Estação de tratamento de água
- FM Fase móvel
- FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy

- H₃PO₄ Ácido fosfórico
- HC Health Canada
- IBAMA Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
- IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IDAF Instituto de Defesa Agropecuária e Florestal do Espírito Santo
- IFES Instituto Federal do Espírito Santo
- INMETRO Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
- IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry
- KBr Brometo de potássio
- K_H Constante da Lei de Henry
- Kow Coeficiente de partição octanol-água
- LABCROM Laboratório de Cromatografia
- LABSAN Laboratório de Saneamento Ambiental
- LD Limite de detecção
- LMC Laboratório de Materiais Carbonosos
- LQ Limite de quantificação
- L_{ZTM} Comprimento da zona de transferência de massa
- MON Matéria orgânica natural
- MS Ministério da Saúde
- MSMA Metano-arseniato ácido monossódico
- NaOH Hidróxido de sódio
- nm Nanômetro
- OMS Organização Mundial da Saúde
- OPAS Organização Pan-Americana de Saúde
- pH Potencial hidrogeniônico
- pKa Constante de dissociação ácida
- ppm Partes por milhão
- PROSAB Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
- PV Pressão de vapor
- qe Quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente
- QSDFT Quenched Solid Density Functional Theory
- RP Reversed phase
- RSSCT Rapid Small Scale Column Tests
- t_{1/2} Tempo de meia-vida
- t_R Tempo de retenção

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

uH – Unidade Hazen

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

uT – Unidade de turbidez

UV – Ultravioleta

UV 254 – Absorbância na região do ultravioleta em 254 nm

v/v – Volume/volume

VMP – Valor Máximo Permitido

WHO – World Health Organization

ZTM – Zona de transferência de massa

λ - Lâmbda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO
2. OBJETIVOS
2.1. Objetivo Geral
2.2. Objetivos Específicos
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA36
3.1. Agrotóxicos:
3.1.1. Definição, classificação ambiental e toxicológica
3.1.2. Uso de Agrotóxicos no Brasil
3.1.3. Legislações relacionadas ao controle da qualidade da água para consumo humano
3.1.4. Principais propriedades físico-químicas dos agrotóxicos
3.2. Agrotóxicos abordados neste trabalho44
3.2.1. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)44
3.2.2. Atrazina
3.2.3. Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T)45
3.2.4. 2,4-diclorofenol (2,4-DCP)46
3.3. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e Extração em fase sólida (EFS): uso na análise de pesticidas em águas

3.4. Validação do método cromatográfico	52
3.4.1. Seletividade	53
3.4.2. Linearidade	54
3.4.3. Faixa de trabalho e faixa linear	54
3.4.4. Limite de detecção	55
3.4.5. Limite de quantificação	55
3.4.6. Recuperação	55
3.4.7. Precisão	56
3.5. Processos para remoção de agrotóxicos e outros compostos sintéticos em águas	orgânicos 57
3.6. Carvão ativado	58
3.6.1. Adsorção em carvão ativado	58
3.6.2. Caracterização do carvão ativado	61
3.6.2.1. Área superficial específica e distribuição de porosidade	61
3.6.2.2. Número de iodo	63
3.6.2.3. Densidade aparente	63
3.6.2.4. Teor de umidade	64
3.6.2.5. Teor de cinzas	64
3.6.2.6. Teor de materiais voláteis	64

3.6.2.7. pH
3.6.2.8. Espectroscopia no infravermelho65
3.7. Teoria da Adsorção65
3.8. Cinética de adsorção66
3.9. Sistemas para avaliar a adsorção em carvão ativado
3.10. Zona de transferência de massa e curva de ruptura em leitos fixos69
3.11. Fatores que afetam o equilíbrio de adsorção71
3.12. Considerações importantes sobre a adsorção do 2,4-D em carvão ativado73
3.13. Testes Rápidos de Colunas em Pequena Escala (Rapid Small-Scale Column Tests, RSSCT)
4. METODOLOGIA
4.1. Etapas do trabalho80
 4.2. Determinação da metodologia de detecção e quantificação dos herbicidas 2,4-D, 2,4,5-T, atrazina e do metabólito 2,4-DCP
4.2.1. Preparo dos padrões
4.2.2. Obtenção dos espectros de absorção no ultravioleta (UV) individuais dos pesticidas
4.2.3. Condições cromatográficas
4.3. Validação do método de determinação dos agrotóxicos em águas tratadas através da adsorção em leitos fixos de CAG

4.3.1. Linearidade e curva de calibração analítica
4.3.2. Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e Faixa Linear87
4.3.3. Precisão (repetitividade)87
4.3.4. Recuperação
4.4. Caracterização do carvão ativado granular88
4.5. Caracterização das amostras das águas de estudo
4.6. Adsorção em coluna de carvão ativado granular90
4.6.1. Instalação experimental93
4.6.2. Preparo do carvão ativado granular95
4.6.3. Montagem das colunas de adsorção95
4.6.4. Preparo das soluções de alimentação97
4.6.4.1. Preparo das soluções fortificadas com 2,4-D98
4.6.4.2. Preparo das soluções fortificadas com 2,4-D e atrazina
4.6.4.3. Preparo das soluções fortificadas com 2,4-D e 2,4,5-T99
4.7. Amostragem
4.8. Extração em fase sólida e análise cromatográfica100
4.9. Determinação das curvas de rupturas para o 2,4-D em cada ensaio realizado
4.10. Tratamento estatístico dos dados102

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO103
5.1 . Análise da separação cromatográfica103
5.2. Obtenção dos espectros de absorção no UV dos compostos105
5.3. Validação da metodologia por CLAE107
5.4. Caracterização do carvão ativado granular122
5.4.1. Área superficial específica e distribuição de volume de poros122
5.4.2. Número de iodo125
5.4.3. Densidade aparente
5.4.4. Umidade
5.4.5. Teor de cinzas127
5.4.6. Teor de materiais voláteis127
5.4.7. Determinação do pH128
5.4.8. Espectroscopia no infravermelho128
5.5 . Caracterização das amostras de água filtrada proveniente de ETA130
5.6 . Resultados dos ensaios de remoção de 2,4-D, atrazina e 2,4,5-T em leitos fixos de CAG
5.6.1. Ensaios 1 e 2: em amostras de água destilada e deionizada fortificadas com 2,4-D

5.6.2. Ensaios 3 e 4: com água filtrada proveniente de ETA fortificada com 2,4-D.136

5.6.3. Ensaios 5 e 6: diferentes tipos de água fortificadas com 2,4-D e atrazina ... 148

5.6.3.1. Resultados do Ensaio 5 (em amostras de água destilada e deionizada fortificadas com a mistura de 2,4-D e atrazina)......149

5.6.3.2. Resultados do Ensaio 6 (em amostras de água filtrada proveniente de ETA fortificadas com a mistura de 2,4-D e atrazina)......152

6. CONCLUSÕES	169
---------------	-----

7. RECOMENDAÇÕES......171

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172
APÊNDICES	
ANEXOS	

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os agrotóxicos vem desempenhando um papel fundamental no aumento da produção e na qualidade dos alimentos, suprindo assim, a demanda crescente da população mundial (MORAIS, 2009). Como conseguência, o uso desses produtos na agricultura tem aumentado consideravelmente (MIHOME et al., 2009). Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, o Brasil se destaca no cenário mundial como o maior consumidor de agrotóxicos, respondendo, na América Latina, por 86% de consumo desses produtos (IBGE, 2010). Este posto, assumido em 2008 (IBAMA, 2010), movimentou cerca de US\$ 7 bilhões no País, mais do dobro em relação ao ano de 2003 (IBGE, 2010) e um valor superior ao segundo colocado, os Estados Unidos, com US\$ 6,6 bilhões (IBAMA, 2010). Até o ano de 2009, existiam mais de 477 ingredientes ativos e 1.002 produtos formulados registrados no Brasil, além de produtos não regulamentados que continuam sendo utilizados pelos agricultores (MIHOME et al., 2009; BASTOS et al., 2011). Ainda em 2009, dez substâncias foram responsáveis por 76,45% do total de ingredientes ativos consumidos no Brasil, sendo que dentre estas, destacam-se os herbicidas glifosato, 2,4-D e atrazina (IBAMA, 2010). No Espírito Santo, os dois primeiros são os mais utilizados em culturas de banana, café e capina química (IBGE, 2010).

O aumento do uso destes produtos tem causado muitas preocupações, tanto em relação à questão ambiental quanto à saúde pública. Os agrotóxicos contribuem de maneira significativa para a contaminação do ambiente, terrestre ou aquático, visto que seus resíduos são persistentes (FARIA, 2004). Em alguns casos, menos de 0,1% da quantidade aplicada alcançam o alvo, enquanto o restante tem potencial para se mover para outros compartimentos ambientais (LOURENCETTI *et al.*, 2005). Além da questão ambiental, a descarga de agrotóxicos nas águas leva à contaminação química, que traz diversos prejuízos à saúde pública, desde danos no sistema reprodutor e até mesmo câncer (GHISELLI e JARDIM, 2007).

Considerando o aumento do consumo desses produtos e que alguns deles não são removidos das águas eficientemente por tratamento através de ciclo completo (USEPA, 2001; COELHO, 2002; STACKELBERG *et al.*, 2007; PROSAB, 2009; CARDOSO, 2009; JIN e PELDSZUZ, 2012), diante da fixação de padrões de potabilidade cada vez mais restritivos e da queda da qualidade das águas dos

mananciais, torna-se necessário o uso de tratamentos que removam esses microcontaminantes das águas de abastecimento. Dentre os vários tipos de tratamentos existentes, tais como a filtração lenta, processos de separação por membranas, oxidação com ozônio e processos oxidativos avançados, destaca-se a adsorção em carvão ativado. Esta tecnologia é considerada uma das mais efetivas e confiáveis para o tratamento de água, cujas vantagens incluem alta eficiência para remoção de microcontaminantes e facilidade de operação (REN, ZHANG e ZHANG, 2011).

Os carvões ativados utilizados no tratamento de água são o carvão ativado pulverizado (CAP) e o granular (CAG). Nas Estações de Tratamento de Água (ETA's), o CAP é aplicado em forma de suspensão nas unidades que antecedem a unidade de filtração, enquanto que o CAG é utilizado em leitos fixos, após a filtração. O uso de leitos fixos permite aumentar a capacidade de adsorção e tornam o controle do processo mais fácil do que com o carvão ativado pulverizado (SNOEYINK e SUMMERS, 1999).

No dimensionamento e determinação do desempenho de sistemas de CAG usando leitos fixos, além da estação piloto, podem ser utilizados os Testes Rápidos de Colunas em Pequena Escala (ou RSSCT, do inglês *Rapid Small-Scale Column Tests*) (MWH, 2005). Estes sistemas RSSCT oferecem, dentre outras vantagens, redução significativa do tempo dos ensaios e de custo quando comparado a um adsorvedor em grande escala.

Dentro desta perspectiva, insere-se a proposta de avaliar a remoção, em escala experimental, do agrotóxico 2,4-D em amostras de águas de diferentes qualidades, individualmente ou associado aos compostos 2,4,5-T e atrazina, através da adsorção em leitos de carvão ativado granular, com o uso dos Testes Rápidos de Coluna em Pequena Escala.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

 Avaliar, em escala experimental, a capacidade do carvão ativado granular (CAG) na remoção do 2,4-D em amostras de águas, como único composto orgânico sintético ou associado aos compostos 2,4,5-T ou atrazina, utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para a detecção e quantificação dos agrotóxicos.

2.2. Objetivos Específicos

- Adaptar e validar uma metodologia multirresíduo para determinação dos agrotóxicos 2,4-D, 2,4,5-T e atrazina e do metabólito 2,4-DCP em amostras de águas através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência;
- Caracterizar o carvão ativado granular em relação aos seguintes parâmetros: área superficial específica, distribuição e volume dos poros, número de iodo, densidade aparente, pH, cinzas, umidade, materiais voláteis e espectroscopia no infravermelho;
- Obter as curvas de ruptura para o 2,4-D em amostras de água destilada/deionizada e filtrada proveniente de estação de tratamento de água, em diferentes condições operacionais, como único composto sintético ou associado ao 2,4,5-T ou à atrazina;
- Monitorar a formação do metabólito, 2,4-DCP, durante os ensaios de adsorção em leito fixo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Agrotóxicos:

3.1.1. Definição, classificação ambiental e toxicológica

Os agrotóxicos, também conhecidos como defensivos agrícolas ou agroquímicos, são desenvolvidos visando à conservação de produtos ou do meio ambiente, através do controle de espécies consideradas indesejáveis, de tal forma que sejam tóxicos a estas. Segundo a Lei nº. 7082, de 11 de julho 1989, agrotóxicos são definidos como:

"Os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (BRASIL, 1989)".

De acordo com os tipos de organismos-alvo envolvidos no uso desses pesticidas, pode-se agrupá-los em várias classes, sendo que as principais são: herbicidas (plantas), inseticidas (insetos), acaricidas (ácaros), fungicidas (fungos), raticidas (ratos), microorganismos de solo (nematicidas), bactericidas (bactérias), cupinicidas (cupins), formicidas (formigas) e moluscocidas (moluscos) (FOO e HAMEED, 2010; IBAMA, 2010). Embora, a função dos agrotóxicos seja direcionada, eles também podem causar danos fora do seu alvo, contaminando o solo e mananciais hídricos, culminando em degradação ambiental com prejuízos à saúde e alterações significativas nos ecossistemas (VEIGA, SILVA e FARIA, 2006).

Os agrotóxicos quando aplicados na lavoura podem contaminar os recursos hídricos através de três formas principais de transporte: volatilização, lixiviação e escoamento superficial (LEBRE, 2000; FARIA, 2004).

A volatilização consiste na transferência do pesticida do solo para a atmosfera, contaminando os mananciais superficiais pelas chuvas. Outra forma de contaminação por esse mecanismo ocorre pelo transporte dos pesticidas através da atmosfera a grandes distâncias, sendo, posteriormente, detectados nos mananciais em localidades onde não há aplicação desses produtos. A lixiviação, considerada a principal causadora de contaminação de mananciais subterrâneos, corresponde ao
transporte dos pesticidas através dos poros do solo juntamente com a água da chuva ou da irrigação. Por fim, o escoamento superficial está relacionado com o transporte dos pesticidas pela superfície do solo, através da água de enxurrada, tendo como destino final rios e lagos.

Em função dos riscos ao meio ambiente, os agrotóxicos podem ser classificados segundo a Tabela 1.

Classificação ambiental	Periculosidade
I	Produto altamente perigoso
II	Produto muito perigoso
Ш	Produto perigoso
IV	Produto pouco perigoso

Tabela 1 - Classificação ambiental dos agrotóxicos.

Fonte: IBAMA, 2010.

Além da questão ambiental, a descarga de pesticidas nas águas leva à contaminação química que traz diversos problemas à saúde pública, em geral, muito graves. As principais vias de entrada de compostos orgânicos no organismo humano e animal são a gastrointestinal, respiratória e dérmica (PINTO, 2002). Os pesticidas são amplamente acumulados no organismo em tecidos lipídicos, fígado, rins, cérebro e coração. Também, podem causar efeitos orais agudos (queima do sistema digestivo), problemas no aparelho respiratório e irritações na pele (NOLLET e RATHORE, 2010).

É importante destacar, também, que alguns agrotóxicos, tais como atrazina, clordano, dieldrin e hexaclorobenzeno, são conhecidos como disruptores endócrinos (GHISELLI e JARDIM, 2007; SILVA e COLLINS, 2011). Essas substâncias, mesmo presentes em concentrações extremamente baixas, são capazes de interferir no

funcionamento natural do sistema endócrino de animais e seres humanos, podendo causar câncer (GHISELLI e JARDIM, 2007).

Do ponto de vista de seus efeitos à saúde humana, os agrotóxicos podem ser classificados em quatro classes em função da Dose Letal (DL_{50}). Essa classificação é associada a cor da faixa no rótulo do produto (MENEZES, 2006), conforme a Tabela 2.

Classe	Toxicidade	DL ₅₀ *	Cor da faixa
I	Extremamente tóxico	≤ 5 mg.kg ⁻¹	Vermelha
II	Altamente tóxico	Entre 5 e 50 mg.kg⁻¹	Amarela
ш	Moderadamente tóxico	Entre 50 e 500 mg.kg ⁻¹	Azul
IV	Pouco tóxico	> 500 mg.kg ⁻¹	Verde

Tabela 2 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos segundo a DL₅₀.

(*) \overline{DL}_{50} : dose letal, dada em miligramas do produto tóxico por quilograma de peso corporal necessários para matar 50% dos ratos ou outros animais expostos ao produto.

Fonte: OPAS, 1997.

3.1.2. Uso de Agrotóxicos no Brasil

Segundo a ANVISA, o Brasil se destaca no cenário mundial como o maior consumidor de agrotóxicos, respondendo, na América Latina, por 86% de consumo desses produtos (IBGE, 2010). Este posto, assumido em 2008 (IBAMA, 2010), movimentou cerca de US\$ 7 bilhões no País, mais do dobro em relação ao ano de 2003 (IBGE, 2010) e um valor superior ao segundo colocado, os Estados Unidos, com US\$ 6,6 bilhões (IBAMA, 2010). Até o ano de 2009, existiam mais de 477 ingredientes ativos e 1.002 produtos formulados registrados no Brasil, além de produtos não regulamentados que continuam sendo utilizados pelos agricultores (MIHOME *et al.*, 2009; BASTOS *et al.*, 2011).

Segundo IBGE (2010), a classe de agrotóxicos mais intensamente aplicada é a dos herbicidas (mais de 50% do total), seguidos pelos inseticidas, fungicidas e acaricidas. O documento atribui o amplo uso dos herbicidas às práticas de cultivo mínimo e de plantio direto no Brasil, visto que essas técnicas agrícolas exigem de forma mais intensa o controle químico de ervas daninhas.

Dentre os herbicidas, os princípios ativos mais utilizados são o glifosato, 2,4-D e atrazina, conforme dados apresentados na Figura 1. Em 2009, dez agrotóxicos foram responsáveis por 76,45% do total de ingredientes ativos consumidos no Brasil, sendo que dentre estes, destacam-se os herbicidas glifosato, 2,4-D e atrazina (IBAMA, 2010). No Espírito Santo, os dois primeiros são os mais utilizados em culturas de banana, café e capina química (IBGE, 2010).



Figura 1 - Distribuição percentual dos ingredientes ativos de herbicidas no Brasil no ano de 2005 (IBGE, 2010).

3.1.3. Legislações relacionadas ao controle da qualidade da água para consumo humano

Em relação às legislações, pode-se salientar que as normatizações internacionais que definem os parâmetros para o controle da qualidade da água para consumo

humano, têm sido muito consultadas por diversos países, inclusive o Brasil, para promoção da saúde pública, dado o caráter rigoroso e confiável das pesquisas envolvidas na proposta e revisão das mesmas.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) através da publicação "Guidelines for Drinking–Water Quality" disponibiliza orientações para que haja o acesso a uma água segura e sem riscos à saúde humana, incluindo valores guias específicos para certas substâncias (incluindo os agrotóxicos) e microorganismos. Os órgãos responsáveis pelas normatizações de controle de qualidade da água para consumo humano dos Estados Unidos (United States Environmental Protection – USEPA), da Austrália (Australian Water Association - AWA) e do Canadá (Health Canada - HC), assim como a OMS, estabelecem níveis máximos individualizados por agrotóxicos, baseados em estudos toxicológicos e epidemiológicos.

Na Europa, os países da Comunidade Européia consideram que a concentração máxima admissível de um pesticida individual na água para consumo humano é de $0,1 \ \mu g.L^{-1}$, exceto para as substâncias aldrin, dieldrin, heptacloro e heptacloro hepóxido, para as quais a concentração máxima permitida é de $0,030 \ \mu g.L^{-1}$. Quando se considera a soma de todos os pesticidas presentes na água para consumo humano, este valor não deve ser superior a $0,5 \ \mu g.L^{-1}$ (EC, 1998).

No Brasil, em dezembro de 2011, foi publicada a Portaria nº. 2914 do Ministério da Saúde em substituição à de nº. 518/2004, relacionada aos padrões de potabilidade da água para consumo humano. Na nova portaria, entre as alterações realizadas, verifica-se a inclusão 13 agrotóxicos (2,4,5-T, aldicarbe, carbendazim, benomil, carborfurano, clorpirofós, diuron, mancozebe, metamidofós, parationa metílica, profenofós, tebuconazol e terbufós) e de 1 metabólito (ácido aminometilfosfônico - AMPA), além da exclusão de 6 agrotóxicos (bentazona, heptacloro, heptacloro epóxido, hexaclorobenzeno, metoxicloro e propanil).

Na Tabela 3, é feita uma comparação entre os Valores Máximos Permitidos (VMP's) dos agrotóxicos regulamentados pela Portaria MS nº. 2914/2011 com os das diferentes normatizações internacionais.

					,
	VMP (valores máximos permitidos, em µg.L ⁻¹)				
ΒΑΒÂΜΕΤΒΟ	PORTARIA	WHO	USEPA	HC	AWA
PARAMETRU	MS nº. 2914		EUA	CANADÁ	AUSTRÁLIA
	(2011)	(2011)	(2009)	(2010)	(2011)
2,4-D	30 ⁽¹⁾	30	70	100	30
2,4,5-T	30 ⁽¹⁾	9	NE	NE	100
Alaclor	20	20	2	NE	NE
Aldicarbe + metabólitos	10	10	NE	9 ⁽⁶⁾	NE
Aldrin + Dieldrin	0,03	0,03	NE	0,7	0,3
Atrazina	2	100 ⁽³⁾	3	5 ⁽³⁾	20
Carbendazim + benimol	120	NE	NE	NE	90
Carbofurano	7	7	40	90	10
Clordano	0,2	0,2	2	NE	2
Clorpirifós + clorpirifós-oxon	30	30	NE	90	10
DDT + DDD + DDE	1	1	NE	NE	9
Diuron	90	NE	NE	150	20
Endossulfan (α, β e sais)	20	NE ⁽⁵⁾	NE	NE	20
Endrin	0,6	0,6	2	NE	NE
Glifosato + AMPA	500 ⁽²⁾	NE ⁽⁵⁾	700	280	100
Lindano (y-HCH)	2	2	0,2	NE	10
Mancozebe	180	NE	NE	NE	9
Metamidofós	12	NE ⁽⁴⁾	NE	NE	NE
Metolacloro	10	10	NE	50	300
Molinato	6	6	NE	NE	NE

Tabela 3 - Comparação entre os VMP dos agrotóxicos regulamentados pela Portaria MS nº 2914/2011 e diferentes normatizações internacionais.

(continua)

NE: não estabelecido. ⁽¹⁾ Refere-se à somatória das concentrações de 2,4-D e 2,4,5-T. ⁽²⁾ Refere-se à somatória das concentrações de glifosato e AMPA. ⁽³⁾ Inclui metabólitos.

(4) Excluído da norma, pois sua ocorrência em água potável é pouco provável.

⁽⁵⁾ Ocorre na água em concentrações muito abaixo daquelas em que os efeitos tóxicos podem ocorrer.

⁽⁶⁾ Não inclui metabólitos.

Fonte: Brasil (2011); WHO (2011); USEPA (2009); HC (2010); AWA (2011).

					(continuação)
	VMP (val	ores má	áximos pe	ermitidos, e	em μg.L ⁻¹)
DADÂMETDO	PORTARIA		USEPA	HC	AWA
PARAWETRU	MS nº. 2914	WHO	EUA	CANADÁ	AUSTRÁLIA
	(2011)	(2011)	(2009)	(2010)	(2011)
Parationa metílica	9	NE ⁽⁵⁾	NE	NE	0,7
Pendimentalina	20	20	NE	NE	400
Permetrina	20	NE	NE	NE	200
Profenofós	60	NE	NE	NE	NE
Simazina	2	2	4	10	20
Tebuconazol	180	NE	NE	NE	NE
Terbufós	1,2	NE	NE	NE	NE
Trifluralina	20	20	NE	NE	NE

Tabela 3 - Comparação entre os VMP dos agrotóxicos regulamentados pela Portaria MS nº 2914/2011 e diferentes normatizações internacionais.

NE: não estabelecido.

⁽⁵⁾ Ocorre na água em concentrações muito abaixo daquelas em que os efeitos tóxicos podem ocorrer.

Fonte: Brasil (2011); WHO (2011); USEPA (2009); HC (2010); AWA (2011).

Apesar da Portaria nº. 2914/2011 não incluir o 2,4-DCP, este metabólito aparece nas normatizações da Austrália (AWA, 2011) e do Canadá (HC, 2010), com os VMP's de 200 e 900 μg.L⁻¹, respectivamente.

A Portaria MS nº 2914/2011 em seu Artigo 40, cita o Plano de Amostragem para o controle de agrotóxicos nos mananciais de abastecimento, que deve ser realizado pelos responsáveis pelo controle da qualidade da água de cada sistema. Neste Plano de Amostragem é definido o número mínimo de amostras para controle da qualidade de águas de abastecimento para consumo humano e a frequência mínima de amostragem. No caso da análise dos agrotóxicos, é solicitada apenas uma amostra por unidade de tratamento, sendo a frequência de análise semestral, tanto para mananciais subterrâneos quanto para superficiais, independentemente do tamanho da população. A portaria cita que a análise na rede de distribuição pode ser dispensada quando o parâmetro não for detectado na saída do tratamento ou no manancial, à exceção de substâncias que potencialmente possam ser introduzidas

(continuação)

no sistema ao longo da distribuição. Além disso, o plano de amostragem dos agrotóxicos deverá considerar a avaliação dos seus usos na bacia hidrográfica do manancial de abastecimento, assim como a sazonalidade das culturas.

3.1.4. Principais propriedades físico-químicas dos agrotóxicos

Para uma melhor previsão do comportamento dos agrotóxicos no ambiente é necessário conhecer a estrutura desses compostos, além das suas propriedades físico-químicas. As principais propriedades abordadas neste tópico serão solubilidade em água, dissociação ácida, constante da Lei de Henry (K_H), pressão de vapor (PV), coeficiente de partição octanol-água (K_{OW}) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$).

A solubilidade é um indicativo da rapidez com a qual um agrotóxico pode ser transportado para distâncias maiores, em relação ao ponto de aplicação original da substância, através do escoamento da água da chuva ou da de irrigação (FERNANDES NETO, 2010).

Através da dissociação ácida, representada pela constante de dissociação ácida (Ka), pode-se prever a forma predominante (ionizável ou molecular) de um pesticida em determinada matriz ambiental, e consequentemente, avaliar a solubilidade do agrotóxico (CABRERA, COSTA e PRIMEL, 2008).

A constante da Lei de Henry (K_H) e a pressão de vapor (PV) são parâmetros relacionados à volatilidade do composto (CABRERA, COSTA e PRIMEL, 2008; FERNANDES NETO, 2010; MIHOME *et al.*, 2009). A primeira, também chamada de coeficiente de partição ambiental ar-água indica a distribuição da espécie entre a fase líquida e a fase gasosa, sendo dependente da temperatura. A segunda define a taxa de concentração de equilíbrio entre a água e o ar. Em geral, compostos com valores de K_H abaixo de 10^{-5} Pa.m³.mol⁻¹ são considerados de baixa volatilidade (MIHOME *et al.*, 2009)

O coeficiente de partição, K_{OW}, define a taxa de concentração de equilíbrio entre um sistema bifásico de octanol e água, indicando o caráter lipofílico da molécula, ou seja, a afinidade por fases orgânicas. Além disso, esse parâmetro permite prever a acumulação dos pesticidas em ambientes aquáticos e terrestres. Interações lipofílicas podem ocorrer em ambientes com alto teor de matéria orgânica. Em geral,

substâncias com log K_{OW} maior que 3 apresentam tendência bioacumulativa (MIHOME *et al.*, 2009).

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), normalmente expresso em intervalos de dias, refere-se ao tempo necessário para que metade da concentração inicial do agrotóxico aplicado seja decomposta em produtos de degradação. Diversos fatores influenciam na velocidade de degradação dos agrotóxicos, tais como, temperatura e pH do solo, teor de microorganismos e exposição da substância à luz, oxigênio e água (MIHOME *et al.*, 2009).

3.2. Agrotóxicos abordados neste trabalho

3.2.1. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

Pertencente ao grupo dos ácidos fenoxiacéticos, o 2,4-D é um herbicida utilizado, normalmente, em pós-emergência das ervas (BALESTEROS, 2009). No Brasil, possui autorização da ANVISA para ser utilizado em culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagens, soja, sorgo e trigo (IBAMA, 2010). O 2,4-D é um herbicida de caráter polar e ácido, sendo analisado diretamente por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ou por cromatografia gasosa (CG) após derivatização (AMARANTE Jr. *et al.*, 2003; FARIA, 2004). Sua fórmula estrutural plana está representada na Figura 2.



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

De acordo com WHO (2011), apesar das concentrações desse agrotóxico em águas serem inferiores a 0,5 µg.L⁻¹, concentrações elevadas, como 30 µg.L⁻¹, foram medidas. A ingestão, respiração ou contato dérmico com agrotóxicos da classe dos ácidos fenoxiacéticos, pode causar perda de apetite, enjoo, vômito, fasciculação muscular e até mesmo câncer (RIBAS e MATSUMURA, 2009).

3.2.2. Atrazina

Pertence ao grupo das triazinas, sendo a mais utilizada. É mais eficiente em pré do que em pós-emergência por ser de absorção foliar moderada (PINTO, 2002). É registrada no Brasil para culturas de abacaxi, cana-de-açúcar, milho, pinus, seringueira, sisal e sorgo (IBAMA, 2010). Apresenta caráter fracamente básico e pode ser analisada diretamente através de CG ou CLAE (FARIA, 2004). Sua fórmula estrutural plana está representada na Figura 3.



Figura 3 - Fórmula estrutural plana da atrazina.

Segundo WHO (2011), as concentrações dessa substância em águas raramente excedem 2 µg.L⁻¹, e são geralmente inferiores a 0,1 µg.L⁻¹. A atrazina é classificada como um disruptor endócrino (GHISELLI e JARDIM, 2007; SILVA e COLLINS, 2011), pois mesmo presentes em concentrações extremamente baixas, é capaz de interferir no funcionamento natural do sistema endócrino de animais e seres humanos, podendo causar câncer (GHISELLI e JARDIM, 2007).

3.2.3. Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T)

Pertencente ao grupo dos ácidos fenoxiacéticos, tem sido utilizado mundialmente em grande escala na agricultura para controlar o crescimento de ervas daninhas de folhas largas nas culturas de cereais, pastagens, gramados e em aplicações pósemergência (WANG e CHU, 2011). Durante a guerra do Vietnã formou, juntamente com o 2,4-D e o pentaclorofenol, o famoso "agente laranja", que foi utilizado pela força aérea americana como agente desfolhante (PINTO, 2002; AMARANTE Jr. *et al.*, 2003). Ao ser comparado com o 2,4-D, possui menor biodegradabilidade e maior resistência ao metabolismo microbiano. Assim, pode ser detectado tanto em águas superficiais quanto em subterrâneas não apenas durante a sua aplicação, mas também após um longo período de uso (WANG e CHU, 2011), porém, as concentrações não são superiores a 1 µg.L⁻¹ (WHO, 2011). Usualmente, a sua persistência é de cinco meses, tornando-o mais resistente à biodegradação do que o 2,4-D, cuja persistência é de um mês (PINTO, 2002; WANG e CHU, 2011). Por causa da sua alta persistência, este agrotóxico foi incluído na Portaria MS nº. 2914/2011 que define os padrões de potabilidade da água. Esta portaria estabelece que a soma das concentrações de 2,4-D e 2,4,5-T em água potável deve ser no máximo 30 µg.L⁻¹.

Assim como o 2,4-D é um pesticida de caráter ácido e sua fórmula estrutural plana está representada na Figura 4.



Figura 4 - Fórmula estrutural plana do 2,4,5-T.

Como possíveis efeitos à saúde humana, pode-se citar os mesmos relacionados à classe dos ácidos fenoxiacéticos, já relatados anteriormente. É importante destacar também que o efeito teratogênico do 2,4,5-T é devido principalmente à sua alta contaminação pela dioxina 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina, cerca de 27 ppm (BUKOWSKA, 2004).

3.2.4. 2,4-diclorofenol (2,4-DCP)

Principal metabólito resultante da degradação do 2,4-D (AMARANTE Jr. *et al.*, 2003; WHO, 2008), possui estabilidade estrutural e persistência no ambiente, tornando ainda mais necessária a sua remoção das águas (REN, ZHANG e ZHANG, 2011). A degradação do 2,4-D é mostrada na Figura 5.



Figura 5 - 2,4-D e seu principal produto de degradação, o 2,4-DCP (fonte: AMARANTE Jr. e*t al.*, 2003).

Em 2001, a União Européia elaborou um documento contendo uma vasta lista de substâncias suspeitas de interferir no sistema endócrino, tanto de seres humanos quanto de diferentes espécies animais. Neste documento, o 2,4-DCP está entre as identificadas e é classificado com uma substância de desregulação endócrina ou potencial de desregulação endócrina comprovada (CCE, 2001). A concentração de clorofenóis em águas geralmente são menores que 1 µg.L⁻¹ (WHO, 2011). Sua fórmula estrutural plana está representada na Figura 6.



Figura 6 - Fórmula estrutural plana do metabólito 2,4-DCP.

Nas Tabelas 4 e 5 estão relacionadas algumas propriedades dos compostos descritos acima.

Tabela 4 - Propriedades do 2,4-D e do metabólito 2,4-DCP.

(continua)

		· · · · ·	
PARÂMETROS	2,4-D	2,4-DCP	
Nomeneleture (ILIDAC)	ácido	2.4 dialorofonal	
Nomenciatura (IOFAC)	2,4-diclorofenoxiacético	2,4-0000000000	
Grupo químico	fenoxiacético	clorofenol	
Fórmula química	$C_8H_6Cl_2O_3$	$C_6H_4CI_2O$	
Massa molar (g.mol ⁻¹)	221,04	162,9	
Classificação toxicológica	Classe I	-	

Tabela 4 - Propriedades do 2,4-D e do metabólito 2,4-DCP.

		(continuação)
PARÂMETROS	2,4-D	2,4-DCP
Classificação ambiental	Classe III	-
Dissociação ácida (pK _a)	2,87 (25 °C)	7,89 (25 °C)
Solubilidade em água (mg.L ⁻¹)	900 (25°C)	4500 (20°C)
Ponto de fusão (°C)	139 - 140,5	42 - 43
Ponto de ebulição (°C)	345,6	209 - 210
Tempo de meia-vida em água	29 dias	-
Pressão de vapor (mPa)	0,0187 (25 °C)	16000 (25 °C)
Constante de Henry (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	1,30x10 ⁻⁵ (25 °C)	-
Coeficiente de partição octanol-água (K _{OW})	1,48x10 ⁻¹ (pH = 7, 20°C)	1,15x10 ⁻³ (pH = 7, 20°C)
Densidade (g.mL ⁻¹)	1,57	1,38
Espessura molecular (Å)	-	-
Comprimento molecular (Å)	-	-
Largura molecular (Å)	2,074	-
Polaridade	polar	polar
Fonte: AGROFIT; CHEMSPIDER; CHINGOMI	BE, SAHA e WAKEMAN, 2006: E	XTOXNET; CASTRO.

Fonte: AGROFIT; CHEMSPIDER; CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006; EXTOXNET; CASTRO, 2010; KIM, 2007; NOLLET e RATHORE, 2010; NPCI; POEHLS e SMITH, 2009; REN, 2011; SABIK, JEANNOT e RONDEAU, 2000; VAZZOLER, 2005.

Tabela 5 - Propriedades da atrazina e do 2,4,5-T.

(continua)

PARÂMETROS	Atrazina	2,4,5-T
Nemeroleture (ILIDAC)	2-cloro-4-etilamino-6- isopropilamino-s-triazina	Ácido
Nomenciatura (IOPAC)	propilamino-2,4,6-triazina	2,4,5- triclorofenoxiacético
Grupo químico	triazina	fenoxiacético
Fórmula química	$C_8H_{14}CIN_5$	$C_8H_5CI_3O_3$
Massa molar (g.mol ⁻¹)	215,68	255,48
Classificação toxicológica	Classe III	-
Classificação ambiental	Classe II	-
Dissociação ácida (pKa)	1,7 (25 °C)	2,88 (25 °C)
Solubilidade em água (mg.L ⁻¹)	30 a 35 (20°C)	278 (20°C)
Ponto de fusão (°C)	175 - 176	154 - 158

(continuação)

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
PARÂMETROS	Atrazina	2,4,5-T
Ponto de ebulição (°C)	368,5	376,3
Tempo de meia-vida em água	-	5 meses
Pressão de vapor (mPa)	0,039 (25 °C)	0,1 (25 °C)
Constante de Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)	1,5x10 ⁻⁴ (25 °C)	-
Coeficiente de partição octanol-água (K _{OW})	5,01x10 ⁻² (pH = 7, 20°C)	1,0x10 ⁻⁴ (pH = 7, 20°C)
Densidade (g.mL ⁻¹)	1,23	1,8
Espessura molecular (Å)	3,0	-
Comprimento molecular (Å)	8,4	-
Largura molecular (Å)	9,6	-
Polaridade	fracamente polar	fracamente polar

Tabela 5 - Propriedades da atrazina e do 2,4,5-T.

Fonte: AGROFIT; CHEMSPIDER; EXTOXNET; CASTRO, 2010; NOLLET e RATHORE, 2010; NPCI; POEHLS e SMITH, 2009; REN, 2011; SABIK, JEANNOT e RONDEAU, 2000; VAZZOLER, 2005.

3.3. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e Extração em fase sólida (EFS): uso na análise de pesticidas em águas

A cromatografia é uma técnica físico-química de separação de misturas na qual seus componentes são distribuídos entre duas fases: uma fixa e de grande área superficial, denominada de fase estacionária e outra, que consiste de um fluido que se move através da fase estacionária, chamada de fase móvel (LANÇAS, 2009). Durante esse processo, os componentes da mistura são distribuídos pelas duas fases de tal forma que cada um deles é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais desses analitos (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2009).

Dentre as técnicas cromatográficas existentes, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC - *High Performance Liquid Chromatography*) é uma das mais empregadas atualmente na área ambiental, juntamente com a Cromatografia Gasosa (CG) (SILVA e COLLINS, 2011). A CLAE emprega colunas recheadas com materiais especialmente preparados e uma fase móvel, eluída sob altas pressões (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2009). Esta técnica tem sido muito utilizada na análise de agrotóxicos e de seus metabólitos em matrizes ambientais complexas

(continuação)

(por exemplo, água, solo, lodo, sedimentos, etc.), por possuir alta eficiência de separação, sensibilidade e seletividade (AULAKH *et al.*, 2005), e por fornecer, na maioria das análises, resultados em poucos minutos (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2009).

Apesar dos instrumentos analíticos serem altamente seletivos e sensíveis, segundo Van Pinxteren, Bauer e Poop (2009), a preparação das amostras é um passo essencial no procedimento de análise, inclusive de amostras ambientais. Assim, antes de ser injetada em um cromatografo, a amostra passa por uma série de etapas que objetivam, em geral, a concentração ou enriquecimento do analito e o seu isolamento de possíveis interferentes ("clean-up"). Estas etapas de extração tem por finalidade a recuperação do analito da matriz, eliminando-o de substâncias interferentes, evitando prejuízos na sua identificação e quantificação (LANÇAS, 2009). Dentre as diversas técnicas de extração existentes, tais como a extração líquido-líquido ou a microextração em fase sólida, em decorrência da sua grande utilidade na análise de agrotóxicos em águas, destaca-se a extração em fase sólida (EFS ou SPE - Sol id Faz Extraction). Na EFS, os analitos contidos na matriz aquosa são retidos após passarem por uma resina sólida, contendo um determinado adsorvente que interagirá com o analito, e posteriormente, um solvente é utilizado para eluição das substâncias de interesse (CALDAS, GONÇALVES e PRIMEL, 2011).

Na Tabela 6 encontram-se resumidas algumas metodologias para análise de agrotóxicos em águas.

Tabela 6 – Resumo de algumas metodologias para análises de agrotóxicos em águas.

(continua)

Referência	Analito(s)	Metodologia	Recuperação
D'ARCHIVIO et al. (2007)	16 agrotóxicos, incluindo 2,4-D e atrazina.	Condições isocráticas, FM: mistura acetonitrila + H ₂ O (50:50, v/v) acidificada com H ₃ PO ₄ (0,1%), fluxo de 1 mL.min ⁻¹ ; coluna C-18; temperatura ambiente; λ = 210 a 400 nm.	Atrazina: 95%, com cartucho C-18. 2,4-D: 103%, com cartucho copolímero divinilbenzeno e N- vinilpirrolidona.
OPEOLU, FATOKI e ODENDAAL (2010)	2,4-DCP e outros 10 fenóis.	Condições isocráticas, FM: mistura metanol + H ₂ O (50:50, v/v) acidificada com ácido acético (1%), fluxo de 1 mL.min ⁻¹ ; coluna C-8; 45°C; λ= 280 nm.	Entre 67,9 e 99,6% (89,10% para o 2,4- DCP), com cartuchos de poliestireno- divinilbenzeno.
BRONDI E LANÇAS (2005)	2,4-D, tebutiron, hexaziona, diuron e ametrina.	Condições isocráticas, FM: mistura acetonitrila + H ₂ O (28:72, v/v) acidificada com ácido acético (1%), fluxo de 1 mL.min ⁻¹ ; coluna C-8; λ = 238 nm (para 2,4-D e ametrina) e 254 nm para os demais analitos.	As recuperações ficaram entre 98 e 104%, sendo de 95,1% para o 2,4-D, com cartuchos C-18.
FARIA (2004)	Atrazina, 2,4-D e outros 5 agrotóxicos.	Condições isocráticas, FM: mistura metanol + H ₂ O (50:50, v/v) acidificada com H ₃ PO ₄ (pH = 3,75), fluxo de 0,8 mL.min ⁻¹ ; coluna C-18; 45°C; λ = 280 nm.	Entre 70 e 120%, com cartuchos C-18 e de poliestireno- divinilbenzeno.

FM = fase móvel; λ = comprimento de onda;

Tabela 6 – Resumo de algumas metodologias para análises de agrotóxicos em águas.

(continuação)

Referência	Analito(s)	Metodologia	Recuperação
CARDOSO (2009)	2,4-D e 2,4- DCP.	Condições isocráticas, FM: mistura acetonitrila + H ₂ O (70:30, v/v) acidificada com ácido fosfórico (pH = 3,85), fluxo de 0,6 mL.min ⁻¹ ; coluna C-18; 30-40°C; λ = 228 nm.	Injeção direta (sem EFS).
TUZIMSKI (2008)	Mais de 20 analitos, incluindo atrazina.	Eluição por gradiente, FM: mistura acetonitrila + H ₂ O, fluxo de 1 mL.min ⁻¹ ; coluna C- 18; 22°C; λ= 212 nm.	Com o uso de diferentes cartuchos, a recuperação da atrazina ficou entre 97 e 112%.

FM = fase móvel; λ = comprimento de onda;

3.4. Validação do método cromatográfico

Ao se desenvolver um novo método analítico é necessário que este gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, de forma que possa ser aplicado rotineiramente (PINTO, 2002; FARIA, 2004). Para isso, este método deve ser submetido a uma avaliação denominada de validação (BRITO *et al.*, 2002), a qual consiste no processo de estabelecimento das características de desempenho e limitações de um método, além da identificação das influências que podem alterar estas características e sua extensão (PINTO, 2002).

A validação visa diminuir ou controlar os fatores que levam à imprecisão ou inexatidão de um dado apresentado (LANÇAS, 2009), para que o método seja adequado para a finalidade pretendida (BRASIL, 2003). De acordo com a Resolução nº 899/2003, da ANVISA, a validação deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando confiabilidade dos resultados.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) são as agências reguladoras que verificam a competência de laboratórios de ensaios. De acordo com o INMETRO (2010), no planejamento e execução da validação, deve ser desenvolvida uma sequência de trabalho que atenda aos seguintes itens:

- Definição da aplicação, objetivo e escopo do método;
- Definição dos parâmetros de validação e critérios de aceitação;
- Verificação das características de desempenho do equipamento, de forma que estejam compatíveis com o exigido pelo método em estudo;
- Qualificação dos materiais;
- Planejamento dos instrumentos de validação, incluindo o tratamento estatístico;
- Colocar em prática os experimentos de validação, sendo que estes e os seus resultados devem ser documentados e registrados.

As principais fases da validação, conhecidas como parâmetros de validação, devem ser claramente declaradas no procedimento documentado e incluir, quando aplicável (INMETRO, 2010): seletividade, linearidade, faixa de trabalho e faixa linear, limites de detecção e de quantificação, recuperação e precisão.

3.4.1. Seletividade

Segundo Lanças (2004), a seletividade corresponde à capacidade de um método em determinar o analito de maneira inequívoca na presença de outras substâncias possíveis de interferirem na determinação.

A matriz de uma amostra pode conter interferentes que afetarão o desempenho da medição, aumentando ou diminuindo o sinal, cuja magnitude do efeito dependerá da concentração desses interferentes na amostra. Para avaliar a seletividade, experimentos de validação envolvem ensaios com padrões ou materiais de referência, amostras com ou sem analito, além da avaliação da capacidade de identificação do analito de interesse na presença de interferentes (INMETRO, 2010).

3.4.2. Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame dentro de uma determinada variação (FARIA, 2004). A linearidade de um método pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito e verificada a partir da equação de regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados (INMETRO, 2010).

Recomenda-se que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, cinco concentrações diferentes (BRASIL, 2003; INMETRO, 2010).

Segundo Lanças (2009), os gráficos de calibração devem ser apresentados, juntamente, com um tratamento estatístico adequado, que deve envolver, no mínimo, a equação da função, a análise da regressão e os dados de correlação e determinação. O valor mínimo aceitável do coeficiente de correlação é de 0,99 na resolução da ANVISA (BRASIL, 2003) e de 0,97 na norma ABNT NBR 14029 (ABNT, 2005).

3.4.3. Faixa de trabalho e faixa linear

Segundo Lanças (2004), o intervalo de aplicação de um método corresponde ao intervalo no qual o procedimento se revelou satisfatório do ponto de vista da exatidão, fidelidade e linearidade. Todo experimento para se determinar a faixa de trabalho é iniciado pela escolha de uma faixa preliminar. A faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser usado e a concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho (INMETRO, 2010).

O método não deve ser empregado fora dessa faixa linear. Caso se deseje modificálo de forma a ampliar o intervalo de aplicação, um novo processo de validação deve ser planejado e executado (LANÇAS, 2004).

3.4.4. Limite de detecção

Limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas (BRASIL, 2003). O limite de detecção para um procedimento analítico pode variar em função do tipo da amostra, sendo, portanto, necessário assegurar-se de que todas as etapas do processamento do método analítico sejam incluídas na determinação desse parâmetro. Para a validação de um método cromatográfico, o limite de detecção deve ser igual ou superior a três vezes o sinal do ruído (BRASIL, 2003; ABNT, 2005).

3.4.5. Limite de quantificação

Limite de quantificação é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (BRASIL, 2003). Na prática, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco). Este limite, após ter sido determinado, deve ser testado com amostras independentes, para averiguar se a tendência e a precisão conseguidas são satisfatórias (INMETRO, 2010). Para a validação de um método cromatográfico, o limite de detecção deve ser igual ou superior a dez vezes o sinal do ruído (BRASIL, 2003; ABNT, 2005).

3.4.6. Recuperação

Dentre vários processos normalmente utilizados para avaliar a tendência de um método encontra-se a realização de ensaios de recuperação. Segundo LANÇAS (2004), a recuperação é uma medida de eficiência do processo de isolamento do analito de interesse da matriz na qual se encontra presente. A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do mesmo. Como a recuperação sofre variações em concentrações muito baixas, é necessário avaliá-la em várias concentrações (LANÇAS, 2004). De acordo com o INMETRO (2010), as amostras podem ser fortificadas com o analito em pelo menos 3 diferentes concentrações: baixa, média e alta, da faixa de uso do

método. Em geral, o valor obtido é a média das várias recuperações conseguidas em diferentes concentrações (LANÇAS, 2004).

A limitação desse procedimento é a de que o analito adicionado não está necessariamente na mesma forma que a presente na amostra. A presença de analitos adicionados em uma forma mais facilmente detectável pode ocasionar avaliações excessivamente otimistas da recuperação (INMETRO, 2010).

De acordo com a norma da ABNT NBR 14029 (ABNT, 2005), os valores de recuperação aceitos estão na faixa de 40 a 120%, dependendo da concentração nominal do produto. Segundo ICH (1996, *apud* LANÇAS, 2004) e Ribani *et al* (2004), na maioria dos procedimentos analíticos de validação, recuperações dentro da faixa de 70 a 120% são aceitas.

3.4.7. Precisão

A precisão é a expressão da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra. Normalmente é expressa através do coeficiente de variação (CV), podendo ser medida em diferentes níveis: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade. A repetitividade corresponde aos resultados obtidos através de várias reproduções de um método, nas mesmas condições, em um curto intervalo de tempo (precisão entre ensaios). A precisão intermediária expressa o efeito das variações dentro do próprio laboratório devido a eventos como diferentes dias de análise, analistas, equipamentos, etc. A reprodutibilidade, por sua vez, refere-se aos resultados dos estudos de colaboração entre laboratórios (BRASIL, 2003; FARIA, 2004; INMETRO, 2010). Em cromatografia, a precisão é sempre determinada por intermédio da injeção de padrões analíticos, não de amostras desconhecidas.

Segundo BRASIL (2003), a repetitividade do método é verificado por, no mínimo, nove determinações, contemplando o intervalo linear do método, ou seja, três concentrações (baixa, média e alta), com três réplicas cada ou no mínimo de 6 determinações a 100% da concentração do teste.

O valor máximo aceitável depende da metodologia empregada, da concentração do analito na amostra, do tipo de matriz e do objetivo do método, não se admitindo,

segundo legislação da ANVISA, valores superiores a 5% (BRASIL, 2003). Em métodos de análise de traços ou impurezas são aceitos coeficientes de variação de até 20% (RIBANI *et al.*, 2004),

3.5. Processos para remoção de agrotóxicos e outros compostos orgânicos sintéticos em águas

Segundo USEPA (2001), Stackelberg *et al.* (2007), Cardoso (2009), Yang, Yuan e Weng (2010) e Jin e Peldszuz (2012), o processo de tratamento de água por ciclo completo (conhecido também como convencional) não tem sido efetivo na remoção de microcontaminantes das águas, mesmo em baixas concentrações desses compostos. Segundo Yang, Yuan e Weng (2010), na ilha Kinmen, no Taiwan, o sistema de abastecimento de água potável enfrenta problemas devido à presença de toxinas, metabólitos, compostos causadores de gosto e odor, trialometanos e ácidos haloacéticos, os quais são dificilmente removidos através do processo convencional de tratamento de água. Broséus *et al.* (2009) e Coelho (2002) também relatam que o processo de tratamento convencional não é eficiente na remoção de atrazina.

Cardoso (2009) avaliou a remoção de 2,4-D e 2,4-DCP nas etapas de sedimentação, filtração e desinfecção no tratamento convencional de água. Posteriormente analisou a influência da etapa de pré-oxidação na remoção desses compostos, utilizando como oxidantes o cloro e o permanganato de potássio. A autora verificou que o tratamento convencional, associado ou não à pré-oxidação não foi eficiente na remoção do 2,4-D, independente do tipo de oxidante. Para o 2,4-DCP, verificou-se que ao associar o tratamento com a pré-oxidação, o metabólito não foi encontrado após a etapa de desinfecção, independentemente do oxidante utilizado.

O fato do 2,4-DCP não ter sido detectado nas amostras de água após a desinfecção não significa que foi removido. Os oxidantes utilizados no processo de desinfecção podem promover a alteração da estrutura dos agrotóxicos (STACKELBERG *et al.*, 2007), transformando-os em compostos mais facilmente removíveis ou degradando-

os, acarretando na formação de subprodutos indesejáveis que podem oferecer danos ao meio ambiente e à saúde humana.

Diante dessa situação, é necessário a adoção de processos alternativos de tratamento que possuam uma maior eficiência na remoção desses microcontaminantes. Como exemplos dessas alternativas, pode-se citar a filtração lenta, a separação por membranas, oxidação com ozônio, processos oxidativos avançados e a adsorção em carvão ativado.

Dentre os processos citados, o carvão ativado granular (CAG) é o que oferece a melhor relação custo x eficiência por sua capacidade em remover compostos orgânicos sintéticos da água (SCHIDEMAN *et al.*, 2007; WHO, 2011). Segundo Stackelberg *et al.* (2007), em uma pesquisa realizada com 113 compostos orgânicos sintéticos, incluindo agrotóxicos, verificou-se que o processo convencional de tratamento de água associado com a filtração em colunas de CAG foi efetivo na remoção de vários desses compostos em águas. Segundo a mesma literatura, a filtração em colunas de CAG remove 53% dos compostos orgânicos sintéticos das águas, a desinfecção remove 32% e a coagulação remove 15%. Segundo USEPA (2004), processos de separação por membranas, como a microfiltração e ultrafiltração não tem sido eficazes na remoção de compostos orgânicos sintéticos a menos que outro processo de tratamento seja associado a esse tipo de membranas, tal como o carvão ativado pulverizado ou granular.

3.6. Carvão ativado

3.6.1. Adsorção em carvão ativado

Segundo Snoeyink e Summers (1999), a adsorção é um processo de transferência de massa envolvendo o acúmulo de uma substância entre duas fases. Nesse processo, a molécula que acumula sobre a interface é chamada de adsorvato e o sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente.

No tratamento de água para consumo humano, a adsorção desempenha um importante papel na melhoria da sua qualidade, pois é utilizada para remoção de compostos causadores de gosto e odor (SCHARF *et al.*, 2010; SMITH, 2011; SRINIVASAN e SORIAL, 2011), compostos orgânicos sintéticos (KNAPPE,

SNOEYINK e ROCHE, 1997; KIM *et al.*, 2002; NAMANE e HELLAL, 2006; CORWIN e SUMMERS, 2011; REN, ZHANG e ZHANG, 2011; SALMAN, NJOKU e HAMEED, 2011), substâncias formadoras de cor e subprodutos de desinfecção (MWH, 2005). Além desses, constituintes inorgânicos, incluindo os que representam riscos à saúde, tais como arsênio e metais pesados (CYR, SURI e HELMING, 2002; JUSOH *et al.*, 2007; NGUYEN *et al.*, 2011) também são removidos por adsorção.

Há muitos tipos de adsorventes usados no tratamento de água, tais como o carvão ativado, resinas de troca iônica, óxidos de metais e alumina ativada; sendo o carvão ativado o de uso mais comum no Brasil, por possuir uma ampla gama de tamanhos de poros, possibilitando-os acomodar desde os compostos orgânicos sintéticos até grandes moléculas orgânicas, tais como a matéria orgânica. Além disso, dentre os adsorventes citados anteriormente, é o que possui valor mais acessível (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; MWH, 2005).

Os carvões ativados utilizados no tratamento de água são o carvão ativado pulverizado (CAP) e o granular (CAG). O CAP é adicionado diretamente na água, geralmente bruta ou pré-oxidada, e pode ser aplicado em vários locais da estação de tratamento e posteriormente, ser removido por sedimentação ou filtração. Por sua vez, o CAG é comumente empregado após a filtração, antes da desinfecção e sua operação consiste em leitos fixos (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; MWH, 2005). O uso em leitos fixos permite que uma maior capacidade de adsorção seja alcançada e tornam o controle do processo mais fácil do que com o carvão ativado pulverizado (SNOEYINK e SUMMERS, 1999).

Para remoção contínua de compostos orgânicos sintéticos, o uso do CAG é preferível pois uma quantidade menor desse carvão é necessária se comparado ao CAP (MWH, 2005). Na Tabela 7, encontram-se algumas informações a respeito do CAP e CAG, tais como principais usos, vantagens e desvantagens.

Parâmetros	CAG	САР
Principais usos	 controle de compostos orgânicos tóxicos presentes em águas subterrâneas; barreira para picos ocasionais de compostos tóxicos em águas superficiais e remoção de compostos que causam gosto e odor nas águas; controle dos precursores de subprodutos de desinfecção ou DOC. 	 Controle sazonal de compostos causadores de gosto e odor e de pesticidas fortemente adsorvíveis em baixas concentrações (menores que 10 µg.L⁻¹).
Vantagens	 facilmente regenerado; baixa taxa de uso de carvão por volume de água tratada ao ser comparado ao CAP. 	- podeserfacilmenteadicionadoduranteacoagulaçãoparaocontrolesazonaldecompostosorgânicos.controlecompostos
Desvantagens	 necessidade de tubulação para distribuir o fluxo e substituir os carvões esgotados; compostos previamente adsorvidos podem dessorver e em alguns casos, são detectados no efluente em 	 difícil de ser regenerado e de ser recuperado a partir de lodos provenientes do processo de coagulação; alta taxa de uso de carvão por volume de água tratada ao ser comparado ao CAG.
	concentrações mais elevadas do que no afluente.	

Tabela 7 - CAP x CAG: principais usos, vantagens e desvantagens.

Fonte: MWH, 2005.

3.6.2. Caracterização do carvão ativado

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), as principais características do carvão ativado dependem da origem da matéria-prima (vegetal, animal ou mineral) e do tipo de ativação escolhida (física, química ou plasma) durante a sua produção.

Em relação à sua capacidade de adsorção, Bansal e Goyal (2005) relatam que esta é determinada pela sua estrutura física altamente porosa, sendo, porém, fortemente influenciada pela estrutura química superficial. Além disso, as características do adsorvato e da água a ser tratada influenciam na capacidade de adsorção do carvão (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Para melhor compreensão, as principais características do carvão ativado serão descritas a seguir.

3.6.2.1. Área superficial específica e distribuição de porosidade

A área superficial específica é definida como a área total porosa do carvão ativado por unidade de massa do adsorvente, normalmente expressa em m².g⁻¹. Essa medida está diretamente relacionada com a distribuição de porosidade do carvão. Segundo Juliano (2010), a área superficial e a distribuição do volume dos poros são parâmetros fundamentais para avaliar a eficiência de adsorção do carvão ativado, visto que a adsorção é proporcional ao tamanho da área superficial no interior dos poros que estão acessíveis as moléculas do adsorvato.

A American Water Works Association (AWWA, 2005) recomenda que os carvões utilizados em tratamento de água possuam área superficial variando de 650 a 1000 m².g⁻¹. Contudo, Droste (1997, *apud* VAZZOLER, 2005) descreve que, para os carvões ativados comerciais, este valor varia de 500 a 1600 m².g⁻¹.

A distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativados é de fundamental importância na avaliação do desempenho de um processo adsortivo (EBIE *et al.*, 2001). A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) classifica os poros de acordo com seus diâmetros médios em três grupos: microporos, mesoporos e macroporos (BANSAL e GOYAL, 2005). Os microporos possuem diâmetros inferiores a 2 nm (20 Å), os mesoporos, diâmetros entre 2 e 50 nm (20 e 500 Å) e os macroporos apresentam diâmetros maiores do que 50 nm (500 Å). Além

disso, os microporos são classificados em primários (poros menores que 0,8 nm) e secundários (poros entre 0,8 e 2 nm).

Os microporos constituem cerca de 95% da superfície total do carvão ativado (BANSAL e GOYAL, 2005), sendo de fundamental importância ao se estudar a adsorção, desde que as moléculas do adsorvato tenham dimensões que possibilitem o acesso aos microporos. Segundo Bansal e Goyal (2005), os microporos possuem volume entre 0,15 e 0,70 cm³.g⁻¹.

A fim de se obter informações sobre a porosidade de um adsorvente faz-se uso de vários métodos desenvolvidos com base em modelos empíricos e teóricos. Um desses modelos é o desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, conhecido como modelo BET, muito importante na análise da adsorção física de gases e vapores de hidrocarbonetos porosos (BANSAL e GOYAL, 2005). As isotermas de BET são classificadas em cinco tipos, segundo a IUPAC (THOMAS e CRITENDEN, 1998; BANSAL e GOYAL, 2005; MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006), sendo apresentadas na Figura 7.



Figura 7 - Classificação das isotermas de BET: eixo x (pressão relativa – P/P0) e eixo y (volume adsorvido por unidade de massa do carvão) (THOMAS e CRITTENDEN, 1998; BANSAL e GOYAL, 2005; MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006)

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido, assim, a do tipo I é característica de adsorventes microporosos; a do tipo II, de adsorventes pouco porosos ou macroporosos; a do tipo III é característica de adsorventes não porosos; a do tipo IV é de adsorventes com variada distribuição de tamanho de poros e por fim, a do tipo V, onde as moléculas do adsorvente tem maior interação entre elas do que com as moléculas do adsorvato.

3.6.2.2. Número de iodo

É um parâmetro utilizado para determinar a capacidade de adsorção de carvões ativados, sendo definido como a quantidade de moléculas de iodo que é adsorvida pelo carvão, em miligramas de iodo por grama de adsorvente (SAKA *et al.*, 2012). Está diretamente relacionado com a distribuição dos poros do carvão, mais especificamente com os microporos, visto que a molécula de iodo, com seu tamanho molecular próximo de 10 Å, consegue ser adsorvida pelos microporos do carvão. Consequentemente, o número de iodo é um parâmetro que pode ser considerado na adsorção de moléculas de dimensões inferiores ou próximas à da molécula de iodo, tais como 2,4-D e atrazina.

Segundo Saka *et al.* (2012), o número de iodo de carvões ativados varia de 500 a 1200 mg.g⁻¹. Segundo a norma EB-2133 da ABNT (1991), o limite mínimo recomendado para carvões a serem utilizados em ETA's é de 600 mg g⁻¹. Porém, a AWWA (2005) recomenda que o valor do número de iodo não pode ser inferior a 500 mg.g⁻¹.

3.6.2.3. Densidade aparente

Segundo Freire e Gubulin (1990, *apud* VAZZOLER, 2005), a densidade aparente representa a massa de carvão ativado por unidade de volume ocupado da partícula. No seu cálculo não é levado em conta o volume total dos poros do carvão ativado.

Di Bernardo e Dantas (2005) citam que a densidade aparente dos carvões ativados varia de 0,35 a 0,50 g.cm⁻³. A AWWA (2005) recomenda que a densidade aparente não pode ser inferior a 0,25 g.cm⁻³.

A densidade aparente é a mais utilizada em processos de adsorção com uso de CAG, sendo o seu valor utilizado para se determinar a massa exata de carvão necessário para preencher um volume fixo de um leito adsortivo.

3.6.2.4. Teor de umidade

O teor de umidade é um indicativo da hidrofilia do carvão ativado, com possibilidade de existência de grupos químicos oxidados na superfície do adsorvente, de acordo com o valor deste parâmetro. A AWWA (2005) recomenda que a umidade do carvão ativado não deve ser superior a 8%.

3.6.2.5. Teor de cinzas

Segundo a AWWA (2005), as cinzas estão relacionadas com a pureza do carvão e podem conter cálcio, magnésio, ferro e sílica. O tipo de matéria-prima do carvão e o seu processo de fabricação influenciam consideravelmente neste parâmetro. Para carvões com alta qualidade, como os betuminosos, o teor de cinzas fica na faixa entre 5 e 8%. Carvões sub-betuminosos possuem teor entre 10 a 15%. E carvões com baixa qualidade, tais como os de lignina, possuem alto teor de cinzas, em torno de 20%. O teor de cinzas em carvões ativados granulares não pode ser superior a 4% (AWWA, 2005). Porém, segundo Jaguaribe *et al.* (2005), o teor de cinzas é indicativo da qualidade do carvão e para carvões ativados comerciais deve ser de até 15%.

3.6.2.6. Teor de materiais voláteis

Os materiais voláteis do carvão são resultantes das combinações de carbono com outros átomos que possibilitem a formação de produtos gasosos. Não foi encontrado nas literaturas consultadas, um valor máximo recomendado para o teor de materiais voláteis do carvão ativado, porém, segundo Gontijo (1996), a área superficial específica e a distribuição de porosidade do carvão são consideravelmente afetadas por este parâmetro.

3.6.2.7. pH

O potencial hidrogeniônico (pH) é usado para descrever o grau de acidez ou basicidade de uma solução. Depende da matéria-prima e do processo de fabricação do carvão ativado, sendo obtido pela análise do extrato aquoso, após lavagem do carvão. Em conjunto com os espectros de infravermelho, poderá fornecer informações a respeito da natureza (ácida, básica ou neutra) dos grupamentos químicos ligados à superfície do carvão.

3.6.2.8. Espectroscopia no infravermelho

A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas, sendo que a faixa situada entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹ é a mais utilizada nas análises. Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas de absorção que ocorrem mais ou menos na mesmo frequência, independente da estrutura da molécula (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2010).

Por este princípio, torna-se possível verificar a existência de grupos funcionais no carvão ativado, o que lhes confere um caráter anfótero para a sua superfície, possibilitando a adsorção das mais variadas moléculas orgânicas (CHINBOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006).

3.7. Teoria da Adsorção

A adsorção de moléculas pode ser representada através da seguinte equação:



Onde: A é o adsorvato, B, o adsorvente e AB é o composto adsorvido.

As espécies dissolvidas podem ser concentradas na superfície do adsorvente por adsorção química (quimissorção) ou por adsorção física. Na quimissorção, o adsorvato reage com a superfície do adsorvente. A atração que surge entre eles

quando se aproximam, possibilita a formação de uma ligação covalente ou eletrostática entre os átomos, de curto comprimento mas altamente energética. As ligações do adsorvato com a superfície do adsorvente, por quimissorção, geralmente não podem acumular mais do que uma molécula por camada, por causa da especificidade da ligação. A ligação também pode ser específica para determinados sítios ativos ou grupos funcionais da superfície do adsorvente (MWH, 2005).

A adsorção física ocorre somente se as forças de atração adsorvato-adsorvente não são do tipo covalentes ou eletrostáticas. Os adsorvatos são mantidos na superfície do adsorvente através ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e as forças de Van der Waals (dispersão de London). Em alguns casos, a diferença entre a adsorção física e a química não é tão evidente; porém a adsorção física é menos específica para compostos adsorvíveis em sítios superficiais, tem forças menos intensas e menores energias de ligação, opera em longas distâncias (múltiplas camadas) e é reversível, quando comparada com a adsorção química (SNOEYINK e SUMMERS, 1999; MWH, 2005). Segundo MWH (2005), a adsorção física, é o tipo mais comum pelo qual as substâncias orgânicas são removidas em processos de tratamento de água.

Se a reação é reversível, como para a maioria dos compostos adsorvidos em carvão ativado, as moléculas continuam se acumulando na superfície do adsorvente até que a velocidade da reação direta (adsorção) se iguale com a velocidade da reação inversa (dessorção). Quando essa condição é alcançada, o equilíbrio entre as fases foi alcançado (SNOEYINK e SUMMERS, 1999).

3.8. Cinética de adsorção

Em relação ao mecanismo de transporte, a remoção de compostos orgânicos por adsorção física nos poros do adsorvente envolve as seguintes etapas descritas a seguir (SNOEYINK e SUMMERS, 1999; CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006).

a. Transporte do adsorvato do interior da solução para a camada estacionária da água (difusão externa): os adsorvatos devem ser transportados do interior da solução para a camada limite hidrodinâmica da água (camada estacionária) que se forma em torno das partículas do adsorvente. O transporte ocorre através de difusão

se o adsorvente está em suspensão em água de repouso, como em um sedimentador, ou através de uma mistura turbulenta, como durante um fluxo através de um leito fixo de GAC ou quando PAC é adicionado à solução em uma unidade de mistura rápida (coagulador) ou um floculador.

b. Transporte do adsorvato através da camada estacionária de água: quando a solução passa pelas partículas do adsorvente, os adsorvatos podem ser transportados por difusão molecular através de camada estacionária da água. A distância percorrida e assim, o tempo para essa etapa, é determinado pelo fluxo que passa pela partícula. Quanto mais alto o fluxo, menor a distância.

c. Transporte do adsorvato através do poros internos do carvão (difusão interna): após passar pela camada estacionária de água, os adsorvatos podem ser transportados através dos poros do adsorvente para os sítios de adsorção disponíveis. O transporte intrapartícula pode ocorrer por difusão molecular através da solução no interior dos poros (difusão nos poros), ou por difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão superficial), ocorrendo, em seguida, a adsorção.

d. Adsorção: após o transporte para o sítio disponível, a ligação é formada entre o adsorvato e o adsorvente. Na adsorção física, esta etapa é muito rápida e como resultado, uma das etapas de difusão anteriores irá controlar a taxa na qual as moléculas são removidas da solução. Se a adsorção for química, onde há alteração da natureza da molécula, a reação química pode ser mais lenta do que a difusão, e, assim, essa etapa de adsorção controla a taxa de remoção dos compostos.

3.9. Sistemas para avaliar a adsorção em carvão ativado

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele consegue adsorver. Para avaliar a adsorção em carvão ativado, seja em pó ou granular, utilizam-se as isotermas ou os leitos fixos.

No equilíbrio, a temperatura constante, a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (q_e) e a concentração da solução no equilíbrio (C_e) é chamada de isoterma de adsorção (SNOEYINK e SUMMERS, 1999; MWH, 2005). Determinam-se as isotermas de adsorção pela adição de uma quantidade conhecida de adsorvato em um volume fixo de solução, variando-se a dosagem de adsorvente.

Para evitar a perda de massa em situações onde o adsorvato é volátil, adsorve no recipiente ou é sensível à luz, frascos âmbar fechados são utilizados na obtenção de isotermas em fase aquosa. O sistema é deixado em agitação, à temperatura constante, por um período de seis a sete dias. Ao final deste período, a concentração do adsorvato na fase aquosa é quantificada e a capacidade de adsorção no equilíbrio é calculada para cada frasco. Existem equações que são utilizadas para descrever a capacidade de adsorção de adsorventes, tais como a de Lamgmuir e de Freundlich (MWH, 2005).

A adsorção em leito fixo é realizada com o emprego de colunas preenchidas com carvão ativado granular. Uma solução de alimentação (afluente), com vazão controlada por uma bomba dosadora peristáltica, escoa ao longo da coluna, sendo o soluto adsorvido pelo adsorvente. Consequentemente, a solução que sai da coluna conterá uma concentração menor do soluto se comparada com a solução afluente. Esta situação se manterá até a exaustão do leito. A adsorção em leito fixo pode ser realizada através de um único leito ou em vários, podendo estar, neste caso, em série ou em paralelo. Além disso, a solução de alimentação pode escoar através do leito em um fluxo descendente ou ascendente. A Figura 8 mostra exemplos de leitos em série e em paralelo e as diferentes direções de fluxo.



Figura 8 - Adsorção com múltiplos leitos e diferentes direções de fluxo: (a) leitos em série e fluxo descendente; (b) leitos em paralelo e fluxo descendente; (c) leitos em série e fluxo ascendente (fonte: AWWA, 2005 - modificado).

Segundo Snoeyink e Summers (1999), a configuração em série é a melhor quando se deseja uma concentração do efluente muito baixa em relação à do afluente.

3.10. Zona de transferência de massa e curva de ruptura em leitos fixos

Em uma coluna de adsorção, à medida que o tempo passa, o adsorvato satura lentamente o leito de CAG e uma região conhecida como zona de transferência de massa (ZTM) se desenvolve e se move através do leito (SNOEYINK *e* SUMMERS, 1999). Essa região é representada na Figura 9a. A região de carvão ativado situada acima de ZTM foi completamente saturada com o adsorvato. A região abaixo da ZTM não foi exposta ao adsorvato, então a concentração de adsorvato na solução efluente será igual a zero. No interior da ZTM, o grau de saturação do adsorvente varia de zero a 100% (MWH, 2005).

Eventualmente, o adsorvato em frente à zona de transferência de massa aparece no efluente e o tempo quando a concentração no efluente excede o objetivo do tratamento (máxima concentração do adsorvato aceitável) é chamado de ponto de ruptura (ou de breakthrough). O tempo no qual a concentração do efluente se iguala a do afluente é chamado de ponto de exaustão, pois o leito, totalmente saturado, não possui mais a capacidade de remover o adsorvato (MWH, 2005).

Em relação ao comprimento da ZTM, L_{ZTM} , fatores que provocam aumento da taxa de adsorção, tais como o menor tamanho das partículas de carvão ativado, maior temperatura e maior coeficiente de difusão do adsorvato, irão diminuir o seu comprimento. Em algumas circunstâncias L_{ZTM} será reduzida suficientemente de tal forma que poderá ser assumido como nulo, produzindo o comportamento ideal, como mostrado na Figura 9b. Se L_{ZTM} é desprezível, a análise do processo de adsorção será bem simplificada (SNOEYINK e SUMMERS, 1999).



Figura 9 - Adsorção em coluna: (a) com ZTM; (b) sem ZTM (fonte: SNOEYINK e SUMMERS, 1999 - modificado).

A curva de ruptura para um único composto adsorvível é mostrada na Figura 10. A forma da curva é afetada pelos mesmos fatores que afetam a duração da zona de transferência de massa (ZTM), e da mesma forma. Conforme falado anteriormente, fatores que provocam aumento da taxa de adsorção, irão aumentar a nitidez da curva, enquanto o aumento da taxa de fluxo fará com que a curva se "espalhe" através de um maior volume de água tratada. A curva de ruptura será vertical se $L_{ZTM} = 0$ (situação ideal), como mostrado na Figura 10 (SNOEYINK e SUMMERS, 1999).



Figura 10 - Curvas de ruptura para leito fixo (fonte: OLIVEIRA, 2009).

3.11. Fatores que afetam o equilíbrio de adsorção

Os principais fatores que afetam o equilíbrio de adsorção são: a área superficial, distribuição do volume dos poros, solubilidade do adsorvato em água, química superficial, qualidade da água e a presença de substâncias inorgânicas.

A área superficial e a distribuição do volume dos poros do carvão são fatores que afetam o processo de adsorção, pois de acordo com as dimensões do adsorvato, um maior volume de microporos corresponde, geralmente, a uma maior área superficial e uma maior capacidade adsortiva para pequenas moléculas. Enquanto que, um volume maior de mesoporos é diretamente correlacionada com a capacidade de adsorver moléculas maiores (SNOEYINK e SUMMERS, 1999; CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006).

A solubilidade de um adsorvato está relacionada com a tendência da adsorção de uma molécula, de acordo com a sua afinidade com a água ou com o adsorvente. A adsorção com GAC a partir da água, por exemplo, geralmente aumenta quando a solubilidade do adsorvato diminui em meio aquoso. À medida que a molécula tornase maior com a adição de grupos hidrofóbicos, tal como o metileno (–CH₂–), sua solubilidade em água diminui e sua capacidade de adsorção aumenta. Porém, nem sempre a diminuição da solubilidade aumenta a capacidade de adsorção. Existem casos em que a capacidade adsortiva do composto diminui juntamente com a sua solubilidade em água. Isto ocorre porque quando o tamanho da molécula aumenta, a taxa de difusão no interior da partícula de carvão ativado diminui, especialmente, quando o tamanho da molécula alcança o tamanho do diâmetro dos poros da partícula. Ou seja, o tamanho da molécula também influenciará em sua adsorção (SNOEYINK e SUMMERS, 1999).

Em relação à química superficial, os grupamentos químicos presentes na superfície do carvão e as propriedades do adsorvato podem afetar a adsorção (LE CLOIREE e FAUR, 2006). Segundo Snoeyink e Summers (1999), a oxidação da superfície do carvão ativado por soluções que contém cloro aumenta o número de grupos funcionais oxigenados na superfície e corresponde a diminuição da capacidade de adsorção de compostos aromáticos simples, tais como o fenol.

Outro fator que influencia no processo de adsorção é a qualidade da água. A capacidade de adsorção do carvão ativado é dependente do tipo de água e é fortemente reduzida na presença de matéria orgânica natural (MON). Sulaymon, Ali e Al-Naseri (2009) descrevem a MON como uma complexa mistura de compostos orgânicos, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos. A redução da adsorção do carvão ativado pela MON ocorre devido à competição com o adsorvato pelos sítios ativos do adsorvente ou pelo bloqueio dos poros (HEIJMAN e HOPMAN, 1999; WHO, 2008). A Figura 11 mostra uma representação da influência da matéria orgânica sobre a adsorção dos agrotóxicos.


Figura 11 - Representação esquemático do bloqueio do poros do carvão ativado causado pelas moléculas da matéria orgânica natural prejudicando a adsorção do pesticidas (fonte: HEIJMAN e HOPMAN, 1999).

Em relação à presença das substâncias inorgânicas, Snoeyink e Summers (1999) e Le Cloiree e Faur (2006) citam que composição inorgânica da água também pode causar um importante efeito no processo adsortivo. Substâncias inorgânicas como os sais de ferro, manganês e cálcio ou precipitados podem interferir na adsorção se estes competirem com os adsorvatos de interesse pelos sítios ativos do adsorvente. Realizar um pré-tratamento é necessário para a remoção dessas substâncias, ou eliminar a supersaturação, pode ser necessária, caso elas estejam presentes em grandes quantidades.

3.12. Considerações importantes sobre a adsorção do 2,4-D em carvão ativado

Analisando algumas propriedades do 2,4-D, tais como, a alta solubilidade em água (900 mg.L⁻¹ a 25°C) e o caráter polar devido aos grupos funcionais presentes em sua estrutura, verifica-se uma menor tendência de adsorção do 2,4-D pelo carvão ativado, visto que este é um adsorvente hidrofóbico (apolar). Além disso, conforme citado por Stackelberg *et al.* (2007), a alta solubilidade do 2,4-D associada com o baixo valor de log K_{OW} (igual a 0,83) fazem dele um composto hidrofílico.

Não obstante, considerando o pKa do 2,4-D igual a 2,87, sabe-se que quanto maior a diferença entre os valores do pKa e o pH da solução afluente à coluna de adsorção, grande parte das moléculas de 2,4-D encontrar-se-ão na forma dissociada, ou seja, mais polares, diminuindo ainda mais a possibilidade de adsorção em carvão ativado e aumentando, consequentemente, sua afinidade pela água.

Para se entender como ocorre a adsorção do 2,4-D em carvão ativado, é necessário também conhecer a estrutura cristalina do adsorvente, que no caso do carvão ativado é semelhante a do grafite. Segundo Lee (1999), a estrutura do grafite é constituída por camadas planas de átomos de carbono, com elétrons π deslocalizados por toda a camada, conforme apresentada na Figura 12.



Figura 12 – Estrutura do grafite (fonte: LQES-Unicamp).

A estrutura do carvão ativado difere da do grafite no espaço entre as camadas, sendo um pouco maior e variando de 0,34 a 0,35 nm, contra 0,335 nm, no caso do grafite. Além disso, a orientação das camadas também é diferente, com as do carvão ativado sendo menos ordenadas, conforme Figura 13.



Figura 13 – Estrutura do carvão ativado (fonte: MEDEIROS, 2009).

De acordo com Bansal e Goyal (2005), essa desordem nas camadas provoca uma variação no arranjo das nuvens eletrônicas do esqueleto carbônico, com a criação de elétrons desemparelhados e valências livres, influenciando nas propriedades de adsorção do carvão ativado, especialmente para compostos polares, como o 2,4-D. Assim, conforme as conclusões de Bansal e Goyal (2005), a adsorção do 2,4-D em carvão ativado pode ser possibilitada pelas interações dispersivas que ocorrem entre o anel aromático presente no agrotóxico e os elétrons π do adsorvente.

Outro fato que favorece a adsorção do 2,4-D é a predominância de microporos (diâmetros inferiores a 20 Å) na estrutura do carvão, visto que o 2,4-D possui largura molecular de 2,074 Å, possibilitando a acomodação dessa molécula nos microporos do carvão, conforme citam Matsui *et al.* (2002) e Chingombe, Saha e Wakeman (2006).

3.13. Testes Rápidos de Colunas em Pequena Escala (Rapid Small-Scale Column Tests, RSSCT)

No dimensionamento e determinação da performance de sistemas de CAG usando leito único, leitos em série ou em paralelo, além da estação piloto, podem ser utilizados os testes rápidos de colunas em pequena escala e modelos matemáticos (MWH, 2005).

A avaliação da performance do processo de CAG através de modelos matemáticos não é completamente precisa pois os impactos que a matéria orgânica presente na água possui na difusão intrapartícula e na capacidade de adsorção não são muito bem explicados (MWH, 2005). No entanto, o dimensionamento de pequenos leitos fixos que utilizam água bruta podem ser usados para prever a performance de um adsorvedor em larga escala ou em escala piloto se entre os parâmetros do processo de transporte (taxas de aplicação superficial e tempos de contato em vazios) houver perfeita similaridade. Esses testes são chamados de Testes Rápidos de Colunas em Pequena Escala (ou RSSCT, do inglês *Rapid Small-Scale Column Tests*).

Os sistemas RSSCT foram desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do prof. John Crittenden, na década de 80, para avaliar a remoção de compostos orgânicos através de colunas de CAG em escala laboratorial baseadas em parâmetros operacionais de escala piloto ou real (tamanho da partícula, taxas de aplicação superficial e tempos de contato em vazios, etc.) (ARAGON, 2005).

As principais vantagens desse processo para prever a performance do CAG são: (1) o sistema RSSCT pode ser conduzido em uma curta fração de tempo, quando comparado ao da coluna piloto; (2) não é necessário prever modelos matemáticos, assim como, isotermas demoradas ou estudos cinéticos; e (3) um pequeno volume de água é necessário para conduzir a RSSCT, facilitando o transporte dessa água para um laboratório (CRITTENDEN *et al.*, 1987). Além disso, garante-se o uso de uma amostra de água coletada no mesmo dia, evitando variações significativas em suas propriedades físico-químicas, desde que conservada nas condições adequadas (MATSUI, KNAPPE e TAKAGI, 2002).

Os sistemas RSSCT foram usados na análise da remoção de atrazina (KNAPPE, SNOEYINK e ROCHE, 1997), 2,4-D, bisfenol, 2-metilsoborneol e clorofórmio (CORWIN e SUMMERS, 2011), geosmina e 2-metilsoborneol (SMITH, 2011), MON (SULAYMON, ALI, e AL-NASERI, 2009; ANTONY *et al.*, 2011), além de arsênio (NGUYEN, *et al.*, 2011; ARAGON, 2005; BRADRUZZAMAN, 2005).

Para a determinação dos parâmetros a serem utilizados em sistemas RSSCT a partir dos dados de sistemas em escala real ou piloto podem ser utilizadas equações sugeridas por Crittenden *et al.* (1987), MWH (2005) e Smith (2011).

a. Cálculo do tempo de contato em vazios para a pequena escala:

$$\frac{TC_{PE}}{TC_{GE}} = \left[\frac{d_{PE}}{d_{GE}}\right]^{2-x}$$
(1)

Onde:

TC_{PE} = tempo de contato em vazios para o leito em pequena escala (em minutos);

 TC_{GE} = tempo de contato em vazios para o leito em grande escala (em minutos);

d_{PE} = diâmetro médio da partícula de CAG usada nas colunas em pequena escala (em mm);

d_{GE} = diâmetro médio da partícula de CAG usada nas colunas em grande escala (em mm);

 x = parâmetro adimensional - igual a 0 para difusividade constante (DC) e; igual a 1 para difusividade proporcional (DP).

Em relação à determinação do valor para o parâmetro adimensional x, duas considerações podem ser feitas: a primeira é o da difusividade constante (DC) que assume que o coeficiente de difusão do adsorvato é independente do tamanho da partícula do CAG. A outra consideração é a difusividade proporcional (*DP*) que assume que o coeficiente de difusão é linearmente dependente do tamanho da partícula de CAG (CRITTENDEN *et al.*, 1987; KNAPPE, SNOEYINK e ROCHE, 1997).

Segundo Snoeyink e Summers (1999), no sistema RSSCT comumente são utilizadas vazões que variam de 50 a 150 mL.min⁻¹ para projetos considerando a difusividade constante e de 5 a 20 mL.min⁻¹ para projetos onde a difusividade é considerada proporcional.

b. Cálculo da taxa de aplicação superficial para as colunas em pequena escala:

$$V_{PE} = V_{GE} \cdot \frac{d_{GE}}{d_{PE}} \cdot \frac{Re_{PE}}{Re_{GE}}$$
(2)

Onde:

 v_{PE} = taxa de aplicação superficial para as colunas em pequena escala (em m.h⁻¹);

v_{GE} = taxa de aplicação superficial para as colunas em grande escala (em m.h⁻¹);

Re_{PE} = número de Reynolds das colunas em pequena escala;

 Re_{GE} = número de Reynolds das colunas em larga escala.

No dimensionamento de projetos de sistemas RSSCT segundo a difusividade constante, considera-se que os valores do número de Reynolds para a pequena e grande escala são iguais (MWH, 2005). Já no dimensionamento segundo a difusividade proporcional, o valor do número de Reynolds para o sistema em larga escala pode ser determinado através da Equação 3.

$$Re_{GE} = \frac{\rho v d}{\mu} \tag{3}$$

Onde:

 Re_{GE} = número de Reynolds das colunas em larga escala;

 ρ = densidade do fluido (em kg.m⁻³);

v = velocidade intersticial (em $m.s^{-1}$);

d = diâmetro médio da partícula de CAG (em m);

 μ = viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s ou kgm⁻¹.s⁻¹)

A velocidade intersticial, por sua vez, pode ser calculada através da Equação 4.

$$v = \frac{V_{GE}}{\varepsilon} \tag{4}$$

Onde:

 v_{GE} = taxa de aplicação superficial para as colunas em grande escala (em m.h⁻¹);

 ϵ = porosidade do leito (adimensional)

Sendo a porosidade do leito calculada conforme Equação 5 (BRINQUES, 2005; VAZZOLER, 2005):

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \tag{5}$$

Onde:

$$\varepsilon$$
 = porosidade do leito (adimensional)

$$\rho_a$$
 = densidade aparente (g.mL⁻¹)

 ρ_r = densidade real (g.mL⁻¹)

Em relação ao valor do número de Reynolds para a pequena escala, Crittenden *et al.* (1987) sugerem a escolha de um valor mínimo, que denominaram de "número de Reynolds mínimo" (Re_{min}). Os autores sugerem, também, a adoção de um valor próximo de 1, porém, não há informações nas literaturas consultadas acerca dos critérios necessários para se estabelecer o valor do Re_{min}.

c. Cálculo da altura do leito para pequena escala:

$$L_{PE} = V_{PE} \cdot TC_{PE}$$
(6)

Onde:

 L_{PE} = altura do leito (em cm);

 v_{GE} = taxa de aplicação superficial para as colunas em grande escala (em m.h⁻¹);

TC_{PE} = tempo de contato em vazios para o leito em pequena escala (em minutos);

d. Cálculo da vazão do sistema:

$$Q_{PE} = V_{PE} \cdot A_{PE} \tag{7}$$

 $Q_{PE} = vazão (em mL.min^{-1});$

 A_{PE} = área da seção circular da coluna (em cm²).

É importante destacar que a substituição de estudos piloto por um sistema RSSCT reduz significativamente o tempo e o custo do projeto em larga escala. No entanto, os resultados do sistema RSSCT são bem específicos e válidos somente para a água nas condições em que foi testada (MWH, 2005).

4. METODOLOGIA

4.1. Etapas do trabalho

Nos ensaios de adsorção deste trabalho, além de amostras de água destilada e deionizada, foram utilizadas, também, amostras de água filtrada proveniente de estação de tratamento de água (ETA). Essa água foi coletada assim que passava pelos filtros de areia da Estação de Tratamento de Água da Companhia de Saneamento Espírito Santense (CESAN). A ETA escolhida foi a de Carapina (Serra) que faz o tratamento de água proveniente do rio Santa Maria da Vitória através da filtração direta descendente. Este rio foi escolhido pela sua grande importância para Estado, abastecendo a Zona Norte de Vitória, o município de Serra e o distrito de Praia Grande, no município de Fundão. Além disso, amostras de água desse manancial já foram utilizadas em estudos anteriores (PROSAB, 2009; LOUREIRO, 2012).



Figura 14 - Área da ETA onde se localizam os filtros para coleta das amostras de água filtrada (ETA de Carapina - Serra).

O trabalho foi dividido nas seguintes etapas, descritas abaixo:

- Etapa 1 Determinação e validação da metodologia multirresíduo de detecção e quantificação dos herbicidas 2,4-D, 2,4,5-T e atrazina e do metabólito 2,4-DCP em amostras de água destilada/deionizada (ADD) e filtrada proveniente de ETA (AFE).
- Etapa 2 Caracterização do carvão ativado granular em relação aos seguintes parâmetros: área superficial específica, distribuição do volume de poros, número de iodo, densidade aparente, pH, teor de cinzas, teor de umidade, teor de materiais voláteis e espectroscopia no infravermelho.
- Etapa 3 Construção das colunas de adsorção.
- Etapa 4 Realização dos ensaios de adsorção em leito fixo com amostras de água destilada e deionizada (ADD) fortificadas somente com 2,4-D.
- Etapa 5 Realização dos ensaios de adsorção em leito fixo com amostras de água filtrada proveniente de ETA (AFE) fortificadas somente com 2,4-D.
- Etapa 6 Realização dos ensaios de adsorção em leito fixo com amostras de água destilada/deionizada (ADD) e de água filtrada proveniente de ETA (AFE) fortificadas com 2,4-D associado ao 2,4,5-T ou à atrazina.
- Etapa 7 Realização de extração em fase sólida após cada uma das etapas
 4, 5 e 6, para concentração das amostras.
- Etapa 8 Determinação e quantificação dos analitos através de CLAE.

A Figura 15 representa o fluxograma geral das etapas do trabalho experimental desenvolvidas neste trabalho.



Figura 15 - Fluxograma geral das etapas do trabalho experimental desenvolvidas na pesquisa.

Na Figura 16, encontra-se detalhada a 6ª etapa do projeto.



Figura 16 - Fluxograma detalhado da 6ª etapa.

4.2. Determinação da metodologia de detecção e quantificação dos herbicidas 2,4-D, 2,4,5-T, atrazina e do metabólito 2,4-DCP

Neste estudo, a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada para quantificar os agrotóxicos através da concentração residual nos dois tipos de amostras de águas utilizadas após a passagem pelos leitos de carvão ativado.

O método adotado para a determinação dos analitos estudados em águas foi baseado na metodologia proposta por CARDOSO (2009) com algumas alterações. Nesta referência, trabalhou-se no desenvolvimento de metodologia para a detecção e quantificação de 2,4-D e 2,4-DCP, utilizando as seguintes condições cromatográficas: fase estacionária C-18 (octadecilsílica), fase móvel (FM) composta por acetonitrila e água, na proporção de 70:30 (v/v), acidificada com H₃PO₄ a pH

igual a 3,85; vazão da fase móvel igual a 0,6 mL.min⁻¹, volume de injeção da amostra igual a 10 μL e temperatura do forno entre 30-40°C.

4.2.1. Preparo dos padrões

Os padrões analíticos dos agrotóxicos e do metabólito utilizados foram da marca Sigma – Aldrich, com 99 % de pureza. As soluções de estoque foram preparadas individualmente através da dissolução de 10 mg do analito em 100 mL de acetonitrila (JT Backer grau HPLC), previamente filtrada em membrana filtrante para solventes orgânicos (47 mm, 0,22 µm, Sartorius), resultando em uma solução de concentração 0,1 g.L⁻¹. As soluções de estoque foram mantidas em frascos âmbar à 4°C, para evitar a degradação dos compostos.

A partir das soluções de estoque dos analitos, foram preparadas as soluções de trabalho (mistura dos três agrotóxicos e do metabólito) na faixa de concentrações de 0,030 a 10 mg.L⁻¹ em água ultrapura, produzida com o sistema Milli-Q (Millipore). Essa água foi previamente filtrada em membrana filtrante de acetato de celulose (47 mm, 0,45 µm, Sartorius).

4.2.2. Obtenção dos espectros de absorção no ultravioleta (UV) individuais dos pesticidas

Para seleção do comprimento de onda de cada analito foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS da marca Varian modelo Cary 50, do Laboratório de Química do IFES Campus Aracruz. Foram analisadas soluções individuais dos compostos com concentração de 10 mg.L⁻¹, na faixa de 190 a 300 nm.

4.2.3. Condições cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Cromatografia do Laboratório de Saneamento Ambiental (LABCROM-LABSAN) da UFES, em cromatógrafo líquido da marca Shimadzu CBM-20A, com desgaseificador DGU-

20AS, bombas LC-20AT, injetor automático SIL-20AHT, forno CTO-20A e detector de arranjo de diodos (DAD) SPD-M20A (Figura 17).



Figura 17 - Cromatógrafo líquido utilizado nas análises (LABCROM-LABSAN-UFES).

A análise dos agrotóxicos em estudo foi realizada por cromatografia em fase reversa utilizando coluna C-18 (Lichrospher 100 RP-18, 5µm, 250 x 4 mm), acoplada à uma pré-coluna (Lichrospher 100 RP-18, 5µm, 4 x 4 mm), em condições isocráticas usando uma mistura (42:58, v/v) de acetonitrila e solução aquosa de H_3PO_4 0,01% (pH = 3,2) como fase móvel. A vazão da fase móvel era de 0,8 mL.min⁻¹; a temperatura do forno da coluna foi fixada em 30°C e o volume de injeção da amostra foi de 20 µL. A análise foi realizada em detector de arranjo por diodos (DAD) com o espectro de absorção em uma faixa de 190 a 300 nm.

4.3. Validação do método de determinação dos agrotóxicos em águas tratadas através da adsorção em leitos fixos de CAG

Os parâmetros investigados na validação do método de determinação de agrotóxicos e do metabólito em amostras de água destilada/deionizada e filtrada proveniente de ETA foram: linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), faixa linear, precisão (repetitividade) e recuperação.

4.3.1. Linearidade e curva de calibração analítica

Realizou-se o ensaio de linearidade com a construção da curva de calibração analítica com soluções das misturas dos padrões analíticos dos agrotóxicos em dez concentrações (exceto para o 2,4,5-T cuja curva foi construída com nove concentrações), conforme apresentado na Tabela 8, a partir de diluições das soluções de estoque (0,1 g.L⁻¹ de agrotóxicos).

Pontos	Concentração (µg.L ⁻¹)					
	2,4-D	2,4,5-T	2,4,-DCP	Atrazina		
1	30	-	30	30		
2	52	52	52	52		
3	80	80	80	80		
4	100	100	100	100		
5	300	300	300	300		
6	500	500	500	500		
7	1000	1000	1000	1000		
8	3000	3000	3000	3000		
9	5000	5000	5000	5000		
10	10000	10000	10000	10000		

Tabela 8 - Pontos da curva de calibração.

A linearidade foi determinada pela análise da regressão linear da área do pico versus a concentração dos analitos, sendo calculados os seguintes parâmetros: o

coeficiente de correlação (r) e o de determinação (r^2), intersecção com o eixo das ordenadas e coeficiente angular (α).

4.3.2. Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e Faixa Linear

Os limites de detecção e de quantificação foram determinados, respectivamente, pelas Equações 8 e 9 (BRASIL, 2003) a partir dos resultados obtidos na linearidade.

$$LD = \frac{DP_{\alpha} \times 3}{IC}$$
(8)

$$LQ = \frac{DP_{\alpha} \ge 10}{IC} \tag{9}$$

Em que:

DP_α = estimativa do desvio padrão do coeficiente linear de, no mínimo, três curvas de calibração construídas contendo concentrações do analito próximas ao suposto limite de quantificação.

IC = inclinação da curva de calibração.

A faixa linear do método foi determinada segundo as orientações do INMETRO que orienta que seja do limite de quantificação até a concentração máxima da linearidade (INMETRO, 2010).

4.3.3. Precisão (repetitividade)

Para a determinação da repetitividade do método foram analisadas 5 repetições (para cada concentração) das seguintes concentrações de mistura dos analitos: 80, 200, 3000 e 8000 μg.L⁻¹. De posse desses dados, calculou-se o coeficiente de variação (CV), conforme Equação 10.

$$CV(\%) = \frac{\text{desvio padrão}}{\text{concentração média determinada}} \times 100$$
(10)

4.3.4. Recuperação

Para avaliação da recuperação, as amostras de água destilada e deionizada (ADD) e filtrada proveniente de ETA (AFE) foram fortificadas com 6 diferentes concentrações de cada analito: 1,0; 2,0; 10; 30; 50 e 80 µg.L⁻¹. Também foi realizada a avaliação do branco (matriz sem adição de agrotóxicos), nos dois tipos de amostras de águas utilizadas, com o objetivo de verificar a presença de possíveis interferentes na análise. O ensaio foi realizado em triplicata e submetido à EFS (em cartuchos C-8 da marca Agilent, 500 mg, 6 mL), seguido de análise em sistema CLAE-DAD. A recuperação foi determinada pela Equação 11:

Fator de Recuperação (%) =
$$\frac{C_1 - C_2}{C_3}$$
 (11)

Onde:

C₁ = concentração determinada na amostra fortificada.

C₂ = concentração determinada na amostra não fortificada.

 C_3 = concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

Em geral, o fator de recuperação é a média das várias recuperações obtidas em diferentes concentrações.

4.4. Caracterização do carvão ativado granular

O carvão ativado granular utilizado neste trabalho, cedido pela empresa Bahiacarbon, foi fabricado a partir da casca de coco. Este tipo de carvão foi escolhido por ser o mesmo utilizado em outros estudos realizados por Vazzoler (2005) e Loureiro (2012) no Laboratório Águas de Abastecimento – LABSAN-UFES. Conforme sugerido por Crittenden, Berrigan e Hand (1986), o carvão possui granulometria situada na faixa de 60 a 80 mesh (entre 0,177 e 0,250 mm). No Anexo A encontra-se o laudo técnico fornecido pelo fabricante para o carvão ativado granular utilizado neste trabalho.

Apesar do fornecimento de alguns dados de caracterização pelo fabricante, optou-se por repetir algumas análises e adicionar outras caracterizações necessárias para o

carvão. Na Tabela 9 constam as caracterizações realizadas e o método utilizado em cada uma delas.

Parâmetros	Método
Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	BET-N ₂ 77 K
Distribuição de porosidade	QSDFT
Densidade aparente (g.cm ⁻³)	ABNT MB 3413
Teor de umidade (%)	ASTM D 2867/04
Teor de cinzas (%)	ASTM D 2866/99
Teor de materiais voláteis (%)	ASTM D 5832/03
Número de iodo (mg.g⁻¹)	ABNT MB-3410
рН	ASTM D 6851/02
Espectroscopia no Infravermelho	-

Tabela 9 - Parâmetros e suas respectivas metodologias utilizadas na caracterização do carvão ativado granular.

As análises de área superficial e distribuição de porosidade foram realizadas no Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) do Departamento de Física da UFES. Essas análises foram feitas no equipamento Quantachrome Autosorb Automed Gas Sorption da Quantachrome Instruments.

A análise através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) foi realizada em espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo 1725X, do Departamento de Química da UFES. As amostras de carvão ativado foram preparadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr), sob pressão de oito toneladas, em prensa da marca Caver Laboratory Press, modelo C. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 500 cm⁻¹. As demais análises de caracterização foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental da UFES (LABSAN-UFES).

4.5. Caracterização das amostras das águas de estudo

Os parâmetros de caracterização físico-químicos adotados para as amostras de águas utilizadas neste trabalho estão descritos na Tabela 10.

Parâmetro	Método	Equipamento	Referência	
рН	Potenciométrico (4500 B)	Potenciômetro DENVER Instrument UB-10 HECIS	APHA, 1998	
Turbidez	Nefelométrico (2130 B)	Turbidímetro HACH Company 2100 P	APHA, 1998	
Temperatura	Termômetro de mercúrio (2550 B)	Potenciômetro MS Tecnopon mCA	APHA, 1998	
Condutividade elétrica	Condutivimétrico (2510 B)	Condutivímetro MS Tecnopon mCA	APHA, 1998	
Absorbância 254 nm	Espectrofotométrico (5910 B)	Espectrofotômetro Marte	APHA, 1998	
Cor	Espectrofotométrico (2120 C)	Espectrofotômetro Marte	APHA, 1998	
Alcalinidade	Titulométrico (2320 B)	Potenciômetro DENVER Instrument UB-10 HECIS	APHA, 1998	

Tabela 10 - Parâmetros físico-químicos analisados e suas respectivas metodologias.

4.6. Adsorção em coluna de carvão ativado granular

Os parâmetros de dimensionamento das colunas RSSCT foram calculados a partir de dados de sistemas adsortivos em escala real através das equações sugeridas por Crittenden *et al.* (1987), MWH (2005) e Smith (2011), as quais encontram-se na revisão deste trabalho. Os resultados encontram-se na Tabela 11.

Parâmetros do projeto	Unidade	Escala Piloto	RSSCT 1 (DP)	Escala Piloto	RSSCT 2 (DP)
Granulometria	mesh	8 x 30	60 x 80	8 x 30	60 x 80
do carvão	mm	0,59 - 2,38	0,177 - 0,250	0,59 - 2,38	0,177 - 0,250
Diâmetro médio da partícula	mm	1,485	0,214	1,485	0,214
Densidade aparente	g.mL ⁻¹	0,59	0,63	0,59	0,63
Tempo de contato em vazios	min	5	0,72	5	0,72
Taxa de	m.h⁻¹	5	5	10	10
aplicação superficial	m ³ .m ⁻² .dia ⁻¹	120	120	240	240
Vazão	mL.min ⁻¹	-	6,5	-	13,1
Número de Reynolds (Re)	-	3,61	0,55	7,21	1,04
Diâmetro da coluna	cm	-	1	-	1
Comprimento do leito	cm	-	6,0	-	12,0
Volume do leito	cm ³	-	4,71	-	9,40
Porosidade do leito	-	0,57	0,54	0,57	0,54

Tabela 11 – Parâmetros de dimensionamento das colunas RSSCT de acordo com os dados de colunas em grande escala.

Obs.: RSSCT 1: taxa de aplicação superficial de 5 m.h⁻¹; RSSCT 2: taxa de aplicação superficial de 10 m.h⁻¹; DP = difusividade proporcional.

Na determinação dos parâmetros do sistema RSSCT foi considerada a difusividade proporcional, visto que as vazões utilizadas encontravam-se na faixa de 5 a 20 mL.min⁻¹, conforme orientações de Snoeyink e Summers (1999).

Em relação as taxas de aplicação superficial, foram adotados os valores de 120 m³/m².dia e 240 m³/m².dia para o leito em escala real, pois segundo MWH (2005), em processos de adsorção em leitos fixos de CAG a taxa de aplicação superficial

varia de 120 a 360 m³/m².dia. Por causa da falta de informações nas literaturas consultadas acerca dos critérios necessários para se estabelecer o valor do número de Reynolds mínimo (Re_{min}), foram adotados os mesmos valores da taxa de aplicação superficial para os leitos de adsorção do sistema RSSCT, ou seja, 120 m³/m².dia e 240 m³/m².dia.

O tempo de contato em vazios adotado para o leito de CAG em escala real foi de 5 minutos, baseado nas orientações de MWH (2005), que sugere que o tempo de contato em vazios em sistemas adsortivos varia de 5 a 30 minutos.

Na Tabela 12 encontram-se descritos os ensaios de adsorção realizados neste trabalho. Durante os ensaios, a temperatura do laboratório foi mantida entre (21 ± 1)° C.

Ensaio nº.	Composto(s) analisado(s)	Tipo de água	Taxa de aplicação superficial (m ³ /m ² .dia)	Taxa de aplicação superficial (m.h ⁻¹)	Vazão calculada (mL.min ⁻¹)
1		ADD	120	5	6,5
2	24 D	ADD	240	10	13,1
3	2,4-0	AFE	120	5	6,5
4		AFE	240	10	13,1
5	2,4-D e	ADD	120	5	6,5
6	atrazina	AFE	120	5	6,5
7	2,4-D e	ADD	120	5	6,5
8	2,4,5-T	AFE	120	5	6,5

Tabela 12 – Ensaios realizados de acordo com o tipo de água e parâmetros (taxa de aplicação superficial e vazão) obtidos a partir de cálculos.

ADD: água destilada e deionizada

AFE: água filtrada proveniente de ETA

Além disso, para facilitar a identificação, os ensaios realizados foram identificados através dos seguintes códigos, conforme a Tabela 13.

Ensaio	Código		
01	ADD-2,4-D-5		
02	ADD-2,4-D-10		
03	AFE-2,4-D-5		
04	AFE-2,4-D-10		
05	ADD-2,4-D/atzn-5		
06	AFE-2,4-D/atzn-5		
07	ADD-2,4-D/2,4,5-T-5		
08	AFE-2,4-D/2,4,5-T-5		

Tabela 13 - Código para identificação dos ensaios de adsorção.

Onde: ADD = água destilada e deionizada; AFE = água filtrada proveniente de ETA; 5 e 10 referemse as taxas de aplicação superficial calculadas; atzn = atrazina.

Os ensaios de adsorção realizados neste trabalho visaram avaliar a remoção de 2,4-D (associado ou não aos agrotóxicos 2,4,5-T e atrazina) em águas com diferentes características, de modo que a sua concentração nas amostras efluentes fosse inferior ao estabelecido pela portaria MS nº 2914 (BRASIL, 2011). Dessa forma, o ponto de ruptura foi definido como o ponto no qual seria alcançada a concentração de 30 µg.L⁻¹ para o 2,4-D.

4.6.1. Instalação experimental

Os ensaios de adsorção em fluxo contínuo através de descarga livre foram realizados na instalação experimental esquematizada na Figura 18. Na Figura 19 são apresentadas fotos da instalação experimental.



Figura 18 – Esquema da instalação experimental para os ensaios de adsorção dos pesticidas.



Figura 19 - Instalação experimental para os ensaios de adsorção dos pesticidas.

Na instalação utilizou-se duas colunas de adsorção em série (capacidade de 50 mL) com 1,0 cm de diâmetro interno. Para estocar a solução de alimentação das colunas utilizaram-se barrilhetes em PVC com capacidade de 10 L. Para conexão do sistema, foram utilizados tubos descartáveis de teflon e silicone. As vazões utilizadas para alimentação das colunas com as soluções das amostras de água fortificadas foram controladas através de uma bomba dosadora peristáltica (modelos BPM 301 e 302, Allifer). Estas vazões foram monitoradas constantemente para evitar alterações bruscas, o que comprometeria a reprodutibilidade dos experimentos.

4.6.2. Preparo do carvão ativado granular

A primeira etapa para construção das colunas é o preparo do carvão. Para isso, seguiu-se as recomendações das normas ASTM D 6586-03 e ASTM D 3922-89. Inicialmente. uma determinada amostra de carvão ativado granular (aproximadamente 50 g) foi cuidadosamente lavada em água ultrapura e em seguida, peneirada em peneira com malha de 80 mesh. Após essa etapa, o pH da água de lavagem era medido. O processo de lavagem do carvão era repetido até que o pH da água de lavagem ficasse constante. Em seguida, a amostra foi seca em estufa a 150°C por 4 horas. Depois da secagem, foi colocada em um dessecador e após resfriamento, adequadamente estocada em frasco âmbar.

Antes do preenchimento das colunas com o carvão, procedeu-se conforme descrito a seguir: adicionou-se à amostra previamente lavada e pesada de carvão, 40 mL de água ultrapura, agitando-a em seguida. O sistema foi levado à ebulição vigorosa por 10 minutos, para retirada de ar dos poros do carvão; em seguida, foi deixado em repouso até alcançar a temperatura ambiente. Após este procedimento, o carvão foi introduzido no interior das colunas. Como o carvão utilizado era virgem, para cada ensaio de adsorção, este procedimento era sempre realizado previamente.

4.6.3. Montagem das colunas de adsorção

Inicialmente, introduziu-se um pequeno tubo de teflon no interior da coluna. Em seguida, em cima do tudo colocou-se uma peneira para dar sustentação ao leito de

carvão e sobre ela, uma fina camada de lã de vidro para evitar a passagem do adsorvente. A seguir, colocou-se o carvão ativado granular, previamente lavado, conforme anteriormente explicado. O carvão molhado foi colocado cuidadosamente dentro das colunas, mantendo-se sempre, durante a transferência, uma camada de água acima do adsorvente. Por fim, colocou-se novamente uma fina camada de lã de vidro e algumas pérolas de vidro, para evitar a flutuação de partículas adsorventes do leito e permitir uma distribuição uniforme do afluente, conforme Figura 20.



Figura 20 - Coluna de adsorção de carvão ativado granular.

Após a construção das colunas, estas eram alimentadas com água ultrapura em um fluxo ascendente de aproximadamente 2,0 mL.min⁻¹ para que as partículas do carvão se acomodassem e para retirada de ar. A seguir, a instalação experimental era montada e deixava-se passar água ultrapura, em fluxo descendente, na vazão desejada, até a estabilização do sistema. Após a estabilização, as colunas foram alimentadas com as soluções fortificadas.

4.6.4. Preparo das soluções de alimentação

Todas as soluções de alimentação utilizadas nestes ensaios de adsorção foram filtradas em membrana de fibra de vidro, com 0,45 μ m de porosidade, para a retirada de possíveis sólidos suspensos, conforme orientação da norma ASTM D 6586-03. O pH dessas soluções foi ajustado para 6,5, conforme estudos de adsorção do 2,4-D em estações piloto desenvolvido por PROSAB 5 (PROSAB, 2009). Esse ajuste foi realizado com soluções aquosas de NaOH (0,1 mol.L⁻¹) e de H₃PO₄ (5% v/v).

A concentração das soluções de 2,4-D nos ensaios realizados com amostras de água fortificadas apenas com este agrotóxico (Ensaios de 1 a 4) foi determinada após o cálculo realizado para se ter uma previsão do tempo necessário para que a concentração de ruptura (30 µg.L⁻¹) fosse alcançada nas duas colunas. Nesses cálculos, baseados nas orientações de MHW (2005), eram necessários dados dos parâmetros da isoterma de Freundlich para o 2,4-D. Esses parâmetros eram o K (relacionado com a capacidade do adsorvente pelo adsorvato) e 1/n (é uma função da força da ligação).

Como este trabalho não desenvolveu estudos com isotermas, os parâmetros de Freundlich para o 2,4-D utilizados nos cálculos foram os obtidos por Loureiro (2012) em carvão ativado granular de granulometria 8x30 mesh, fornecido pelo mesmo fabricante do carvão utilizado nos ensaios de adsorção em coluna deste trabalho. Os valores dos parâmetros da isoterma de Freundlich obtidos por Loureiro (2012) foram: $K = 29,17 \text{ (mg/g).(L/mg)}^{1/n}$ e 1/n = 0,2710. Os cálculos realizados encontram-se no Apêndice A.

Neste trabalho, nos ensaios de adsorção com soluções de alimentação fortificadas apenas com 2,4-D, adotou-se a concentração de 8 mg.L⁻¹ para este herbicida. Apesar dessa concentração ser muito superior a concentração de 2,4-D encontrada em mananciais, que é de no máximo 30 µg.L⁻¹ (WHO, 2011), o valor de 8 mg.L⁻¹ foi escolhido para os ensaios, pois neste caso, o processo adsortivo necessitaria de apenas 4 dias para alcançar a exaustão plena dos dois leitos, conforme cálculos apresentados no Apêndice A. Porém, a previsão era finalizar o ensaio em um tempo menor, assim que a concentração do efluente na segunda coluna alcançasse a concentração correspondente ao ponto de ruptura (30 µg.L⁻¹), segundo orientações de Snoeyink e Summers (1999).

Caso fosse utilizada uma concentração menor, como por exemplo de 30 µg.L⁻¹, o tempo necessário para exaustão plena dos leitos seria de 236 dias, com os parâmetros operacionais adotados, o que causaria problemas para manter o sistema em funcionamento contínuo e estável durante tantos dias. Concentrações mais altas foram utilizadas por Salman, Njoku e Hameed (2011) que estudaram a adsorção de 2,4-D em leitos de carvão ativado utilizando concentrações que variavam de 50 a 150 mg.L⁻¹.

Em relação aos ensaios realizados com amostras de água fortificadas com a mistura de 2,4-D e atrazina, a concentração de 4 mg.L⁻¹ para cada agrotóxico foi escolhida pois a soma das concentrações dos agrotóxicos seria igual a 8 mg.L⁻¹ e assim, evitou-se que o ponto de ruptura fosse alcançado precocemente. A mistura 2,4-D e atrazina foi utilizada pois esses agrotóxicos são muito utilizados no estado do Espírito Santo (IDAF, 2012).

Em relação aos ensaios realizados com amostras de água fortificadas com a mistura de 2,4-D e 2,4,5-T, a concentração de 4 mg.L⁻¹ para cada agrotóxico foi escolhida pelo mesmo motivo citado anteriormente. A mistura 2,4-D e 2,4,5-T foi utilizada pois a Portaria MS nº. 2914 estabelece que a soma das concentrações de 2,4-D e 2,4,5-T em água potável deve ser no máximo 30 μ g.L⁻¹.

4.6.4.1. Preparo das soluções fortificadas com 2,4-D

Para os ensaios de adsorção utilizou-se amostras de água destilada/deionizada e de água filtrada proveniente de ETA. Nos ensaios somente com 2,4-D, soluções fortificadas de concentração 8 mg.L⁻¹ foram preparadas em balões volumétricos de 2 L aos quais se adicionava 160 mL de uma solução aquosa de 2,4-D com concentração 0,1 g.L⁻¹ (solução de estoque previamente preparada). Após ajuste do pH para 6,5, a solução foi transferida para o barrilhete de alimentação à coluna, mostrado na Figura 21.



Figura 21 - Barrilhete de alimentação à coluna.

4.6.4.2. Preparo das soluções fortificadas com 2,4-D e atrazina

Para os ensaios envolvendo 2,4-D associado a atrazina, foram preparadas soluções contendo misturas desses agrotóxicos nas concentrações individuais de 4 mg.L⁻¹. Estas soluções foram preparadas em balões volumétricos de 2 L aos quais se adicionava 80 mL de solução aquosa de 2,4-D de concentração 0,1 g.L⁻¹ e 8 mg de atrazina. Após ajuste do pH para 6,5, a solução foi transferida para o barrilhete de alimentação à coluna.

4.6.4.3. Preparo das soluções fortificadas com 2,4-D e 2,4,5-T

Para os ensaios envolvendo 2,4-D associado a 2,4,5-T, foram preparadas soluções contendo misturas de agrotóxicos nas concentrações individuais de 4 mg.L⁻¹. Estas soluções foram preparadas em balões volumétricos de 2 L aos quais se adicionava 80 mL de solução aquosa de cada um dos agrotóxicos com concentração 0,1 g.L⁻¹ (soluções de estoque previamente preparadas). Após ajuste do pH para 6,5, a solução foi transferida para o barrilhete de alimentação à coluna.

4.7. Amostragem

Conforme a Figura 22, as amostras foram coletadas em três pontos: entrada da primeira coluna (Ponto 1), saída da primeira coluna (Ponto 2) e saída da segunda coluna (Ponto 3). As primeiras coletas eram realizadas entre 60 e 90 minutos após o início dos ensaios e as demais, a cada duas horas (intervalo de tempo considerado a partir do final da coleta na entrada da primeira coluna) em frascos âmbar de 100 mL previamente identificados e colocadas na geladeira, até o processo de EFS e uma posterior análise no CLAE.



Figura 22 – Identificação dos pontos de coleta no sistema de adsorção em leito fixo.

Para todas as amostras, além das análises cromatográficas, também foram avaliados os seguintes parâmetros: pH, condutividade e absorbância no comprimento de onda de 254 nm.

4.8. Extração em fase sólida e análise cromatográfica

Antes da análise cromatográfica, foi necessário realizar a extração em fase sólida das amostras aquosas, pois, dessa forma, baixas concentrações dos analitos nos efluentes das colunas seriam detectadas, o que era importante para a construção da curva de ruptura.

O procedimento de EFS das amostras foi realizado segundo metodologia proposta por FARIA (2004) e D'ARCHIVIO (2007), com modificações. Todas as amostras (volume de 100 mL) foram acidificadas com 10 µL de H₃PO₄ (ficando com pH próximo de 3,2) e submetidas ao processo de EFS (em cartuchos C-8 da marca Agilent, 500 mg, 6 mL) em um sistema de extração à vácuo (Supelco [™]DL Visipred), apresentado na Figura 23. Os cartuchos foram ativados pela passagem de 10 mL de acetonitrila. Em seguida, equilibrou-se o cartucho com a passagem de 10 mL de água ultrapura. Forçou-se a percolação da amostra através do cartucho, com o auxílio de uma bomba de vácuo, na vazão de 2 a 4 mL.min⁻¹. Após o fim da passagem da amostra pelo cartucho, este foi lavado com 5 mL de água ultrapura. O eluato foi descartado e secou-se o leito sorvente pela passagem de ar, durante 10 minutos. A seguir, eluiu-se o analito com 5 mL de acetonitrila em pequenas alíquotas (2-2-1 mL). O solvente foi evaporado em banho-maria a aproximadamente 40 °C. O resíduo seco foi dissolvido com 1 mL de mistura acetonitrila – água ultrapurificada, de mesma composição da fase móvel utilizada na análise cromatográfica (42:58, v/v). Os extratos concentrados resultantes do EFS foram transferidos para vials e analisados, posteriormente, no CLAE.



Figura 23 - Sistema de extração em fase sólida acoplado à bomba de vácuo.

4.9. Determinação das curvas de rupturas para o 2,4-D em cada ensaio realizado

Após as análises cromatográficas, foram construídas as curvas de ruptura do 2,4-D em diferentes condições, conforme já apresentadas na Tabela 12.

Para determinação da capacidade de adsorção (q_R), utilizou-se a Equação 12 (MHW, 2005).

$$q_{\rm R} = \frac{V}{M} \left(C_0 - C_{\rm R} \right) \tag{12}$$

Onde:

 q_R = capacidade de adsorção no ponto de ruptura, em mg de adsorvato / g de adsorvente;

 C_0 = concentração inicial do adsorvato em fase aquosa, em mg.L⁻¹;

 C_R = concentração do adsorvato em fase aquosa no ponto de ruptura, em mg.L⁻¹;

V = volume da solução, em L;

M = massa do adsorvente, em g.

4.10. Tratamento estatístico dos dados

Para efeito comparativo, verificou-se se as concentrações das soluções de alimentação eram estatisticamente iguais entre si através da Análise de Variância (ANOVA) ao nível de 95% de significância. As concentrações das soluções de alimentação foram comparadas, com o uso da ANOVA, entre os seguintes ensaios: 1, 2, 3 e 4 (para o 2,4-D); 5 e 6 (para o 2,4-D e atrazina); 7 e 8 (para o 2,4-D e 2,4,5-T). Os resultados encontram-se no Apêndice D.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 . Análise da separação cromatográfica

Com o objetivo de se desenvolver uma metodologia multirresíduo para determinar e quantificar os agrotóxicos 2,4-D, 2,4,5-T e atrazina e o metabólito 2,4-DCP, obtiveram-se as melhores condições de análise para a separação destes analitos, conforme cromatograma apresentado na Figura 24.



Figura 24 - Cromatograma típico da análise da mistura dos pesticidas. Condições cromatográficas: coluna Lichrospher 100 RP-18, 5µm; FM ACN:H₂O (solução aquosa de H₃PO₄ 0,01%), (42:58 v/v); vazão da FM: 0,8 mL.min⁻¹; volume de injeção: 20 µL; temperatura: 30 °C; detecção: DAD 190-300 nm. Identificação dos picos: 1) 2,4-D, 2) atrazina, 3) 2,4-DCP e 4) 2,4,5-T.

A separação cromatográfica dos quatro pesticidas foi realizada através da cromatografia em fase reversa com coluna de octadecilsílica (C-18) em condições isocráticas, em um tempo máximo de 15 minutos.

A acidificação da fase móvel foi necessária pois em amostras de águas, como por exemplo, a de água filtrada proveniente da ETA, há presença de muitos interferentes, tal como a matéria orgânica natural (MON). As substâncias contidas na

MON eluem no início do cromatograma, como podem ser verificado na Figura 25, através da larga assimetria do pico.



Figura 25 - Cromatograma característico da matriz de água filtrada proveniente de ETA sem fortificação (após EFS) contendo matéria orgânica natural. Condições cromatográficas: idem as da Figura 24.

Sem a acidificação, compostos ácidos, tais como 2,4-D e 2,4,5-T, eluem em um tempo de retenção pequeno, ou seja, na mesma região de eluição dos interferentes. Esse comportamento é atribuído ao pH, pois dependendo do seu valor, uma grande parte das moléculas estarão na forma protonada (dissociada), possuindo pouca interação com o adsorvente da coluna cromatográfica.

Com a acidificação da fase móvel para um pH próximo ao pKa dos analitos ácidos (2,87 e 2,88 para o 2,4-D e 2,4,5-T, respectivamente), menos dissociados estarão os maior será sua interação com a agrotóxicos е coluna. aumentando. consequentemente, o seu tempo de retenção. A fase móvel acidificada constituiu-se de uma solução aquosa de ácido fosfórico 0,01%, (pH = 3,2). O ácido fosfórico foi escolhido por apresentar baixa absorção no UV e por ser um ácido moderadamente forte; assim, o pH desejado foi atingido com uma solução de baixa concentração (PINTO, 2002). Outras concentrações de ácido fosfórico foram testadas, incluindo a de 0,1%. Entretanto, o pH dessa solução é aproximadamente 0,88, sendo considerado muito ácido para a fase estacionária utilizada, quimicamente ligada à base de sílica (C-18). Para este tipo de adsorvente, Collins, Braga e Bonato (2009) recomendam o uso de fases móveis com valores de pH no intervalo de 2 a 8.

5.2. Obtenção dos espectros de absorção no UV dos compostos

Para a seleção do comprimento de onda mais adequado para detecção foram analisados os espectros de absorção no UV para cada composto, na faixa de 190 a 300 nm. De acordo com a Figura 26, os comprimentos de onda mais adequados para o 2,4-D, 2,4-DCP, 2,4,5-T e atrazina foram 200 nm, 200 nm, 206 nm e 221 nm, respectivamente.



Figura 26 - Espectros de absorção no UV dos analitos estudados, na faixa de 190 a 300 nm: (a) 2,4-D; (b) 2,4,5-T; (c) atrazina; (d) 2,4-DCP.

Para o 2,4-D, o comprimento de onda encontrado (200 nm) é igual ao adotado por Simões (2005) e próximo aos adotados por Faria (2004) (200,6 nm) e Fu *et al.*, (2009) (197,6 nm). Para o metabólito 2,4-DCP, o comprimento de onda encontrado (200 nm) é próximo ao escolhido por Pinto (2002) (209 nm). No caso da atrazina, o comprimento de onda escolhido (221 nm) encontra-se dentro da faixa de valores mais adotados nas literaturas, de 220 a 235 nm (KNAPPE, SNOEYINK e ROCHE, 1997; PINTO e JARDIM, 2000; FARIA, 2004; BARANOWSKA, BARCHANSKA e PACAK, 2006; QUEIROZ, MELO e JARDIM, 2006; D'ARCHIVIO *et al.*, 2007; CARBO *et al.*, 2008) sendo igual ao adotado por Balesteros (2009). Para o 2,4,5-T encontrou-se nas literaturas consultadas apenas o valor de 289 nm (WANG e CHU, 2011).

Na Figura 27, encontram-se sobrepostos os cromatogramas obtidos em cada um dos comprimentos de onda de absorção máxima.



Figura 27 - Sobreposição dos cromatogramas típicos para análise dos pesticidas em diferentes comprimentos de onda. Condições cromatográficas: coluna Lichrospher 100 RP-18, 5µm; FM ACN:H₂O (acidificada a 0,01% com H₃PO₄) 42:58 v/v; vazão da FM: 0,8 mL.min⁻¹; volume de injeção: 20 µL; temperatura: 30 °C; detecção: DAD – 190-300 nm. Identificação dos picos: 1) 2,4-D, 2) atrazina, 3) 2,4-DCP e 4) 2,4,5-T.

Apesar do comprimento de onda máximo encontrado para o 2,4-D e para o 2,4-DCP ser de 200 nm, adotou-se o valor de 206 nm, o mesmo do 2,4,5-T. Este comprimento de onda foi escolhido, pois em baixas concentrações dos analitos há menor absorção de interferentes absorvem neste comprimento de onda, quando comparado com o de 200 nm. A menor absorção dos interferentes possibilita melhores resultados de recuperação dos compostos. O comprimento de onda de 206 nm para os analitos 2,4-D e 2,4-DCP é próximo aos adotados por Pinto (2002), que foram de 209,9 e 209 nm, respectivamente. Além disso, Chingombe, Saha e Wakeman (2006) adotaram o comprimento de onda de 205 nm para o 2,4-D.

5.3. Validação da metodologia por CLAE

Após otimização das condições cromatográficas, foi realizada a validação da metodologia proposta através dos seguintes parâmetros: linearidade, limites de detecção e quantificação, faixa de trabalho, precisão (repetitividade) e recuperação.

Em relação à linearidade, foi trabalhada uma faixa de 0,030 a 10 mg.L⁻¹, sendo utilizados 10 pontos para a construção da curva de calibração (exceto para o 2,4,5-T, para o qual foram utilizados 9 pontos). Os dados obtidos encontram-se na Tabela 14.

Compostos T _R (min)		λ (nm)	Equação	" 2	
			de regressão		I
2,4-D	9,15	206	y = 206,01x - 7269,7	0,9998	0,9999
atrazina	10,5	221	y = 297,63x - 11614	0,9999	0,9999
2,4-DCP	11,7	206	y = 253,63x - 22542	0,9986	0,9993
2,4,5-T	13,5	206	y = 267,84x - 11839	0,9999	0,9999

Tabela 14 - Tempo de retenção dos compostos e seus respectivos dados para o parâmetro de validação linearidade.

Tempo de retenção médio (T_R); comprimento de onda adotado (λ); coeficientes de determinação (r²) e de correlação (r).

Observado os resultados da Tabela 14, nota-se que todas as curvas analíticas apresentaram boa linearidade, com todos os coeficientes de determinação (r^2)

superiores a 99,9% e os de correlação (r) maiores que 0,99, atendendo, portanto, aos requisitos de linearidade exigidos pela ANVISA (BRASIL, 2003).

Os gráficos de calibração para cada analito encontram-se nas Figuras 28, 29, 30 e 31. No Apêndice B encontram-se as demais informações acerca da linearidade do método.



Figura 28 - Curva resposta relacionando a área do pico de 2,4-D (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x).


Figura 29 - Curva resposta relacionando a área do pico de atrazina (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x).



Figura 30 - Curva resposta relacionando a área do pico de 2,4-DCP (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x).



Figura 31 - Curva resposta relacionando a área do pico de 2,4,5-T (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x).

De acordo com os coeficientes angulares das equações de regressão dos analitos pôde-se verificar a sensibilidade do método. Segundo Lanças (2004), a sensibilidade indica a capacidade que o método possui em discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analito. Quanto maior for a inclinação da reta na curva de calibração, maior a sensibilidade do método para determinado analito. Assim, pode-se colocar os compostos na seguinte ordem crescente de sensibilidade: 2,4-D, 2,4-DCP, 2,4,5-T e atrazina.

Com base nas orientações da ANVISA (BRASIL, 2003), determinou-se os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) de cada um dos analitos para estabelecer o intervalo de trabalho. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 15.

Analitaa	LD	LQ	Faixa linear
Analitos	(µg.L ⁻¹)	(µg.L⁻¹)	(µg.L⁻¹)
2,4-D	10,8	36,0	36,0 - 10.000
atrazina	5,60	18,7	18,7 – 10.000
2,4-DCP	10,4	34,7	34,7 – 10.000
2,4,5-T	15,0	50,1	50,1 - 10.000

Tabela 15 - Limites de detecção e de quantificação e faixa de trabalho obtidos para os compostos estudados.

Limite de detecção (LD); limite de quantificação (LQ).

Consultando os limites de detecção e quantificação nas literaturas, verifica-se que para o 2,4-D, 2,4-DCP e atrazina, os valores encontrados apresentam-se satisfatórios considerando a técnica utilizada. Na Tabela 16 encontram-se os valores de LD e LQ obtidos nas literaturas consultadas.

Tabela	To – Alguns valores de limite de delecção e de quantineação para o 2,4-D, atrazina e
	2,4-DCP encontrados nas literaturas consultadas.

Tabela 16 Alguns valores de limite de detecção e de quantificação para o 24 D atrazina e

Analitaa	LD	LQ	Poforônciao
Analitos	(µg.L ⁻¹)	(µg.L ⁻¹)	Relefencias
	11,6	34,9	PINTO, 1999
	25,0	85,0	BRONDI e LANÇAS, 2005
2,4-D	40,0	140	D'ARCHIVIO et al., 2007
	10,8	19,4	CARDOSO, 2009
	9,30	27,9	PINTO, 1999
Atrazina	7,20	23,6	FARIA, 2004
	5,00	15,0	D'ARCHIVIO et al., 2007
24000	12,3	20,9	CARDOSO, 2009
2,4-DCP	0,220	9,26	OPEOLU, FATOKI e ODENDAAL, 2010

Limite de detecção (LD); limite de quantificação (LQ).

Com exceção de Brondi e Lanças (2005) e de Opeolu, Fatoki e Odendaal (2010) que trabalharam com o sistema CLAE-UV, todas as demais literaturas citadas anteriormente usaram o sistema CLAE-DAD. Para o 2,4,5-T não foram encontrados

dados referentes aos limites de detecção e de quantificação nas literaturas consultadas.

Observando os valores obtidos na Tabela 16, verifica-se a necessidade do uso da técnica de extração em fase sólida nas amostras de água, para que concentrações menores ou iguais aos limites permitidos para cada um agrotóxicos possam ser determinadas, conforme consta na Portaria MS nº 2914 (BRASIL, 2011).

A precisão (repetitividade) foi determinada para as concentrações de 80, 200, 3000 e 8000 μg.L⁻¹, sendo os coeficientes de variação (CV) apresentados na Tabela 17.

Analitaa		С	V (%)	
Analitos	80 µg.L ⁻¹	200 µg.L ⁻¹	3000 µg.L ⁻¹	8000 µg.L ⁻¹
2,4-D	2,84	2,83	1,98	1,46
atrazina	1,75	0,68	1,75	0,75
2,4-DCP	3,46	1,90	0,64	1,35
2,4,5-T	3,64	2,06	2,60	1,40

Tabela 17 - Análise da precisão para os compostos estudados.

De acordo com a resolução da ANVISA (BRASIL, 2003), o valor máximo aceitável depende da metodologia empregada, da concentração do analito na amostra, do tipo de matriz e do objetivo do método. Os valores estão de acordo com o que consta em Brasil (2003), visto que são inferiores a 5%.

Como nos ensaios de adsorção foram utilizados dois tipos de amostras de água (destilada/deionizada e filtrada proveniente de ETA), necessitou-se avaliar a recuperação do método de EFS nestas duas matrizes. Como a recuperação sofre variações em concentrações muito baixas, definiu-se por avaliá-la em seis níveis de fortificação: 1, 2, 10, 30, 52 e 80 µg.L⁻¹. Os resultados encontram-se nas Tabelas 18 e 19, para amostras de água destilada/deionizada e filtrada proveniente de ETA, respectivamente.

Analitos	Concentração adicionada	Concentração obtida	Recuperação média	Desvio	cv
	(µg.L⁻¹)	(µg.L⁻¹)	(%)	padrão	(%)
	1	1,18	118	8,99	7,60
	2	2,08	104	5,72	5,51
	10	9,44	94,4	1,75	1,86
2,4-D	30	29,2	97,4	0,75	0,77
	52	50,1	96,3	11,21	11,6
	80	81,9	102	7,01	6,85
	Média das re	ecuperações	102	8,74	8,56
	1	1,18	118	17,13	14,5
	2	1,96	98,0	2,85	2,90
	10	9,71	97,1	8,99	9,27
2,4,5-T	30	30,8	103	5,88	5,73
	52	57,7	111	8,47	7,63
	80	84,1	105	5,05	4,80
	Média das re	ecuperações	105	8,01	7,58
	1	0,946	94,6	7,44	7,87
	2	1,94	97,2	1,42	1,47
Atrazina	10	8,76	87,6	9,70	11,1
	30	23,0	76,7	3,69	4,82
	52	44,2	84,9	5,35	6,30
	80	70,0	87,5	7,49	8,55
	Média das re	ecuperações	88,1	7,28	8,26

Tabela 18 - Resultados da avaliação da recuperação dos analitos em diferentes concentrações em amostras de água destilada e deionizada (n= 3).

	Concentração	Concentração	Recuperação	Deevie	01
Analitos	adicionada	obtida	média	Desvio	CV
	(µg.L⁻¹)	(µg.L⁻¹)	(%)	padrão	(%)
	1	1,30	130	6,80	5,22
	2	1,81	90,7	1,53	1,68
	10	12,8	128	2,78	2,17
2,4-D	30	32,2	107	1,68	1,56
	52	53,2	102	2,38	2,33
	80	80,2	100	1,03	1,03
	Média das re	ecuperações	110	15,93	14,51
	1	1,36	136,	7,18	5,27
	2	2,29	115	11,74	10,24
	10	10,1	101	6,72	6,63
2,4,5-T	30	32,7	109	5,79	5,31
	52	56,0	108	3,62	3,36
	80	83,4	104	6,48	6,22
	Média das re	ecuperações	107	5,02	4,68
	1	0,817	81,7	12,07	14,76
	2	1,96	97,8	1,85	1,90
Atrazina	10	9,52	95,2	3,69	3,88
	30	25,8	86,1	3,51	4,08
	52	46,4	89,3	2,98	3,34
	80	69,6	87,0	4,41	5,07
	Média das re	ecuperações	89,5	5,98	6,68

Tabela 19 - Resultados da avaliação da recuperação dos analitos em diferentes concentrações em amostras de água filtrada proveniente de ETA (n= 3).

Em geral, o valor de recuperação empregado para se quantificar o analito é a média das várias recuperações obtidas em diferentes concentrações (LANÇAS, 2004). Sendo assim, os valores de recuperação obtidos para 2,4-D, 2,4,5-T e atrazina em amostras de água destilada e deionizada (102, 105 e 88,1%, respectivamente) e em amostras de água filtrada proveniente de ETA (110, 107 e 89,5 %, respectivamente)

estão de acordo com ICH (1996, *apud* LANÇAS, 2004) e Ribani *et al.* (2004), pois encontram-se dentro da faixa de 70 a 120%, aceita para a maioria dos procedimentos analíticos de validação. Em relação aos coeficientes de variação (CV) para o 2,4-D, 2,4,5-T e atrazina, os valores obtidos, nas duas matrizes analisadas, foram considerados adequados, pois são inferiores a 20% (THIER e ZEUMER, *1987 apud* BRITO *et al.*, 2002; RIBANI *et al.*, 2004).

Para o metabólito 2,4-DCP, os resultados não foram satisfatórios. Os valores de recuperação em amostras de água destilada/deionizada e de água filtrada proveniente de ETA foram 48,0 e 52,1%, respectivamente, ou seja, inferiores ao valor recomendado (70%). Além disso, os coeficientes de variação foram superiores a 20% (88,8 e 67,6%, em amostras de água destilada/deionizada e filtrada proveniente de ETA, respectivamente), mostrando que a precisão não se encontra dentro dos limites sugeridos.

Os baixos valores de recuperação para o 2,4-DCP em adsorvente octilsilano (C-8) podem ser atribuídos à forte afinidade desse analito ao material extrator. Segundo Lanças (2009), adsorvatos contendo grupos fenólicos, tais como o 2,4-DCP, podem formar ligações de hidrogênio com os grupos silanóis (-SiOH) da sílica. Assim, no momento da eluição, a acetonitrila não possuiu força suficiente para romper as ligações do analito com o adsorvente, resultando em baixas recuperações do metabólito nos dois tipos de matrizes estudadas. Para este composto poderá ser feita somente uma análise qualitativa e uma estimativa de sua quantidade presente nas amostras de águas tratadas com o CAG.

Nestes ensaios de recuperação, analisou-se também, as amostras de água não fortificadas (branco) para verificar a existência de possíveis interferentes eluindo em regiões próximas às dos analitos de interesse. Conforme cromatogramas apresentados na Figura 32 (em água destilada e deionizada) e Figura 33 (em água filtrada proveniente de ETA), correspondentes as amostras não fortificadas das duas matrizes utilizadas, observa-se que o método desenvolvido baseado em EFS-CLAE-DAD permite a quantificação de cada analito, sem que ocorram interferências provenientes dessas matrizes.



Figura 32 - Sobreposição dos cromatogramas obtidos para as amostras não fortificadas em água destilada e deionizada, após EFS em cartucho C-8. Condições cromatográficas: coluna Lichrospher 100 RP-18, 5µm; FM ACN:H₂O (acidificada a 0,01% com H₃PO₄) 42:58 v/v; vazão da FM: 0,8 mL.min⁻¹; volume de injeção: 20 µL; temperatura: 30 °C; detecção: DAD – 190-300 nm.



Figura 33 - Sobreposição dos cromatogramas obtidos para as amostras não-fortificadas em água filtrada proveniente de ETA, após EFS em cartucho C-8. Condições cromatográficas: idem as da Figura 32.

Para se verificar se as recuperações apresentavam distribuição linear com relação aos níveis de fortificação foi feito o estudo da regressão linear para cada um dos analitos, nas duas matrizes de águas utilizadas, conforme sugerido por Brito *et al.* (2002). Os parâmetros mais importantes nesse estudo são os coeficientes angulares e lineares das retas. Considerando que se pretende comprovar que são obtidas recuperações numericamente iguais às concentrações de fortificação, o coeficiente linear deve ser o mais próximo de zero e o coeficiente angular mais próximo de 1.

As retas obtidas a partir dos valores de recuperação para cada analito em amostras de água destilada e deionizada encontram-se nas Figuras 34, 35 e 36.



Figura 34 - Curva resposta relacionando as concentrações obtidas de 2,4-D (eixo y) no método EFS-CLAE-DAD com as suas respectivas concentrações adicionadas (eixo x) (matriz: água destilada e deionizada).



Figura 35 - Curva resposta relacionando as concentrações obtidas de 2,4,5-T (eixo y) no método EFS-CLAE-DAD com as suas respectivas concentrações adicionadas (eixo x) (matriz: água destilada e deionizada).



Figura 36 - Curva resposta relacionando as concentrações obtidas de atrazina (eixo y) no método EFS-CLAE-DAD com as suas respectivas concentrações adicionadas (eixo x) (matriz: água destilada e deionizada).

A Tabela 20 mostra os parâmetros mais importantes neste estudo de regressão para a metodologia EFS-CLAE-DAD em amostras de água destilada e deionizada.

Analitos	Equação de regressão	r ²	r
2,4-D	y = 1,0111x - 0,5048	0,9985	0,9993
2,4,5-T	y = 1,0683x - 0,2502	0,9985	0,9992
Atrazina	y = 0,8669x - 0,4798	0,9976	0,9988

Tabela 20 - Dados obtidos para o método EFS-CLAE-DAD em água destilada e deionizada: equação de regressão linear, coeficientes de determinação (r²) e de correlação (r).

Através da análise dos coeficientes de correlação, verifica-se fortíssima correlação entre as concentrações recuperadas e as concentrações de fortificação. Assim, o método EFS-CLAE-DAD pode ser utilizado para análise de amostras de água destilada e deionizada com concentrações de 2,4-D, 2,4,5-T e atrazina entre 1 e 80 µg.L⁻¹, abrangendo a faixa abaixo dos limites de quantificação obtidos para esses agrotóxicos na metodologia multirresíduo desenvolvida neste trabalho.

Para a água filtrada proveniente de ETA, as retas obtidas dos estudos de regressão linear para o método EFS-CLAE-DAD a partir dos valores de recuperação para cada, encontram-se nas Figuras 37, 38 e 39.



Figura 37 - Curva resposta relacionando as concentrações obtidas de 2,4-D (eixo y) no método EFS-CLAE-DAD com as suas respectivas concentrações adicionadas (eixo x) (matriz: água filtrada proveniente de ETA).



Figura 38 - Curva resposta relacionando as concentrações obtidas de 2,4,5-T (eixo y) no método EFS-CLAE-DAD com as suas respectivas concentrações adicionadas (eixo x) (matriz: água filtrada proveniente de ETA).



Figura 39 - Curva resposta relacionando as concentrações obtidas de atrazina (eixo y) no método EFS-CLAE-DAD com as suas respectivas concentrações adicionadas (eixo x) (matriz: água filtrada proveniente de ETA).

A Tabela 21 mostra os parâmetros mais importantes neste estudo de regressão para a metodologia ESF-CLAE-DAD em água filtrada proveniente de ETA.

Tabela 21 - Dados obtidos para o método EFS-CLAE-DAD em água filtrada proveniente de ETA: equação de regressão linear, coeficientes de determinação (r²) e de correlação (r).

Analitos	Equação de regressão	r²	r
2,4-D	y = 0,9966x – 1,1835	0,9986	0,9993
2,4,5-T	y = 1,049x - 0,3915	0,9994	0,9997
Atrazina	y = 0,8709x - 0,2810	0,9996	0,9998

Assim, como na recuperação em amostras de água destilada e deionizada, verificouse fortíssima correlação entre as concentrações recuperadas e as concentrações de fortificação para as de água filtrada proveniente de ETA, podendo o método EFS-CLAE-DAD ser utilizado para análise de amostras de águas filtradas com concentrações de 2,4-D, 2,4,5-T e atrazina entre 1 e 80 µg.L⁻¹. Na Tabela 22, encontram-se resumidos os parâmetros de validação para o método de análise dos agrotóxicos em águas destilada/deionizada e filtrada proveniente de ETA.

Parâmetros de validação		Analitos					
		2,4-D	2,4,5-T	atrazina	a 2,4-DCP		
Linearida	de		30 - 10000 μg.L ⁻¹				
Limite de det	ecção	10.9	15.0	5 60	10,4		
(µg.L ⁻¹)	10,0	15,0	5,00			
Limite de quantificação (µg.L ⁻¹)		36,0	50,1	18,7	34,7		
Intervalo de tr (µg.L ⁻¹)	abalho	36,0 - 10000	50,1 - 10000	18,7 - 10000	34,7 - 10000		
	Fa	ator de recup	eração médio	(%)			
Água destilada	e deioniza	da 102	105	88,1	-		
Água filtrad	a de ETA	110	107	89,5	-		
	80 µg.L⁻	¹ 2,84	3,64	1,75	3,46		
	200 µg.L	-1 2,83	2,06	0,68	1,90		
Precisao (%)	3000 µg.l	_ ⁻¹ 1,98	2,60	1,75	0,64		
	8000 µg.l	1 1,46	1,40	0,75	1,35		

Tabela 22 - Resultados obtidos para os parâmetros de validação do método de análise dos agrotóxicos.

5.4. Caracterização do carvão ativado granular

5.4.1. Área superficial específica e distribuição de volume de poros

A Figura 40 corresponde à isoterma de adsorção de BET em N₂ à 77 K para a amostra de carvão ativado granular. Segundo a IUPAC (THOMAS e CRITTENDEN, 1998; BANSAL e GOYAL, 2005; MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006), essa isoterma obtida se assemelha às do Tipo I, caracterizando o carvão deste estudo como predominantemente microporoso. Segundo Schettino Jr. *et al.* (2007), o

aumento abrupto de volume de N₂ adsorvido a baixa pressão relativa é ocasionado pelo maior desenvolvimento de microporos no carvão ativado.

Segundo Brum *et al.* (2008), carvões ativados são geralmente microporosos, proporcionando alta capacidade de adsorção de moléculas de pequenas dimensões. Porém, devem possuir, também, macro e mesoporos, pois são importantes para a adsorção de moléculas grandes, além de servirem como meio de transporte. De acordo com a Figura 40, o carvão ativado possui mesoporos, o que pode ser justificado pela presença da histerese. O ciclo de histerese observado nesta isoterma está relacionado com o mecanismo de condensação de N₂ nos mesoporos (SCHETTINO JR *et al.*, 2007).



Figura 40 - Isoterma de adsorção obtida a partir do método BET N₂ à 77 K.

Na Figura 41 encontra-se o gráfico que representa a razão entre o volume adsorvido por grama de carvão ativado em função da distribuição de porosidade. De acordo com este gráfico, a distribuição do tamanho dos poros do carvão apresenta contribuições de microporos (predominância) e de mesoporos, confirmando-se a interpretação da isoterma de adsorção de N₂ à 77 K (BET).



Figura 41 - Distribuição de porosidade no carvão ativado.

Na Tabela 23 encontram-se os valores de área superficial específica (BET) e da distribuição de volume de poros determinados a partir das isotermas de adsorção de N_2 à 77 K.

Área superficial específica (m².g⁻¹)	Microporos Total (cm ³ .g ⁻¹)	Microporos Primários ⁽¹⁾ (cm ³ .g ⁻¹)	Microporos Secundários (cm ³ .g ⁻¹)	Mesoporos ⁽²⁾ (cm ³ .g ⁻¹)
530	0,2606	0,1775	0,0831	0,0471

Tabela 23 - Área superficial específica e distribuição de volume de poros.

(1): a dimensão mínima alcançada foi 6,14 Å.

(2): até 344,82 Å de diâmetro de poro.

Para o carvão em estudo, verifica-se que o valor da área superficial específica condiz com a recomendação de Droste (1997, *apud* VAZZOLER, 2005), que

determina um limite mínimo de 500 m².g⁻¹ para os carvões ativados comerciais. Em relação ao volume de microporos, o valor obtido encontra-se dentro da faixa sugerida por Bansal e Goyal (2005), que é entre 0,15 e 0,70 cm³.g⁻¹.

5.4.2. Número de iodo

O número de iodo está diretamente relacionado com a quantidade de microporos no carvão, visto que a molécula de iodo, com tamanho molecular próximo de 10 Å, consegue ser adsorvida na região microporosa. Considerando que a molécula de 2,4-D possui dimensões inferiores quando comparada com a de iodo, a análise desse parâmetro torna-se fundamental para o processo de adsorção. Na Tabela 24 são apresentados os valores de número de iodo obtidos para o carvão em estudo.

Tabela 24 - Resultado obtido para o número de iodo do carvão ativado.

Número de	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
iodo (mg.g ⁻¹)	591	589	606	606
Média		5	98	
Desvio padrão		9,	27	
CV (%)		1,	55	

Verifica-se que o valor obtido encontra-se de acordo o valor mínimo sugerido pela AWWA (2005) e pela norma EB-2133 da ABNT (1991) para carvões a serem utilizados em ETA's: 500 e 600 mg.g⁻¹, respectivamente.

5.4.3. Densidade aparente

Em processos de adsorção com uso de CAG, a densidade aparente é utilizada para se determinar a massa exata de carvão necessário para preencher um volume fixo de um leito adsortivo. Na Tabela 25, encontra-se o valor para a densidade aparente do carvão ativado.

Densidade	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
aparente (g.cm ⁻³)	0,63	0,64	0,62
Média		0,63	
Desvio Padrão		0,01	
CV (%)		1,59	

Tabela 25 - Resultado obtido para a densidade aparente do carvão ativado.

O valor obtido está de acordo com a recomendação da AWWA (2005), ou seja, superior a 0,25 g.cm⁻³.

5.4.4. Umidade

Segundo Piza (2008), a umidade de um carvão ativado é resultante da combinação entre umidade superficial e a inerente ao produto. Largosse *et al.* (2005), descreve que o teor de umidade é um indicativo da hidrofilia do adsorvente, com possibilidade de existência de grupamentos químicos oxidados em sua superfície, de acordo com o valor deste parâmetro. Na Tabela 26 encontra-se o resultado da análise de umidade do carvão ativado.

Tabela 26 - Resultado obtido para a umidade do carvão ativado.

Umidade	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
(%)	13,2	12,9	13,2
Média		13,1	
Desvio padrão		0,173	
CV (%)		1,32	

A AWWA (2005) recomenda que a umidade do carvão ativado não seja superior a 8%.

5.4.5. Teor de cinzas

Segundo a AWWA (2005), as cinzas estão relacionadas com a pureza do carvão e podem conter cálcio, magnésio, ferro e sílica. Na Tabela 27 encontra-se o resultado da análise do teor de cinzas do carvão ativado granular.

Teor de	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
cinzas (%)	16,2	15,2	15,2
Média		15,5	
Desvio padrão		0,583	
CV (%)		3,72	

Tabela 27 - Resultado obtido para o teor de cinzas do carvão ativado.

Segundo Jaguaribe *et al.* (2005), o teor de cinzas de um carvão ativado comercial deve ser de até 15%, logo, o valor encontrado para o carvão em estudo é próximo ao recomendado.

5.4.6. Teor de materiais voláteis

Essa análise está relacionada com a determinação do percentual de produtos gasosos presentes no carvão ativado, resultantes das combinações de carbono com outros átomos, excluindo-se o vapor de umidade. Na Tabela 28 encontra-se o resultado obtido para o teor de voláteis do carvão em estudo.

Teor de	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
voláteis (%)	21,2	18,4	22,9
Média		20,8	
Desvio padrão		2,27	
CV (%)		10,9	

Tabela 28 - Resultado obtido para o teor de voláteis do carvão ativado.

Para este parâmetro não foram encontrados valores recomendados para carvões ativados nas literaturas consultadas.

5.4.7. Determinação do pH

Conforme dados apresentados na Tabela 29, o valor obtido para o pH do CAG foi 9,15, indicando que este carvão pode não apresentar grupamentos ácidos em sua superfície, tal como carboxilas. Ao contrário, pelo valor encontrado, possivelmente é um carvão básico e há a possibilidade da existência de grupos básicos em sua superfície.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
рн	9,19	9,17	9,09
Média		9,15	
Desvio padrão		0,0529	
CV (%)		0,578	

Tabela 29 - Resultado obtido para o pH do carvão ativado.

Em conjunto com o espectro de infravermelho, este parâmetro poderá fornecer informações a respeito da natureza (ácida, básica ou neutra) dos grupamentos químicos ligados à superfície do carvão.

5.4.8. Espectroscopia no infravermelho

Através da análise do espectro de infravermelho é possível verificar a existência de grupos funcionais na superfície do carvão, os quais, segundo Salman, Njoku e Hameed (2011), exercem influência no processo de adsorção. A Figura 42 apresenta o espectro de infravermelho para o carvão utilizado neste trabalho.



Figura 42 - Espectro de infravermelho para amostra do carvão ativado.

Segundo Salman, Njoku e Hameed (2011), o pico ao redor de 1582 cm⁻¹ é atribuído à deformação axial da ligação (C=C) de anéis aromáticos. Segundo Silverstein, Webster e Kiemle (2010), o pico em 801 cm⁻¹ é resultante da deformação axial da ligação (C-H) de compostos aromáticos. A banda de adsorção em 1085 cm⁻¹ indica a existência de vibrações resultantes de deformação axial da ligação (C-OH) de grupamentos alcoólicos ou fenólicos. Bansal e Goyal (2005) citam que as bandas resultantes na região dos picos de 1081 a 1085 cm⁻¹ correspondem a estruturas fenólicas. Considerando que alcoóis e fenóis são compostos com características básicas, esses resultados obtidos a partir do espectro do infravermelho justificam o pH obtido (igual a 9,15) para este carvão ativado.

Na Tabela 30 encontram-se os valores obtidos dos parâmetros utilizados para caracterização do carvão utilizado neste trabalho e os valores obtidos em outras literaturas (os carvões são provenientes do mesmo fabricante).

Parâmotros	Este	LOUREIRO,	VAZZOLER,
Fardinetios	trabalho	2012	2005
Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	530	785	567
Volume de microporos total (cm ³ .g ⁻¹)	0,26	0,38	0,32
Número de iodo (mg.g ⁻¹)	598	655	530
Densidade aparente (g.cm ⁻³)	0,63	0,59	0,65
Umidade (%)	13,1	14,5	2,42
Cinzas (%)	15,5	5,71	14,40
Materiais voláteis (%)	20,8	0,293	11,42
рН	9,19	7,93	7,45

Tabela 30 – Comparação dos valores do parâmetros de caracterização do carvão ativado obtidos com os de outras literaturas.

Analisando a Tabela 30 verifica-se os menores valores de área superficial específica e de volume de microporos para o carvão utilizado neste trabalho. Segundo Gontijo (1996), isto pode ser atribuído ao maior teor de materiais voláteis deste carvão, visto que este parâmetro afeta diretamente a sua área superficial específica e a distribuição de sua porosidade.

5.5 . Caracterização das amostras de água filtrada proveniente de ETA

Após a coleta, foram realizadas análises físico-químicas das amostras de água filtrada proveniente de ETA. Estas foram estocadas em reservatório fechado e protegido da luz a temperatura ambiente. Na Tabela 31, encontram-se os resultados obtidos durante o período de coleta.

Parâmetros	Valores (mínimo – máximo)
pH (adimensional)	5,57 - 6,69
Temperatura (°C)	21±1
Turbidez (uT)	0,56 - 0,64
Cor aparente (uH)	3 - 17
Cor real (uH)	3 - 14
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	10,3 - 20,9
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	55,6 - 58,4
Absorbância UV-254 (cm ⁻¹)	0,018 - 0,025
Concentração de 2,4-D, 2,4-DCP, 2,4,5-T e atrazina (μg.L ⁻¹)	ALD
ALD = abaixo do limite de detecção.	

Tabela 31 - Caracterização físico-química das amostras de água filtrada proveniente de ETA.

5.6 . Resultados dos ensaios de remoção de 2,4-D, atrazina e 2,4,5-T em leitos fixos de CAG

5.6.1. Ensaios 1 e 2: em amostras de água destilada e deionizada fortificadas com 2,4-D

Os ensaios 1 (ADD-2,4-D-5) e 2 (ADD-2,4-D-10) foram realizados com amostras de água destilada e deionizada fortificadas com 2,4-D. Na Tabela 32 encontram-se as condições experimentais utilizadas.

Darâmatroa	Ensaio 1		Ensaio 2	
Parametros	coluna 1	coluna 2	coluna 1	coluna 2
Tempo de contato em vazios (min)	0,70	0,70	0,84	0,84
Vazão média (mL.min ⁻¹)	$6,7 \pm 0,7$	$6,7 \pm 0,7$	11,3 ± 0,8	11,3 ± 0,8
Taxa de aplicação superficial (m.h⁻¹)	5,0	5,0	10	10
Diâmetro da coluna (cm)	1,0	1,0	1,0	1,0
Comprimento do leito (cm)	5,6	5,5	11,3	11,2
Massa de CAG (g)	2,9455	2,9456	5,9912	5,9906
Densidade do leito (g.mL ⁻¹)	0,67	0,68	0,68	0,68
Concentração média de 2 4-D no afluente (ug L ⁻¹)	7089	-	7047	-
Duração do ensaio (min)	19	964	18	96

Tabela 32 - Parâmetros experimentais dos ensaios 1 e 2 realizados com amostras de água destilada e deionizada.

5.6.1.1. Resultados do Ensaio 1 (em amostras de água destilada e deionizada fortificadas com 2,4-D)

Neste ensaio, utilizou-se como solução de alimentação amostras de água destilada e deionizada fortificadas com 2,4-D na concentração de 7089 μ g.L⁻¹. O pH médio da solução de alimentação foi igual a 6,96 ± 0,32 e condutividade média de (11,9 ± 4,6) μ S.cm⁻¹. Além disso, a vazão média do sistema foi de (6,7 ± 0,7) mL.min⁻¹ e a taxa de aplicação superficial, 5,0 m.h⁻¹. Cada leito de adsorção resultou em tempo de contato em vazios de 0,70 minutos. Assim, como os leitos estavam em série, a solução de alimentação fluía ao longo do primeiro e segundo leitos, representando tempos de contato em vazios de 0,70 e 1,40 minutos, respectivamente.

Por causa de problemas de perda de carga do sistema, o ensaio durou 1964 minutos (32 horas e 44 minutos), sendo este tempo suficiente apenas para o alcance da concentração de ruptura no primeiro, enquanto que no segundo, a ruptura não foi alcançada. Segundo Corwin e Summers (2011), a perda de carga pode causar o término de um ensaio de adsorção antes do tempo previsto. A Figura 43 mostra a curva de ruptura do 2,4-D obtida para a primeira coluna.



Figura 43 - Curva de ruptura do 2,4-D do primeiro leito obtida para o Ensaio 1 (ADD-2,4-D-5). Condições do ensaio: vazão de (6,7 ± 0,7) mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [2,4-D] = 7089 μ g.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 μ g.L⁻¹).

Com o auxílio do programa Origin 6.0 determinou-se que o ponto de ruptura do 2,4-D no primeiro leito ocorreu em 1349 minutos (aproximadamente 22 horas e 29 minutos). Para verificar a quantidade de 2,4-D adsorvida pelo carvão, utilizou-se a Equação 12, apresentada na metodologia desta dissertação. O primeiro leito adsorveu, até o ponto de ruptura, 63,79 mg de 2,4-D, o que corresponde a uma capacidade de adsorção de 21,7 mg de 2,4-D/g de CAG.

A quantidade estimada de 2,4-D adsorvida pelo carvão ativado em função da isoterma de Freundlich obtida a partir dos estudos de Loureiro (2012) e Aksu e Kabasakal (2004) foi 11,3 mg de 2,4-D/g de CAG (em água destilada e deionizada) e 7,74 mg de 2,4-D/g de CAG (em água destilada), respectivamente. Embora essas capacidades de adsorção tenham sido obtidas através de isotermas, verifica-se a maior capacidade de adsorção do CAG utilizado neste trabalho, confirmando os relatos de Snoeyink e Summers (1999): o uso do CAG em leitos fixos permite que uma maior capacidade de adsorção seja alcançada.

Como o Ensaio 1 (ADD-2,4-D-5) terminou antes do tempo previsto, a concentração máxima de 2,4-D nas amostras efluentes da segunda coluna foi 1,38 µg.L⁻¹.

5.6.1.2. Resultados do Ensaio 2 (em amostras de água destilada e deionizada fortificadas com 2,4-D)

Neste ensaio, utilizou-se como solução de alimentação amostras de água destilada e deionizada fortificadas com 2,4-D na concentração de 7047 μ g.L⁻¹. O pH médio da solução de alimentação foi igual a 6,92 ± 0,20 e condutividade média de (9,6 ± 3,4) μ S.cm⁻¹. Além disso, a vazão média do sistema foi de (11,3 ± 0,8) mL.min⁻¹ e a taxa de aplicação superficial, 10 m.h⁻¹. Cada leito resultou em tempo de contato em vazios de 0,84 minutos. Assim, como os leitos estavam em série, a solução de alimentação fluía ao longo do primeiro e segundo leitos, representando tempos de contato em vazios de 0,84 e 1,68 minutos, respectivamente. A Figura 44 mostra a curva de ruptura do 2,4-D obtida para a primeira coluna.



Figura 44 - Curva de ruptura do 2,4-D do primeiro leito obtida para o Ensaio 2 (ADD-2,4-D-10). Condições do ensaio: vazão de (11,3 \pm 0,8) mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 10 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [2,4-D] = 7047 µg.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 µg.L⁻¹).

Com o auxílio do programa Origin 6.0 determinou-se que o ponto de ruptura do 2,4-D no primeiro leito ocorreu em 1691 minutos (aproximadamente 28 horas e 11 minutos). A fim de verificar a quantidade de 2,4-D adsorvida, utilizou-se a Equação 12. Até o ponto de ruptura, o primeiro leito adsorveu 134,08 mg de 2,4-D, correspondendo a uma capacidade de adsorção de 22,4 mg de 2,4-D/g de CAG.

Assim como no primeiro, o Ensaio 2 (ADD-2,4-D-10) foi finalizado antes do tempo previsto. Dessa forma, não houve tempo suficiente para que o ponto de ruptura fosse alcançado no segundo leito. Com isso, todas as amostras coletadas na saída da segunda coluna apresentaram concentrações de 2,4-D inferiores ao limite de quantificação da metodologia EFS-CLAE-DAD desenvolvida, ou seja, abaixo de 1,0 µg.L⁻¹.

Na Figura 45 encontram-se as curvas de ruptura do 2,4-D obtidas no primeiro leito após a análise das amostras efluentes dos Ensaios 1 (ADD-2,4-D-5) e 2 (ADD-2,4-D-10).



Figura 45 - Curvas de ruptura do 2,4-D do primeiro leito obtida para os Ensaios 1 (ADD-2,4-D-5) e 2 (ADD-2,4-D-10). Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 ($30 \mu g.L^{-1}$).

Analisando a Figura 45 verifica-se que o ponto de ruptura no Ensaio 2 (taxa de aplicação superficial de 10 m.h⁻¹) ocorreu após o do Ensaio 1 (taxa de aplicação superficial de 5 m.h⁻¹). O tempo de contato em vazios calculado para estes sistemas foi de 0,72 minutos. Porém, o tempo de contato em vazios experimental dos ensaios 1 e 2 foram de 0,70 e 0,84 minutos, respectivamente. Segundo Snoeynk e Summers (1999), sistemas com o mesmo tempo de contato e diferentes taxas de aplicação superficial, fornecerão os mesmos valores de capacidade de adsorção. Assim, apesar da concentração de ruptura ser atingida em um tempo maior no Ensaio 2, de acordo com a Tabela 33, verifica-se que as capacidades de adsorção obtidas para o 2,4-D foram próximas.

Tabela 33 - Capacidades de adsorção do 2,4-D no primeiro leito obtidas nos Ensaios 1 e 2 realizados com amostras de água destilada e deionizada (até o ponto de ruptura).

Ensaio	Tempo de	Massa de 2,4-D	Capacidade de adsorção
LIISalo	ruptura (min)	adsorvida (mg)	(mg/g de CAG)
1	1349	63,79	21,7
2	1691	134,08	22,4

5.6.2. Ensaios 3 e 4: com água filtrada proveniente de ETA fortificada com 2,4-D

Os ensaios 3 (AFE-2,4-D-5) e 4 (AFE-2,4-D-10) foram realizados com amostras de água filtrada proveniente de ETA fortificadas com 2,4-D. A Tabela 34 apresenta as condições experimentais utilizadas.

Davâmatraa	Ensaio 3		Ensaio 4	
Parametros	coluna 1	coluna 2	coluna 1	coluna 2
Tempo de contato em vazios (min)	0,74	0,74	0,76	0,76
Vazão média (mL.min ⁻¹)	$6,3 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,4$	$12,5 \pm 0,5$	$12,5 \pm 0,5$
Taxa de aplicação superficial (m.h⁻¹)	5,0	5,0	10	10
Diâmetro da coluna (cm)	1,0	1,0	1,0	1,0
Comprimento do leito (cm)	5,2	5,5	11,2	11,0
Massa de CAG (g)	2,9456	2,9455	5,9914	5,9911
Densidade do leito (g.mL ⁻¹)	0,72	0,68	0,68	0,69
Concentração média de 2,4-D (μg.L ⁻¹)	7029	-	7078	-
Duração do ensaio (min)	20	009	19	33

Tabela 34 - Parâmetros experimentais dos ensaios 3 e 4 realizados com amostras de água filtrada proveniente de ETA.

5.6.2.1. Resultados do Ensaio 3 (em amostras de água filtrada proveniente de ETA fortificada com 2,4-D)

Neste ensaio utilizou-se como solução de alimentação água filtrada proveniente de ETA fortificada com 2,4-D na concentração de 7029 μ g.L⁻¹. O pH médio da solução de alimentação foi igual a 6,77 ± 0,20 e condutividade média de (73 ± 15) μ S.cm⁻¹. Além disso, a vazão do sistema foi de (6,3 ± 0,4) mL.min⁻¹ e a taxa de aplicação superficial, 5,0 m.h⁻¹. Cada leito de adsorção resultou em tempo de contato em vazios de 0,74 minutos. Assim, como os leitos estavam em série, a solução de alimentação fluía ao longo do primeiro e segundo leitos, representando tempos de contato em vazios de 0,74 e 1,48 minutos, respectivamente. A Figura 46 mostra a curva de ruptura do 2,4-D obtida para a primeira coluna.



Figura 46 - Curva de ruptura do 2,4-D do primeiro leito obtida para o Ensaio 3 (AFE-2,4-D-5). Condições do ensaio: vazão de (6,3 ± 0,4) mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [2,4-D] = 7029 μ g.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 μ g.L⁻¹).

Com o auxílio do programa Origin 6.0 determinou-se que o ponto de ruptura do 2,4-D ocorreu em 463 minutos (aproximadamente 7 horas e 43 minutos). A fim de verificar a quantidade de 2,4-D adsorvida pelo leito, utilizou-se a Equação 12. Até o ponto de ruptura, o primeiro leito adsorveu 20,42 mg de 2,4-D, correspondendo a uma capacidade de adsorção de 6,93 mg de 2,4-D/g de CAG.

A quantidade estimada de 2,4-D adsorvida pelo carvão ativado em função da isoterma de Freundlich obtida a partir dos estudos de Loureiro (2012) foi 2,18 mg de 2,4-D/g de CAG (em água filtrada proveniente de ETA). Verifica-se, novamente, a maior capacidade de adsorção obtida em ensaios realizados em leitos fixos de CAG.

Assim como nos dois primeiros, o ensaio 3 (AFE-2,4-D-5) foi finalizado antes que o ponto de ruptura fosse alcançado no segundo leito. Por isso, todas as amostras coletadas na saída da segunda coluna apresentaram concentrações de 2,4-D inferiores ao limite de quantificação da metodologia EFS-CLAE-DAD desenvolvida, ou seja, abaixo de 1,0 µg.L⁻¹.

Na Figura 47 encontram-se as curvas de ruptura do 2,4-D obtidas no primeiro leito após a análise das amostras efluentes dos Ensaios 1 (ADD-2,4-D-5) e 3 (AFE-2,4-D-5).



Figura 47 - Curvas de ruptura do 2,4-D no primeiro leito obtidas para os Ensaios 1 (ADD-2,4-D-5) e 3 (AFE-2,4-D-5). Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 ($30 \mu g.L^{-1}$).

Ao se comparar as curvas de ruptura apresentadas na Figura 46 verifica-se que a concentração de ruptura no Ensaio 3 (AFE-2,4-D-5) foi alcançada em um tempo menor (463 minutos) que no Ensaio 1 (ADD-2,4-D-5), onde o ponto de ruptura foi alcançado em 1349 minutos. Esse comportamento pode ser atribuído aos diferentes tipos de amostras de água utilizadas. No Ensaio 1 usaram-se amostras de água destilada e deionizada, enquanto que no Ensaio 3, foram amostras de água filtrada proveniente de ETA.

Para melhor compreensão do efeito da qualidade da água, é importante relatar que a água filtrada proveniente de ETA possui uma fração de matéria orgânica natural (MON) que estava presente na água bruta e que não foi removida totalmente após os processos de coagulação e filtração. A matéria orgânica natural contida na água bruta, constituída por moléculas que abrangem uma larga faixa de distribuição de tamanhos (MATSUI *et al.*, 2002), exerce um efeito negativo na adsorção de

agrotóxicos e outros tipos de microcontaminantes. Segundo Ebie *et al.* (2001), Li *et al.* (2003) e Jarvie *et al.* (2005), esses efeitos ocorrem através dos seguintes mecanismos: competição direta pelos sítios do carvão (exercida pelas moléculas menores) e bloqueio dos poros do carvão (exercido pelas moléculas maiores).

Matsui *et al.* (2002) descrevem que o processo de coagulação remove moléculas de MON que contém em sua estrutura grupos funcionais aromáticos ou insaturados, logo, a coagulação retém moléculas de MON de maiores tamanhos, sendo esta informação confirmada por Ebie *et al.* (2001), que citam que o pré-tratamento da água remove cerca de 58% das partículas maiores. Assim, Matsui *et al.* (2002b) descrevem que em termos de porcentagens, a água coagulada possui quase o dobro de MON constituída pelas menores moléculas quando comparada à água bruta. Jarvie *et al.* (2005) citam que essa fração de MON formada pelas menores moléculas podem ocupar a região microporosa do CAG.

Dessa forma, a água filtrada em estudo possui faixa de tamanho de moléculas menor que a da água coagulada, visto que o objetivo da filtração é remover partículas suspensas e coloidais, além de microorganismos presentes na água (DI BERNARDO, DI BERNARDO e CENTURIONE FILHO, 2002). Assim, o menor tempo de ruptura no Ensaio 3 (AFE-2,4-D-5) pode ser explicado pela presença de matéria orgânica natural na água filtrada. Estas moléculas de MON, devido ao seu pequeno tamanho molecular podem acessar os microporos do carvão (JARVIE *et al.*, 2005), competindo com as moléculas do 2,4-D pelos sítios de adsorção, visto que este agrotóxico também tem acesso aos microporos, conforme já foi comentado. Com esse efeito de competição, a capacidade de adsorção do 2,4-D pelo carvão ativado em água filtrada será diminuída, conforme dados apresentados na Tabela 35.

Tabela 35 - Capacidades de adsorção do 2,4-D no primeiro leito obtidas nos Ensaios 1 (realizado com amostras de água destilada e deionizada) e 3 (realizado com amostras de água filtrada proveniente de ETA) até o ponto de ruptura.

Ensaio	Tempo de ruptura (min)	Massa de 2,4-D adsorvida (mg)	Capacidade de adsorção (mg/g de CAG)
1	1349	63,74	21,7
3	463	20,42	6,93

Comparando a capacidade de adsorção obtida no Ensaio 3 (AFE-2,4-D-5) com a do Ensaio 1 (ADD-2,4-D-5), verifica-se a diminuição de 68% da capacidade de adsorção do carvão em relação ao 2,4-D, o que confirma a influência do tipo de amostras de água utilizada nos ensaios.

Além do monitoramento das concentrações de 2,4-D nas amostras dos efluentes, avaliou-se a evolução da medida de absorção ultravioleta em comprimento de onda de 254 nm. Segundo Lage Filho e Andrade Jr. (2007), a absorbância UV-254 nm é uma alternativa rápida para estimar o conteúdo de matéria orgânica nas amostras de água em estudo. Assim, com esse monitoramento, pretendeu-se verificar a remoção de compostos orgânicos presentes nas amostras de água filtrada proveniente de ETA. Na Figura 48 encontram-se os resultados da análise da matéria orgânica.



Figura 48 - Avaliação da remoção de matéria orgânica para o Ensaio 3 (AFE-2,4-D-5). Condições do ensaio: vazão de $(6,3 \pm 0,4)$ mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor da absorbância (UV-254 nm) da AFE sem fortificação= 0,022 cm⁻¹ (valor médio).

Verifica-se na Figura 48, a tendência das amostras ao longo do processo de adsorção em relação à remoção de matéria orgânica, pois à medida que a solução passou pelos leitos, o valor da absorbância (UV-254 nm) das amostras analisadas

diminuiu. Com isso, as amostras efluentes da segunda coluna apresentaram os menores valores de absorbância (UV-254 nm) quando comparadas com as amostras da solução afluente e com as dos efluentes da segunda coluna.

O valor médio da absorbância (UV-254 nm) obtido foi de $(0,032 \pm 0,004)$ cm⁻¹ para a solução afluente, de $(0,015 \pm 0,006)$ cm⁻¹ para as amostras efluentes da primeira coluna e de $(0,007 \pm 0,004)$ cm⁻¹ para as da segunda coluna. Verifica-se que os valores das absorbâncias (UV-254 nm) nas amostras efluentes da segunda coluna foram reduzidos a valores inferiores à média encontrada para amostras de água filtrada proveniente de ETA sem fortificação $(0,022 \text{ cm}^{-1})$. Isto é um indicativo que neste ensaio, além da remoção do 2,4-D, a fração de matéria orgânica natural presente na água filtrada também foi removida. Como já citado anteriormente, isto é possível visto que essa fração de MON possui dimensões que possibilitam o seu acesso aos microporos do CAG.

A porcentagem de remoção de matéria orgânica nas colunas 1 e 2 foi a mesma, sendo igual a 53%. A remoção média total de 78%, evidenciando a capacidade do CAG em adsorver matéria orgânica.

5.6.2.2. Resultados do Ensaio 4 (em amostras de água filtrada proveniente de ETA fortificadas com 2,4-D)

Neste ensaio utilizou-se como solução de alimentação amostras de água filtrada proveniente de ETA fortificadas com 2,4-D na concentração de 7078 μ g.L⁻¹. O pH médio da solução de alimentação foi 6,67 ± 0,12 e condutividade média de (66,0 ± 9,5) μ S.cm⁻¹. A vazão do sistema foi de (12,5 ± 0,5) mL.min⁻¹ e a taxa de aplicação superficial, 10 m.h⁻¹. Cada leito de adsorção resultou em tempo de contato em vazios de 0,76 minutos. Assim, como os leitos estavam em série, a solução de alimentação fluía ao longo do primeiro e segundo leitos, representando tempos de contato em vazios de 0,76 e 1,52 minutos, respectivamente. Na Figura 49 é apresentada a curva de ruptura do 2,4-D obtida para o primeiro leito.



Figura 49 - Curva de ruptura do 2,4-D do primeiro leito obtida para o Ensaio 4 (AFE-2,4-D-10). Condições do ensaio: vazão de (12,5 \pm 0,5) mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 10 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [2,4-D] = 7078 µg.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 µg.L⁻¹).

Observa-se, na Figura 49, uma descontinuidade dos pontos no intervalo de tempo entre 850 e 1400 minutos. Essa descontinuidade é decorrente das amostras cujas concentrações de 2,4-D ficaram com um valor inferior ao limite de quantificação do método EFS-CLAE-DAD, ou seja, abaixo de 1,0 µg.L⁻¹. Segundo informações da USEPA (2004), curvas de ruptura com características semelhantes à da curva apresentada na Figura 48 são resultantes de uma variedade de fatores, incluindo variabilidade do fluxo no sistema, variação da concentração da solução afluente ou variabilidade de outros parâmetros envolvidos com a qualidade da água, como, por exemplo, pH.

A USEPA, em seu protocolo para avaliação da remoção de microcontaminantes orgânicos, orienta que na determinação do ponto de ruptura em curvas como a obtida para a primeira coluna neste ensaio, seja adotado o tempo correspondente da última amostra coletada antes da amostra que excede o objetivo do tratamento. Assim, o ponto de ruptura do 2,4-D ocorreu em 436 minutos (aproximadamente 7 horas e 16 minutos).

A fim de verificar a quantidade de 2,4-D adsorvido pelo leito, utilizou-se a Equação 12. Até o ponto de ruptura adotado, o leito 1 adsorveu 38,41 mg de 2,4-D, o que corresponde a uma capacidade de adsorção de 6,41 mg de 2,4-D/g de CAG.

Assim como nos anteriores, o Ensaio 4 (AFE-2,4-D-10) foi finalizado antes do tempo previsto. Dessa forma, não houve tempo suficiente para que o ponto de ruptura fosse alcançado na segunda coluna. Com isso, a maioria das amostras coletadas dessa coluna apresentaram concentrações de 2,4-D inferiores ao limite de quantificação da metodologia EFS-CLAE-DAD desenvolvida, ou seja, abaixo de 1,0 µg.L⁻¹. A maior concentração obtida para as amostras efluentes da segunda coluna foi 3,02 µg.L⁻¹.

Na Figura 50 encontram-se as curvas de ruptura do 2,4-D obtidas no primeiro leito após a análise das amostras efluentes dos Ensaios 2 (ADD-2,4-D-5) e 4 (AFE-2,4-D-10).



Figura 50 - Curvas de ruptura do 2,4-D no primeiro leito obtidas nos Ensaios 2 (ADD-2,4-D-10) e 4 (AFE-2,4-D-10). Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 ($30 \mu g.L^{-1}$).

Ao se comparar as curvas de ruptura apresentadas na Figura 50 verifica-se que a concentração de ruptura no Ensaio 4 (AFE-2,4-D-10) foi alcançada em um tempo
menor (436 minutos) que no Ensaio 2 (ADD-2,4-D-10), onde o ponto de ruptura foi alcançado em 1691 minutos.

Como já ocorrido anteriormente, esse comportamento pode ser atribuído aos diferentes tipos de amostras de água utilizadas nos ensaios. No Ensaio 2 utilizou-se amostras de água destilada e deionizada, enquanto que no Ensaio 4 foram utilizadas amostras de água filtrada proveniente de ETA. A matéria orgânica natural de pequeno tamanho molecular presente na água filtrada exerce um efeito de competição com as moléculas de 2,4-D pelo acesso aos microporos do carvão (EBIE *et al.* 2001; MATSUI *et al.*, 2002; LI *et al.* 2003; JARVIE *et al.* 2005). Por causa desse efeito de competição, a capacidade de adsorção do 2,4-D pelo carvão ativado em água filtrada proveniente de ETA foi diminuída, conforme se pode observar nos dados da Tabela 36.

Tabela 36 - Capacidades de adsorção do 2,4-D no primeiro leito obtidas nos Ensaios 2 (realizado com amostras de água destilada e deionizada) e 4 (realizado com amostras de água filtrada) até o ponto de ruptura.

Ensaio	Tempo de ruptura (min)	Massa de 2,4-D adsorvida (mg)	Capacidade de adsorção (mg/g de CAG)
2	1691	134,08	22,4
4	436	38,41	6,41

Comparando a capacidade de adsorção obtida no Ensaio 4 (AFE-2,4-D-10) com a do Ensaio 2 (ADD-2,4-D-10), verifica-se uma diminuição de 71% da capacidade de adsorção do CAG em água filtrada proveniente de ETA.

Na Figura 51 encontram-se as curvas de ruptura do 2,4-D obtidas no primeiro leito após a análise das amostras efluentes dos Ensaios 3 (AFE-2,4-D-5) e 4 (AFE-2,4-D-10).



Figura 51 - Curvas de ruptura do 2,4-D do primeiro leito obtidas nos Ensaios 3 (AFE-2,4-D-5) e 4 (AFE-2,4-D-10). Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 ($30 \mu g.L^{-1}$).

Analisando a Figura 50 verifica-se que o tempo para que o leito alcançasse a concentração de ruptura na primeira coluna foi próximo para os Ensaios 3 (AFE-2,4-D-5) e 4 (AFE-2,4-D-10), sendo iguais a 463 e 436 minutos, respectivamente. O tempo de contato em vazios calculado para estes sistemas foi de 0,72 minutos. Porém, o tempo de contato em vazios experimental dos ensaios 3 e 4 foram de 0,74 e 0,76 minutos, respectivamente. Assim, resultados semelhantes para a capacidade de adsorção já eram esperados, conforme apresentados na Tabela 37, pois Snoeyink e Summers (1999) relatam que processos adsortivos com mesmo tempo de contato e diferentes taxas de escoamento, apresentam mesmo desempenho na adsorção.

Tabela 37 - Capacidades de adsorção do 2,4-D no primeiro leito obtidas nos Ensaios 3 e	: 4
(realizados com amostras de água filtrada proveniente de ETA) até o ponto de ruptura.	

Ensaio	Tempo de	Massa de 2,4-D	Capacidade de adsorção	
	ruptura (min)	adsorvida (mg)	(mg/g de CAG)	
3	463	20,42	6,93	
4	436	38,41	6,41	

De forma análoga ao ensaio anterior, avaliou-se a evolução da medida de absorção ultravioleta em comprimento de onda de 254 nm. A Figura 52 apresenta os resultados da análise da matéria orgânica.



Figura 52 - Avaliação da remoção de matéria orgânica para o Ensaio 4 (AFE-2,4-D-10). Condições do ensaio: vazão de (12,5 \pm 0,5) mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 10 m.h⁻¹; temperatura ambiente. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor da absorbância (UV-254 nm) da AFE sem fortificação= 0,022 cm⁻¹ (valor médio).

Verifica-se na Figura 52 a tendência das amostras ao longo do processo de adsorção quanto a remoção de matéria orgânica, visto que à medida que a solução passa pelas colunas, a absorbância (UV-254 nm) das amostras analisadas vai reduzindo. Assim, de maneira geral, as amostras efluentes da segunda coluna apresentaram os menores valores de absorbância (UV-254 nm) quando comparadas com as amostras das soluções afluentes e com as dos efluentes da segunda coluna (neste caso, após 400 minutos).

O valor médio da absorbância (UV-254 nm) obtida foi de $(0,031 \pm 0,004)$ cm⁻¹ para a solução afluente, de $(0,010 \pm 0,007)$ cm⁻¹ para as amostras efluentes da primeira coluna e de $(0,004 \pm 0,004)$ cm⁻¹ para as da segunda coluna. Observa-se nas amostras efluentes das duas colunas que os valores da absorbância (UV-254 nm)

foram reduzidos a valores inferiores à média encontrada para amostras de água filtrada proveniente de ETA sem fortificação (0,022 cm⁻¹). Isto é um indicativo que neste ensaio, assim como no anterior, além da remoção do 2,4-D, a fração de matéria orgânica natural presente na água filtrada também foi removida.

A porcentagem de remoção de matéria orgânica no primeiro leito foi de 68% e no segundo, de 60%, sendo a remoção média total de 87%, evidenciando a capacidade de adsorção de matéria orgânica pelo CAG.

5.6.3. Ensaios 5 e 6: diferentes tipos de água fortificadas com 2,4-D e atrazina

Os ensaios 5 (ADD-2,4-D/atzn-5) e 6 (AFE-2,4-D/atzn-10) foram realizados com amostras de água destilada/deionizada e filtrada proveniente de ETA, respectivamente, fortificadas com a mistura de 2,4-D e atrazina. Na Tabela 38 são apresentadas as condições experimentais utilizadas.

Darâmatroa	Ensaio 5		Ensaio 6	
Fardinetros	coluna 1	coluna 2	coluna 1	coluna 2
Tempo de contato em vazios (min)	0,72	0,72	0,74	0,74
Vazão média (mL.min ⁻¹)	$6,5 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,5$	6,3 ± 0,1	6,3 ± 0,1
Taxa de aplicação superficial (m.h ⁻¹)	5,0	5,0	5,0	5,0
Diâmetro da coluna (cm)	1,0	1,0	1,0	1,0
Comprimento do leito (cm)	5,6	5,7	5,8	5,8
Massa de CAG (g)	2,9455	2,9455	2,9453	2,9453
Densidade do leito (g.mL ⁻¹)	0,67	0,66	0,65	0,65
Concentração média de 2,4-D (µg.L⁻¹)	3627	-	3573	-
Concentração média de atrazina (µg.L ⁻¹)	3326	-	3475	-
Duração do ensaio (min)	19	976	21	50

Tabela 38 - Parâmetros experimentais dos ensaios 5 (realizado com amostras de água destilada e deionizada) e 6 (realizado com amostras de água filtrada proveniente de ETA).

5.6.3.1. Resultados do Ensaio 5 (em amostras de água destilada e deionizada fortificadas com a mistura de 2,4-D e atrazina)

Neste ensaio utilizou-se como solução de alimentação amostras de água destilada e deionizada fortificadas com a mistura de 2,4-D e atrazina, nas concentrações médias de 3627 μ g.L⁻¹ e 3326 μ g.L⁻¹, respectivamente, totalizando uma concentração média de agrotóxicos igual a 6953 μ g.L⁻¹. O pH médio dessa solução de alimentação foi 6,89 ± 0,28 e a condutividade média foi de (21 ± 19) μ S.cm⁻¹. A vazão média do sistema foi de (6,5 ± 0,5) mL.min⁻¹ e a taxa de aplicação superficial, 5,0 m.h⁻¹. Cada leito de adsorção resultou em tempo de contato em vazios de 0,72 minutos. Assim, como os leitos estavam em série, a solução de alimentação fluía ao longo do primeiro e segundo leitos, representando tempos de contato em vazios de 0,72 e 1,44 minutos, respectivamente. Na Figura 53 encontram-se as curvas de ruptura do 2,4-D obtidas para o primeiro e segundo leitos.



Figura 53 - Curvas de ruptura do 2,4-D dos leitos 1 e 2 obtidas para o Ensaio 5 (ADD-2,4-D/atzn-5). Condições do ensaio: vazão de $(6,5 \pm 0,5)$ mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [2,4-D] = 3627 µg.L⁻¹, [atrazina] = 3326 µg.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 µg.L⁻¹).

Com o auxílio do programa Origin 6.0 determinou-se que o ponto de ruptura do 2,4-D no primeiro leito ocorreu em 113 minutos (aproximadamente 1 hora e 53 minutos). Verificou-se, também, que este leito alcançou o ponto de exaustão em aproximadamente 1500 minutos (correspondente a 25 horas). O segundo leito, por sua vez, alcançou o ponto de ruptura em 494 minutos (aproximadamente 8 horas e 14 minutos).

A fim de verificar a quantidade de 2,4-D adsorvido por cada leito, utilizou-se a Equação 12. Até o ponto de ruptura, o primeiro leito adsorveu 2,63 mg de 2,4-D e o leito 2 adsorveu 8,91 mg de 2,4-D. Esses valores correspondem a capacidades de adsorção de 0,89 mg de 2,4-D / g de CAG e de 3,02 mg de 2,4-D/g de CAG, para o primeiro e segundo leitos, respectivamente. Assim, somando as capacidades obtidas em cada leito, tem-se a capacidade do sistema, sendo, neste ensaio, igual a 3,91 mg de 2,4-D/g de CAG.

Comparando as curvas de ruptura do 2,4-D obtidas para as colunas 1 e 2 (Figura 53), nota-se que a concentração de ruptura foi alcançada em um tempo menor na primeira coluna (em 113 minutos), enquanto que na segunda, este tempo foi maior (494 minutos). Esse comportamento pode ser explicado através do tempo de contato em vazios dos leitos de adsorção. Como os leitos estão em série, o tempo de contato em vazios foi de 0,72 minutos para o primeiro e de 1,44 minutos para o segundo leito. Assim, por possuir um tempo de contato em vazios maior, o leito da segunda coluna adsorveu uma maior quantidade de 2,4-D, pois, conforme relatos de Chen, Loo e Wang (2011), as moléculas do adsorvato dispunham de um tempo maior para acessar os poros do CAG.

A fim de avaliar a influência da atrazina na curva de ruptura do 2,4-D, construiu-se um gráfico com as curvas de rupturas dos agrotóxicos obtidas para as duas colunas, conforme apresentado na Figura 54.



Figura 54 - Curvas de ruptura do 2,4-D e da atrazina obtidas para o Ensaio 5 (ADD-2,4-D/atzn-5). Condições do ensaio: vazão de $(6,5 \pm 0,5)$ mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [2,4-D] = 3627 µg.L⁻¹, [atrazina] = 3326 µg.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 µg.L⁻¹).

Considerando as curvas de ruptura do 2,4-D e da atrazina obtidas para a primeira coluna, verifica-se que, para concentrações de agrotóxicos iguais a 30 µg.L⁻¹, a curva correspondente ao 2,4-D alcançou esse valor em um tempo de 113 minutos, enquanto que a correspondente à atrazina alcançou em 304 minutos. Da mesma maneira e considerando a mesma concentração, com as curvas de ruptura da segunda coluna, a curva do 2,4-D alcançou a ruptura em 494 minutos e a curva de atrazina alcançou o ponto de ruptura em 1519 minutos.

Esse comportamento mostra a preferência do carvão ativado pelas moléculas da atrazina. Isso pode ser confirmado após a análise das propriedades deste herbicida: é pouco solúvel em água (solubilidade entre 30 e 35 mg.L⁻¹) e possui log Kow igual a 1,30, o que lhe caracteriza como um composto hidrofóbico, segundo Stackelberg *et al.* 2007. Além disso, o próprio pH médio da solução afluente (6,89 ± 0,28) favorece a adsorção da atrazina, visto que o pKa do seu ácido conjugado é de 1,7, garantindo que no pH das soluções de alimentação utilizadas neste ensaio, as moléculas de

atrazina estavam na forma não dissociada, favorecendo a sua adsorção perante o 2,4-D, cujo pKa é de 2,87.

5.6.3.2. Resultados do Ensaio 6 (em amostras de água filtrada proveniente de ETA fortificadas com a mistura de 2,4-D e atrazina)

Neste ensaio utilizou-se como solução de alimentação amostras de água filtrada proveniente de ETA fortificadas com a mistura de 2,4-D e atrazina, nas concentrações médias de 3573 μ g.L⁻¹ e 3475 μ g.L⁻¹, respectivamente, totalizando uma concentração média de agrotóxicos de 7048 μ g.L⁻¹. O pH médio dessa solução de alimentação foi 6,91 ± 0,18 e a condutividade média foi (74 ± 15) μ S.cm⁻¹. A vazão média do sistema foi de (6,3 ± 0,1) mL.min⁻¹ e a taxa de aplicação superficial, 5,0 m.h⁻¹. Cada leito de adsorção resultou em tempo de contato em vazios de 0,74 minutos. Assim, como os leitos estavam em série, a solução de alimentação fluía ao longo do primeiro e segundo leitos, representando um tempo de contato em vazios de 0,74 e 1,48 minutos, respectivamente. Na Figura 55 encontra-se a curva de ruptura do 2,4-D obtida para a primeira e segunda colunas, após a análise das amostras efluentes.



Figura 55 - Curvas de ruptura do 2,4-D dos leitos 1 e 2 obtidas para o Ensaio 6 (AFE-2,4-D/atzn-5). Condições do ensaio: vazão de $(6,3 \pm 0,1)$ mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [2,4-D] = 3573 µg.L⁻¹, [atrazina] = 3475 µg.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 µg.L⁻¹).

Com o auxílio do programa Origin 6.0 verificou-se a impossibilidade de obter o tempo de ruptura para o primeiro leito, pois não houve aumento gradual da concentração de 2,4-D no efluente, sendo que na segunda amostra coletada, onde foi possível quantificar o analito, a concentração de 2,4-D já era de 38,82 µg.L⁻¹(em 231 minutos). Assim, apenas pode-se supor que o ponto de ruptura ocorreu pouco antes de 231 minutos (3 horas e 51 minutos). Em relação a coluna 2, verifica-se que o ponto de ruptura ocorreu no tempo de 1126 minutos (aproximadamente 18 horas e 46 minutos).

Apesar do tempo de ruptura obtido do primeiro leito ser uma aproximação, com o objetivo de verificar a quantidade de 2,4-D adsorvido pelo leito, utilizou-se a Equação 12. Até o ponto de ruptura, o leito 1 adsorveu aproximadamente 5,16 mg de 2,4-D e o leito 2 adsorveu 19,97 mg. Esses valores correspondem a capacidades de adsorção de 1,75 mg de 2,4-D/g de CAG e de 6,78 mg de 2,4-D/g de CAG, para o primeiro e segundo leitos, respectivamente. A capacidade total do sistema, obtida pela soma das capacidades de cada leito, foi de 8,53 mg de 2,4-D/g de CAG.

Comparando as curvas de ruptura do 2,4-D obtidas para as duas colunas deste ensaio (Figura 55), observa-se entre as curvas o mesmo comportamento observado nas curvas de rupturas para as colunas do Ensaio 5 (ADD-2,4-D/atzn-5). Como já foi mencionado anteriormente, um maior tempo de contato em vazios (no caso do segundo leito) favorecerá o processo de adsorção, o que pode ser confirmado pelos valores obtidos para as capacidades de adsorção (de 1,75 mg de 2,4-D / g de CAG e 6,78 mg de 2,4-D / g de CAG, para o primeiro e segundo leitos, respectivamente).

A fim de avaliar a influência da atrazina na curva de ruptura do 2,4-D em amostras de água filtrada proveniente de ETA, construiu-se um gráfico com as curvas de rupturas obtidas para esses dois compostos, conforme mostra a Figura 56.



Figura 56 - Curvas de ruptura do 2,4-D e da atrazina obtidas para o Ensaio 6 (AFE-2,4-D/atzn-5). Condições do ensaio: vazão de $(6,5 \pm 0,5)$ mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [2,4-D] = 3573 µg.L⁻¹, [atrazina] = 3475 µg.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 µg.L⁻¹).

Considerando as curvas de ruptura do 2,4-D e da atrazina obtidas para o primeiro leito, verifica-se que, para concentrações de agrotóxicos iguais a 30 µg.L⁻¹, a curva correspondente ao 2,4-D alcança esse valor em um tempo de 231 minutos,

enquanto que a correspondente à atrazina alcança em 439 minutos. Da mesma maneira e considerando a mesma concentração, com as curvas de ruptura do segundo leito, a curva do 2,4-D alcança a ruptura em 1126 minutos e a curva de atrazina alcança o ponto de ruptura em 1427 minutos. Apesar da água deste ensaio ser filtrada proveniente de ETA, verificou-se o mesmo comportamento obtido para as curvas de ruptura do Ensaio 5 (ADD-2,4-D/atzn-5), ou seja, a adsorção preferencial da atrazina, pelos motivos já citados anteriormente.

Na Tabela 39 encontram-se as capacidades de adsorção obtidas para os Ensaios 5 (ADD-2,4-D/atzn-5) e 6 (AFE-2,4-D/atzn-5).

Tabela 39 - Capacidades de adsorção do 2,4-D obtidas nos Ensaios 5 (realizado em amostras de água destilada e deionizada) e 6 (realizado em amostras de água filtrada proveniente de ETA) até o ponto de ruptura.

Encoio	Capacidade de adsorção (mg/g de CAG)			
Elisalu	coluna 1	coluna 2	Sistema (total)	
5	0,89	3,02	3,91	
6	1,75	6,78	8,53	

De acordo com os dados da Tabela 39, a capacidade de adsorção de 2,4-D pelo CAG em amostras de água filtrada é maior que em amostras de água destilada e deionizada. Esse comportamento pode ser atribuído à presença de matéria orgânica natural nas amostras de água filtrada proveniente de ETA. Segundo Moraes, Santana e Rezende (2004), a MON presente na água pode reter as moléculas de 2,4-D, influenciando no processo de adsorção em CAG.

De forma análoga aos ensaios anteriores, avaliou-se a evolução da medida de absorção ultravioleta em comprimento de onda de 254 nm. Na Figura 57 encontramse os resultados da análise da matéria orgânica.



Figura 57 - Avaliação da remoção de matéria orgânica para o Ensaio 6 (AFE-2,4-D/atzn-5). Condições do ensaio: vazão de $(6,3 \pm 0,1)$ mL.min⁻¹; taxa de escoamento de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; absorbância (UV-254 nm) da AFE sem fortificação = 0,022 cm⁻¹ (valor médio).

O valor médio da absorbância (UV-254 nm) obtida foi de $(0,21 \pm 0,02)$ cm⁻¹ para a solução afluente, de $(0,17 \pm 0,06)$ cm⁻¹ para as amostras efluentes da primeira coluna e de $(0,13 \pm 0,04)$ cm⁻¹ para as da segunda coluna. A porcentagem de remoção de matéria orgânica no primeiro leito foi de 19 % e no segundo, de 24%, sendo a remoção total média de 40%, evidenciando a capacidade do CAG na remoção de matéria orgânica. Como os valores da absorbância (UV-254 nm) das amostras efluentes da segunda coluna ficaram acima do valor obtido para as amostras de água filtrada proveniente de ETA sem fortificação (0,022 nm), nada se pode afirmar sobre uma possível remoção de matéria orgânica natural.

5.6.4. Ensaios 7 e 8: diferentes tipos de amostras de água fortificadas com 2,4-D e 2,4,5-T

Os ensaios 7 (ADD-2,4-D/2,4,5-T-5) e 8 (AFE-2,4-D/2,4,5-T-5) foram realizados com amostras de água destilada/deionizada e filtrada proveniente de ETA,

respectivamente, fortificadas com mistura de 2,4-D e 2,4,5-T. A Tabela 40 apresenta as condições experimentais utilizadas.

Darâmatroa	Ensaio 7		Ensaio 8	
Parametros	coluna 1	coluna 2	coluna 1	coluna 2
Tempo de contato em vazios (min)	0,75	0,75	0,70	0,70
Vazão média (mL.min ⁻¹)	$6,2 \pm 0,5$	$6,2 \pm 0,5$	6,7 ± 0,1	6,7 ± 0,1
Taxa de aplicação superficial (m.h ⁻¹)	5,0	5,0	5,0	5,0
Diâmetro da coluna (cm)	1,0	1,0	1,0	1,0
Comprimento do leito (cm)	5,4	5,4	5,7	5,7
Massa de CAG (g)	2,9454	2,9452	2,9450	2,9453
Densidade do leito (g.mL ⁻¹)	0,69	0,69	0,66	0,66
Concentração média de 2,4-D (µg.L ⁻¹)	3513	-	3511	-
Concentração média de	2700		2727	
2,4,5-T (µg.L ⁻¹)	3799	-	3721	-
Duração do ensaio (min)	21	76	19	17

Tabela 40 - Parâmetros experimentais dos ensaios 7 (realizado com amostras de água destilada e deionizada) e 8 (realizado com amostras de água filtrada proveniente de ETA).

5.6.4.1. Resultados do Ensaio 7 (em amostras de água destilada e deionizada fortificadas com a mistura de 2,4-D e 2,4,5-T)

Neste ensaio utilizou-se como solução de alimentação amostras de água destilada e deionizada fortificadas com a mistura de 2,4-D e 2,4,5-T, nas concentrações médias de $3513 \ \mu g.L^{-1}$ e $3799 \ \mu g.L^{-1}$, respectivamente, totalizando uma concentração média de agrotóxicos de $7312 \ \mu g.L^{-1}$. O pH médio dessa solução de alimentação foi 7,03 ± 0,15 e a condutividade média foi de $(31 \pm 15) \ \mu S.cm^{-1}$. A vazão média do sistema foi de $(6,2 \pm 0,5) \ m L.min^{-1}$ e a taxa de aplicação superficial, 5,0 m.h⁻¹. Cada leito de adsorção resultou em tempo de contato em vazios de 0,75 minutos. Assim, como os leitos estavam em série, a solução de alimentação fluía ao longo do primeiro e segundo leitos, representando tempo de contato em vazios de 0,75 e 1,50 minutos,

respectivamente. A Figura 58 apresenta a curva de ruptura do 2,4-D obtida para a primeira e segunda colunas.



Figura 58 - Curvas de ruptura do 2,4-D dos leitos 1 e 2 obtidas para o Ensaio 7 (ADD-2,4-D/2,4,5-T-5). Condições do ensaio: vazão de (6,2 ± 0,5) mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [2,4-D] = 3513 μ g.L⁻¹, [2,4,5-T] = 3799 μ g.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 μ g.L⁻¹).

Comparando as curvas de ruptura do 2,4-D obtidas para duas colunas, percebe-se que a da segunda coluna apresentou aumento mais gradual da concentração efluente de 2,4-D, visto que a concentração de ruptura foi alcançada no tempo de 1377 minutos (22 horas e 57 minutos), enquanto que na primeira coluna, a concentração de ruptura foi alcançada em 1199 minutos (19 horas e 59 minutos). Esse comportamento pode ser atribuído ao tempo de contato em vazios. Conforme já mencionado, os leitos possuíam o mesmo tempo de contato em vazios, ou seja, de 0,75 minutos, e como estavam em série, o tempo de contato em vazios total foi de 1,5 minutos, favorecendo o processo de adsorção.

A fim de verificar a quantidade de 2,4-D adsorvida pelos leitos, utilizou-se a Equação 12. Até o ponto de ruptura, o primeiro leito adsorveu 25,89 mg de 2,4-D e o segundo

leito adsorveu 3,85 mg de 2,4-D. Esses valores correspondem a capacidades de adsorção de 8,79 mg de 2,4-D/g de CAG e de 1,31 mg de 2,4-D/g de CAG, para o primeiro e segundo leitos, respectivamente. A capacidade de adsorção total do sistema foi de 10,1 mg de 2,4-D/g de CAG.

Verificou-se que a capacidade de adsorção do 2,4-D foi maior no primeiro leito (8,79 mg/g de CAG) do que no segundo (1,31 mg/g de CAG), conforme dados da Tabela 41.

	Capacidade de adsorção (mg/g de CAG)			
Agrotoxico	coluna 1	coluna 2	Sistema (total)	
2,4-D	8,79	1,31	10,1	

Tabela 41 - Capacidades de adsorção do 2,4-D obtidas nos Ensaios 7 (realizado com amostras de água destilada e deionizada) até o ponto de ruptura.

Não há informações nas literaturas consultadas que expliquem esse comportamento. Como esse resultado foi obtido a partir de um único ensaio, sem repetição, e considerando que oscilações no sistema podem acontecer, faz-se necessário a realização de mais ensaios nas mesmas condições experimentais do Ensaio 7 (ADD-2,4-D/2,4,5-T-5) para verificar se esse comportamento se repetirá.

A fim de avaliar a influência do 2,4,5-T na curva de ruptura do 2,4-D em amostras de água destilada e deionizada, construiu-se um gráfico com as curvas de ruptura desses compostos em cada uma das colunas, conforme apresentado na Figura 59.



Figura 59 - Curvas de ruptura do 2,4-D e do 2,4,5-T obtidas para o Ensaio 7 (ADD-2,4-D/2,4,5-T-5). Condições do ensaio: vazão de (6,7 ± 0,1) mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [2,4-D] = 3513 μ g.L⁻¹, [2,4,5-T] = 3799 μ g.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 μ g.L⁻¹).

Considerando as curvas de ruptura do 2,4-D e do 2,4,5-T obtidas para a primeira coluna, verifica-se que para concentrações de agrotóxicos iguais a 30 µg.L⁻¹, a curva correspondente ao 2,4-D alcançou esse valor em um tempo de 1199 minutos, enquanto que a correspondente ao 2,4,5-T alcançou em 1206 minutos. Da mesma maneira e considerando a mesma concentração, com as curvas de ruptura obtidas para a segunda coluna, a curva do 2,4-D alcançou a ruptura em 1377 minutos e a curva do 2,4,5-T alcançou o ponto de ruptura em 2144 minutos.

Esse comportamento pode ser atribuído à adsorção preferencial que o 2,4,5-T possui sobre o 2,4-D em adsorventes hidrofóbicos, como o carvão ativado. Apesar de serem da família dos ácidos fenoxiacéticos, algumas propriedades desses compostos são bem diferentes. O 2,4,5-T é pouco solúvel em água (278 mg.L⁻¹) quando comparado com o 2,4-D (900 mg.L⁻¹) e possui log K_{ow} igual a 4,00, o que lhe

confere característica hidrofóbica, possuindo maior afinidade com o carvão ativado (para o 2,4-D o valor de log K_{ow} é 0,83).

Apesar do pH da solução afluente igual a (7,03 \pm 0,15) não favorecer sua adsorção, segundo Bansal e Goyal (2005), sua ligação com o CAG pode ser possibilitada pelas interações dispersivas que ocorrem entre o seu anel aromático e os elétrons π do adsorvente.

A Portaria MS nº 2914 (BRASIL, 2011) estabelece que a soma das concentrações dos agrotóxicos 2,4-D e 2,4,5-T em águas destinadas ao consumo humano não deve exceder a concentração máxima permitida de 30 μ g.L⁻¹. Dessa forma, para analisar o ponto de ruptura nessa situação construiu-se um gráfico de ruptura para a mistura (2,4-D + 2,4,5-T), conforme apresentada na Figura 60.



Figura 60 - Curvas de ruptura da mistura (2,4-D + 2,4,5-T) obtidas para o Ensaio 7 (ADD-2,4-D/2,4,5-T-5). Condições do ensaio: vazão de (6,2 ± 0,5) mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [agrotóxicos] = 7312 μ g.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 μ g.L⁻¹).

Com o auxílio do programa Origin 6.0 determinou-se que o ponto de ruptura da mistura (2,4-D + 2,4,5-T) no primeiro leito ocorreu em 1032 minutos

(aproximadamente 17 horas e 12 minutos). Para o segundo leito, o tempo de ruptura ocorreu em 1376 minutos (aproximadamente 22 horas e 56 minutos).

A fim de verificar a quantidade de agrotóxicos (2,4-D + 2,4,5-T) adsorvido por cada leito, utilizou-se a Equação 12. Até o ponto de ruptura, o primeiro leito adsorveu aproximadamente 46,60 mg da mistura de herbicidas, enquanto que o segundo, adsorveu 15,51 mg. Esses valores correspondem a capacidades de adsorção de 15,8 mg da mistura / g de CAG e de 5,27 mg da mistura / g de CAG, para o primeiro e segundo leitos, respectivamente. A capacidade de adsorção do sistema foi de 20,8 mg da mistura / g de CAG.

5.6.4.2. Resultados do Ensaio 8 (em amostras de água filtrada proveniente de ETA fortificadas com a mistura de 2,4-D e 2,4,5-T)

Neste ensaio utilizou-se como solução de alimentação amostras de água filtrada proveniente de ETA fortificadas com a mistura de 2,4-D e 2,4,5-T, nas concentrações médias de 3511 μ g.L⁻¹ e 3727 μ g.L⁻¹, respectivamente, totalizando uma concentração de agrotóxicos de 7238 μ g.L⁻¹. O pH médio dessa solução foi 7,14 ± 0,34 e a condutividade média foi de (86 ± 38) μ S.cm⁻¹. A vazão média do sistema foi de (6,7 ± 0,1) mL.min⁻¹ e a taxa de aplicação superficial, 5,0 m.h⁻¹. Cada leito de adsorção resultou em tempo de contato em vazios de 0,70 minutos. Assim, como os leitos estavam em série, a solução de alimentação fluía ao longo do primeiro e segundo leitos, representando um tempo de contato em vazios de 0,70 e 1,40 minutos, respectivamente. Na Figura 61encontram-se as curvas de ruptura do 2,4-D obtida para as duas colunas.



Figura 61 - Curvas de ruptura do 2,4-D dos leitos 1 e 2 obtidas para o Ensaio 8 (AFE-2,4-D/2,4,5-T-5). Condições do ensaio: vazão de (6,7 ± 0,1) mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [2,4-D] = 3511 μ g.L⁻¹, [2,4,5-T] = 3727 μ g.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 μ g.L⁻¹).

Comparando as curvas de ruptura do 2,4-D obtidas para as duas colunas, percebese que a da segunda coluna apresentou aumento mais gradual da concentração efluente de 2,4-D, visto que a concentração de ruptura foi alcançada no tempo de 1203 minutos (20 horas e 3 minutos), enquanto que na primeira coluna, a concentração de ruptura foi alcançada em 98,94 minutos (1 hora e 39 minutos). Esse comportamento pode ser atribuído ao tempo de contato em vazios. Conforme já mencionado, os dois leitos possuíam o mesmo tempo de contato em vazios, ou seja, de 0,70 minutos, e como estavam em série, o tempo de contato em vazios total foi de 1,4 minutos, favorecendo o processo de adsorção.

A fim de verificar a quantidade de 2,4-D adsorvida por cada leito, utilizou-se a Equação 12. Até o ponto de ruptura, o primeiro leito adsorveu 2,31 mg de 2,4-D e o segundo, 25,7 mg de 2,4-D. Esses valores correspondem a capacidades de adsorção de 0,78 mg de 2,4-D/g de CAG e de 8,74 mg de 2,4-D/g de CAG, para o primeiro e segundo leitos, respectivamente. A capacidade de adsorção total do sistema foi de 9,52 mg de 2,4-D/g de CAG.

De maneira análoga ao realizado no Ensaio 7 (ADD-2,4-D/2,4,5-T-5), a fim de avaliar a influência do 2,4,5-T na curva de ruptura do 2,4-D em amostras de água filtrada proveniente de ETA, construiu-se um gráfico com as curvas de ruptura desses compostos, conforme apresentados na Figura 62.



Figura 62 - Curvas de ruptura do 2,4-D e do 2,4,5-T obtidas para o Ensaio 8 (AFE-2,4-D/2,4,5-T-5). Condições do ensaio: vazão de (6,7 ± 0,1) mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [2,4-D] = 3511 μ g.L⁻¹, [2,4,5-T] = 3727 μ g.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 μ g.L⁻¹).

Considerando as curvas de ruptura do 2,4-D e do 2,4,5-T obtidas para a primeira coluna, verifica-se que, para concentrações de agrotóxicos iguais a 30 µg.L⁻¹, a curva correspondente ao 2,4-D alcançou esse valor em um tempo de 98,94 minutos, enquanto que a correspondente ao 2,4,5-T alcançou em 114 minutos. Da mesma maneira e considerando a mesma concentração, com as curvas de ruptura da segunda coluna, a curva do 2,4-D alcançou a ruptura em 1203 minutos e a curva do 2,4,5-T alcançou o ponto de ruptura em 1364 minutos. Com essas informações, verifica-se que mesmo em amostras de água filtrada proveniente de ETA, o 2,4,5-T

possui adsorção preferencial perante o 2,4-D, conforme motivos anteriormente explicados.

Seguindo as orientações da Portaria MS nº2914 (BRASIL, 2011), que estabelece que a concentração máxima permitida de 2,4-D + 2,4,5-T em águas para consumo humano é de 30 μ g.L⁻¹, para determinar o tempo correspondente ao ponto de ruptura de mistura de agrotóxicos (2,4-D + 2,4,5-T), construiu-se um gráfico, conforme apresentado na Figura 63.



Figura 63 - Curvas de ruptura da mistura (2,4-D + 2,4,5-T) obtidas das análises das amostras efluentes obtidas para o Ensaio 8 (AFE-2,4-D/2,4,5-T-5). Condições do ensaio: vazão de (6,7 ± 0,1) mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; [agrotóxicos] = 7238 μ g.L⁻¹. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 μ g.L⁻¹).

Com o auxílio do programa Origin 6.0, verificou-se a impossibilidade da obtenção do tempo de ruptura para o primeiro leito, visto que não houve aumento gradual da concentração de agrotóxicos no efluente, pois na primeira amostra coletada, a soma das concentrações da mistura de agrotóxicos no efluente foi de 33,04 µg.L⁻¹ (no tempo de 97 minutos). Com os dados obtidos, apenas pode-se supor que a ruptura ocorreu próximo a 97 minutos (1 hora e 37 minutos). Para o segundo leito, verifica-

se que o ponto de ruptura ocorreu no tempo de 1170 minutos (aproximadamente 19 horas e 30 minutos).

Apesar do tempo de ruptura no primeiro leito ser uma aproximação, com o objetivo de verificar a quantidade da mistura de (2,4-D + 2,4,5-T) adsorvida pelo CAG, utilizou-se a Equação 12. Até o ponto de ruptura, o primeiro leito adsorveu aproximadamente 4,64 mg da mistura e o segundo, 51,37 mg. Esses valores correspondem a capacidades de adsorção de 1,58 mg da mistura/g de CAG e de 17,4 mg da mistura/g de CAG, para o primeiro e segundo leitos, respectivamente. A capacidade do sistema foi de 19,0 mg da mistura/g de CAG.

Na Tabela 42 encontram-se as capacidades de adsorção obtidas para os Ensaios 7 (ADD-2,4-D/2,4,5-T-5) e 8 (AFE-2,4-D/2,4,5-T-5).

Tabela 42 - Capacidades de adsorção obtidas nos Ensaios 7 (realizado com amostras de água destilada e deionizada) e 8 (realizado com amostras de água filtrada proveniente de ETA) até o ponto de ruptura.

Encoio	Capacidade de adsorção do 2,4-D (mg/g de CAG)				
Elisalu	coluna 1 coluna 2		Sistema (total)		
7 (ADD)	8,79	1,31	10,1		
8 (AFE)	0,78	8,74	9,52		
	Capacidade de adsorção da mistura (2,4-D + 2,4,5-T)				
Ensaio	(mg/g de CAG)				
	coluna 1	coluna 2	Sistema (total)		
7 (ADD)	15,51	5,27	20,8		
8 (AFE)	1,58	17,4	19,0		

A menor capacidade de adsorção obtido no Ensaio 8 (AFE-2,4-D/2,4,5-T-5) pode ser atribuída ao uso de amostras de água filtrada proveniente de ETA. Já foi mencionado, que a água filtrada possui moléculas de MON que podem competir pelos sítios ativos do carvão, juntamente com os pesticidas, ou bloquear a acessibilidade aos microporos do CAG.

Para este ensaio, também se avaliou a evolução da medida de absorção ultravioleta em comprimento de onda de 254 nm. Na Figura 64 encontram-se os resultados da análise da matéria orgânica.



Figura 64 - Avaliação da remoção de matéria orgânica para o Ensaio 8 (AFE-2,4-D/2,4,5-T-5). Condições do ensaio: vazão de (6,7 \pm 0,1) mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente; absorbância (UV-254 nm) da AFE sem fortificação= 0,022 cm⁻¹ (valor médio).

O valor médio da absorbância (UV-254 nm) obtido foi de $(0,082 \pm 0,036)$ cm⁻¹ para a solução afluente, de $(0,070 \pm 0,021)$ cm⁻¹ para as amostras efluentes do primeiro leito e de $(0,111 \pm 0,085)$ cm⁻¹ para as do segundo leito. Como os valores da absorbância (UV-254 nm) das amostras efluentes do segundo leito ficaram acima do valor obtido para as amostras de água filtrada proveniente de ETA sem fortificação (0,022 nm), nada se pode afirmar sobre uma possível remoção de matéria orgânica natural.

Na Tabela 43 encontram-se as capacidades de adsorção para o 2,4-D e para a mistura 2,4,5-T obtidas a partir dos oito ensaios realizados.

		Capacida	ade de adsorçã	ão de 2,4-D	
Ensaio	Código		(mg/g de CA	G)	
		Coluna 1	Coluna 2	Sistema (total)	
1	ADD-2,4-D-5	21,7	-	-	
2	ADD-2,4-D-10	22,4	-	-	
3	AFE-2,4-D-5	6,93	-	-	
4	AFE-2,4-D-10	6,41	-	-	
5	ADD-2,4-D/atzn-5	0,89	3,02	3,91	
6	AFE-2,4-D/atzn-5	1,75	6,78	8,53	
7	ADD-2,4-D/2,4,5-T-5	8,79	1,31	10,1	
8	AFE-2,4-D/2,4,5-T-5	0,78	8,74	9,52	
		Capacidade d	e adsorção da	mistura (2,4-D +	
Fnsaio		2,4,5-T)			
Elisalo	Código	(mg/g de CAG)			
		Coluna 1	Coluna 2	Sistema (total)	
7	ADD-2,4-D/2,4,5-T-5	15,5	5,27	20,8	
8	AFE-2,4-D/2,4,5-T-5	1,58	17,4	19,0	

Tabela 43 – Capacidades de adsorção para o 2,4-D e para a mistura (2,4-D + 2,4,5-T) obtidos nos Ensaios de 1 a 8.

Um dos objetivos específicos deste trabalho era o monitoramento de 2,4-DCP nas amostras efluentes. Esse monitoramento foi realizado para verificar se o 2,4-D poderia estar se degradando, produzindo o seu metabólito principal, o 2,4-DCP. Porém, em nenhuma das amostras coletadas das colunas de CAG detectou-se a sua presença. Possíveis explicações para este comportamento são: o tempo de duração dos ensaios não foi suficiente para a degradação do 2,4-D, possibilitando a formação do 2,4-DCP. Além disso, caso o 2,4-DCP tenha sido formado, sua concentração poderia estar abaixo do limite de detecção do método EFS-CLAE-DAD e por isso, sua presença nas amostras efluentes não foi detectada.

A Análise de Variância (ANOVA) indicou que as concentrações dos adsorvatos nas soluções afluentes entre os ensaios 1, 2, 3 e 4 (para o 2,4-D); 5 e 6 (para o 2,4-D e atrazina); 7 e 8 (para o 2,4-D e 2,4,5-T) são estatisticamente iguais entre si. Os resultados encontram-se no Apêndice D.

6. CONCLUSÕES

Através do presente trabalho pode-se concluir que:

- A metodologia multirresíduo desenvolvida apresentou linearidade, precisão, recuperação, limites de detecção e de quantificação adequados, segundo as normas consultadas, para a determinação e quantificação dos agrotóxicos 2,4-D, 2,4,5-T e atrazina em amostras de água destilada/deionizada e água filtrada proveniente de ETA.
- Para o metabólito 2,4-DCP, a metodologia multirresíduo desenvolvida não apresentou bons resultados de recuperação em cartucho C-8 (recuperações abaixo de 70% com coeficientes de variação acima de 20%).
- Com o método EFS-CLAE-DAD foi possível quantificar os agrotóxicos em baixas concentrações, permitindo que fossem atendidos os limites estabelecidos pela Portaria MS nº 2914/2011.
- O carvão ativado granular é predominantemente microporoso, apresentando também mesoporos. A técnica de espectroscopia no infravermelho indicou a presença de grupamentos com características básicas (alcoólicos ou fenólicos) em sua superfície, justificando o valor do seu pH (9,15).
- As capacidades de adsorção obtidas para os ensaios realizados com amostras de água destilada e deionizada fortificadas somente com 2,4-D, apresentaram valores maiores (21,7 e 22,4 mg de 2,4-D/g de CAG) que a obtida, na literatura, em função da isoterma de Freundlich (11,3 mg de 2,4-D / g de CAG). Assim, o uso de sistemas RSSCT, nas condições estudadas, são suficientes para prever o desempenho do CAG.
- As capacidades de adsorção nos ensaios realizados com amostras de água filtrada proveniente de ETA fortificadas somente com 2,4-D também foram superiores (6,93 e 6,41 mg de 2,4-D/g de CAG) ao valor encontrado na literatura (2,18 mg de 2,4-D / g de CAG) obtida a partir de isotermas.
- Ao se comparar ensaios realizados nas mesmas condições experimentais mas com diferentes tipos de amostras de água, verificou-se, nos ensaios realizados com amostras de água filtrada proveniente de ETA, a influência da

matéria orgânica natural no processo de adsorção, reduzindo a capacidade de adsorção dos agrotóxicos pelo CAG.

- Esse comportamento descrito anteriormente só não foi verificado para o ensaio realizado com amostras de água filtrada proveniente de ETA fortificadas com 2,4-D e atrazina, onde a capacidade de adsorção do 2,4-D foi maior que no ensaio realizado com amostras de água destilada e deionizada. Isso foi atribuído à adsorção do 2,4-D pela matéria orgânica natural.
- Através do monitoramento das absorbâncias em 254 nm (UV-254 nm) em amostras efluentes dos ensaios realizados com amostras de água filtrada proveniente de ETA, observou-se a remoção de matéria orgânica natural nos ensaios realizados com amostras de água filtrada proveniente de ETA fortificadas somente com 2,4-D.
- Verificou-se, através dos ensaios realizados com amostras de águas destilada/deionizada e filtrada proveniente de ETA fortificadas com 2,4-D e atrazina, a preferência do carvão ativado granular pelas moléculas de atrazina, visto que considerando a mesma concentração de 30 µg.L⁻¹, o tempo necessário para o 2,4-D atingi-la foi inferior ao da atrazina. Comportamento semelhante foi observado nos ensaios realizados com amostras de águas destilada/deionizada e filtrada proveniente de ETA fortificadas com 2,4-D e 2,4,5-T, onde o 2,4,5-T foi melhor adsorvido que o 2,4-D.
- O metabólito 2,4-DCP não foi detectado nas amostras efluentes dos leitos de carvão ativado granular em nenhum dos oito ensaios realizados.
- Os resultados deste trabalho são específicos e válidos somente para as condições estudadas.

7. RECOMENDAÇÕES

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, recomenda-se:

- Realizar adaptações na metodologia de extração em fase sólida para obtenção de melhores resultados na recuperação do 2,4-DCP. Sugere-se o uso de outros cartuchos (tais como o de poliestireno divinilbenzeno) e alterações nos solventes de eluição dos analitos.
- Aperfeiçoar a metodologia de detecção e quantificação dos agrotóxicos de forma que menores limites de detecção e de quantificação sejam alcançados, possibilitando que volumes menores das amostras sejam coletados, minimizando a perturbação no sistema RSSCT.
- Realizar ensaios com amostras de água filtrada proveniente de ETA sem fortificação para melhor verificação da influência na matéria orgânica natural no processo de adsorção.
- Realizar ensaios de adsorção em sistemas RSSCT com outros tipos de carvão ativado, de modo a verificar o melhor adsorvente e a viabilidade do seu uso em ETA's.
- Utilizar a técnica de CLAE acoplada ao espectrômetro de massas para identificar a presença de possíveis subprodutos gerados pela degradação dos agrotóxicos nos leitos de CAG.
- Minimizar os problemas de perda de carga no sistema para que seja possível o uso de menores concentrações do adsorvato, o que exigirá maior tempo dos ensaios para se alcançar o ponto de ruptura.
- Aplicar os dados obtidos a partir deste trabalho em escalas piloto ou real.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGROFIT – Sistemas de Agrotóxicos Fitossanitários. Disponível em: < <u>http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons</u>>. Acessado em: jun. 2011.

AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. **Separation Purification Technology,** n°. 35, p.223-240, 2004.

AMARANTE Jr, O.P.; BRITO, N.M.; SANTOS, T.C.R.; NUNES, G.S.; RIBEIRO, M.L. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its major transformation product in soil samples by liquid chromatographic analysis. **Talanta**, n^o 60, p. 115-121, 2003.

AMARANTE Jr., O.P.; SANTOS, T.C.R.; NUNES, G.S. Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Química Nova,** vol. 26, nº 2, p. 223-229, 2003.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. American Water Works Association, Water Environmental Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 20th Ed. Washington, 1998.

ARAGON, J. C. N. Drinking water quality in Northern Mexico and arsenic treatment with iron impregnated GAC. Thesis (Master of Science) – Arizona State University, EUA, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **ABNT. EB 2133. Especificação do carvão ativado pulverizado.** Rio de Janeiro, 1991.

ABNT. MB 3410. Carvão ativado pulverizado – determinação do número de iodo. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT. MB 3413. Carvão ativado pulverizado – determinação da massa específica aparente. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT. NBR 14029 – Agrotóxicos e afins – Validação de métodos analíticos. 2ª Edição, 2005.

ASTM, D 3922-89 - Standard Practice for Estimating the Operating Performance of Granular Activated Carbon for Removal of Soluble Pollutants from Water. **ASTM International**, PA, United States.

ASTM, D 2866-94 - Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. **ASTM International**, PA, United States.

ASTM, D 5832-98 - Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples. **ASTM International**, PA, United States.

ASTM, D 6586-03 - Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption on GAC in Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests. **ASTM International**, PA, United States.

ASTM, D 2867-04 - Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon. **ASTM** International, PA, United States.

ASTM, D 6851-02 - Standard Test Method for Determination of Contact pH with Activated Carbon. **ASTM International**, PA, United States.

AULAKH, J.S.; MALIK, A.K., KAUR, V.; KOPPLIN, P. A review on Solid Phase Micro Extraction – High Performance Liquid Chromatography (SPME-HPLC) analysis of pesticides. **Analytical Chemistry**, n°. 35, p. 71-85, 2005.

AUSTRALIAN WATER ASSOCIATION - AWA. **Australian Drinking Water Guidelines**. 4th ed., v.1, 2011. Disponível em: < <u>http://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Australia/ADW%202011/ADWG%</u> 202011.pdf>. Acessado em: 02 mar. 2012.

AWWA – American Water Works Association. **Water Treatment Plant Design.** McGraw-HILL, 4th edition, USA, 2005. 972p.

BALESTEROS, M. R. Desenvolvimento e otimização de metodologia para análise de atrazina e seus produtos de degradação por cromatografia líquida de alta eficiência e eletroforese capilar. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2009.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. Activated carbon adsorption. CRC Press, New York, USA, 2005. 487p.

BARANOWSKA, I.; BARCHANSKA, H.; PACAK, E. Procedures of trophic chain samples preparation for determination of triazines by HPLC and metals by ICP-AES methods. **Enviromental Pollution**, n°. 143, p. 206-211, 2006.

BASTOS, L.H.P.; CARDOSO, M.H.W.M.; NÓBREGA, A.W.; JACOB, S.C. Possíveis fontes de contaminação do alimento leite, por agrotóxicos, e estudos de monitoramento de seus resíduos: uma revisão nacional. **Caderno de Saúde Coletiva**, nº. 19, p. 51-60, 2011.

BRADRUZZAMAN, M. Mass transport scaling and the role of silica on arsenic adsorption onto porous iron oxide (hydroxide). Dissertation (Doctor of Philosophy) – Arizona State University, EUA, 2005.

BRASIL, Lei nº 7082, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil,** Brasília, 12 de julho de 1989. Disponível em: < <u>http://www.planalto.gov.br/ccivil 03/Leis/L7802.htm</u> >. Acesso em: 30 abr.2010.

BRASIL (2003). ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n°. 899, de 29 de maio de 2003. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil,** Brasília, 02 de junho de 2003. Disponível em: <<u>http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm</u>>. Acesso em: 05 dez.2010.

BRASIL (2004). MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil,** Brasília, 26 mar.2004. Seção 1, p. 266 – 270.

BRASIL (2011). MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade de água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil,** Brasília, 14 dez.2011. Seção 1, p. 39 - 46.

BRINQUES, G. B. Adsorção do tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto. Dissertação (Mestrado em engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

BRITO, N.M.; JUNIOR, O.P.A.; POLESE, L.; SANTOS, T.C.R.; RIBEIRO, M.L. Avaliação da exatidão e da precisão de métodos de análise de resíduos de pesticidas mediante ensaios de recuperação. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente.** Curitiba, v.12, p. 155-168, jan./dez., 2002.

BRONDI, S.H.G.; LANÇAS, F.M. Development and validation of multi-residue analytical methodology to determine the presence of selected pesticides in water through liquid chromatography. **J. Braz. Chem. Soc.,** v. 16, n°. 3B, p.650-653, 2005.

BROSÉUS, R.; VICENT, S.; ABOULFADL, K.; DANESHUAR, A.; SAUVÉ, S.; BARBEAU, B.; PRÉVOST, M. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. **Water Research**, n°. 43, p.4707-4717, 2009.

BRUM, S.S.; BIANCHI, M.L.; SILVA, V.L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova,** vol. 31, nº. 5, p. 1048-1052, 2008.

BUKOWSKA, B. 2,4,5-T and 2,4,5-TCP induce oxidative damage in human erythrocytes: the role of glutathione. **Cell Biology International,** n°. 28, p. 557-563, 2004.

CABRERA, L.; COSTA, F.P.; PRIMEL, E.G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. **Química Nova,** vol. 31, n°. 8, p.1982-1986, 2008.

CALDAS, S.S.; GONÇALVES, F.F.; PRIMEL, E.G. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova,** vol. 34, n°. 09, p.1604-1617, 2011.

CARBO, L.; SOUZA, V.; DORES, E.F.G.C.; RIBEIRO, M.L. Determination of pesticides multiresidues in shallow groundwater in a Cotton-growing Region of Mato Grosso, Brazil. **J. Bras. Chem. Soc,** v. 19, p. 1111-1117, 2008.

CARDOSO, M. C. M. C. Avaliação da remoção do herbicida 2,4diclorofenoxiacético (2,4-D) e do seu principal metabólito 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) no sistema convencional de tratamento de água associado à préoxidação. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

CASTRO, F. D. **Degradação do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) com ozônio eletrogerado.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

CHEMSPIDER – The Free Chemical Database. Disponível em: < <u>http://www.chemspider.com/</u>>. Acessado em: jun. 2011.

CHEN, J.; LOO, L.S.; WANG, K. An Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) study of adsorption equilibria of binary mixtures of methane and ethane on a template carbon **J.Chemical & Engineering Data,** n°.56, p. 1209-1212, 2011.

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.

COELHO, E.R.C. Influência da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio na remoção de atrazina em filtros lentos de areia e carvão ativado granular. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Fundamentos de Cromatografia.** Editora Unicamp. São Paulo, 2009, 456p.

COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPÉIAS - CCE. Estratégia comunitária em matéria de desreguladores endócrinos – substâncias suspeitas de interferir com os sistemas hormonais dos seres humanos e dos animais. Relatório final COM(2001)262. Bruxelas. Disponível em: < <u>http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2001:0262:FIN:PT:PDF</u>>. Acessado em: abr. 2012.

CORWIN, C.J.; SUMMERS, R.S. Adsorption and desorption on trace organic contaminants from granular activated carbon adsorbers after intermittent loading and throughout backwash cycles. Water Research. n^o. 45, p. 417-426, 2011.

CRITTENDEN, J.C.; ASCE, M.; BERRIGAN, J.K.; HAND, D.W.; ASCE, A.M.; LYKINS, B. Design of rapid fixed-bed adsorption tests for nonconstant diffusivities. **J.** of Environmental Engineering, vol. 113, n° 02, 1987.

CRITTENDEN, J.C.; BERRIGAN, J.K.; HAND, D.W. Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity. **J. WPCF,** vol. 58, nº 04, 1986.

CRITTENDEN, J.C.; REDDY, P.S.; ARORA, H.; TRYNOSKI, J.; HAND, D.W.; PERRAM, D.L.; SUMMERS, R.S. Prediction of GAC performance with RSSCTs. J. American Water Works Association, n°. 83, p.77-87, 1991.

CYR, P.J.; SURI, R.P.S.; HELMING, E.D. A pilot scale evaluation of removal of mercury from pharmaceutical wastewater using granular activated carbon. **Water Research.** n°. 36, p. 4725-4734, 2002.

D'ARCHIVIO, A.A.; FANELLI, M.; MAZZEO, P.; RUGGIERI, F. Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-perfomance liquid chromatography. **Talanta**, n°. 71, p.25-30, 2007.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** Volume 2, 2ª Ed. São Paulo: Editora Rima, 2005.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L. **Ensaios de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água.** São Carlos, SP: Editora Rima, 2002, 237p.

DROSTE, R.L. **Theory and practice of water and wastewater.** John Wiley & Sons, New York, 1997.

EBIE, K.; AZUMA, Y.; YUASA, A.; HAGISHITA, T. Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. **Water Research**, vol. 35, n°.01, p. 167-179, 2001.

ERTO, A.; LANCIA, A.; MUSMARRA, D. A Real Adsorbed Solution Theory model for competitive multicomponent liquid adsorption onto granular activated carbon. **Microporous and Mesoporous Materials,** n°.154, p. 45-50, 2012.

EUROPEAN COMMISSION – EC. **Council Directive 98/83/EC, 1998**. Disponível em: < <u>http://eur-</u> <u>lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF</u>>. Acessado em: 02 mar. 2012.

EXTOXNET – The Extension Toxicology Network. Disponível em: < <u>http://extoxnet.orst.edu/</u> >. Acessado em: jan. 2009.

FARIA, L.J.S. **Aplicação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e validação de metodologia.** Dissertação – Mestrado em Química – UNICAMP. Campinas, 2004.

FERNANDES NETO, M.L. Norma brasileira de potabilidade de água: Análise dos parâmetros agrotóxicos numa abordagem de avaliação de risco. Tese – Doutorado Saúde Pública e Meio Ambiente – Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca. Fundação Nacional de Saúde, FIOCRUZ. Rio de Janeiro, 2010.

FOO, K.Y., HAMEED, B.H. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. **J. Hazardous Materials**, nº. 175, p. 1-11, 2010.

FREIRE, J.; GUBULIN, R. Tópicos especiais em sistemas particulados. São Carlos, São Paulo. Vol. 3, 1990.

FU, F.; XIAO, L.; WANG, W.; XU, X.; XU, L.; QI, G.; CHEN, G. Study on the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic sodium (MCPA sodium) in natural agricultura-soils of Fuzhou, China using capillary electrophoresis. **Science of the Total Environment,** n^o. 407. p. 1998-2003, 2009.

GHISELLI, G.; JARDIM, F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, vol. 30, nº 3, p. 695-706, 2007.

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

HEIJMAN, S.G.J.; HOPMAN, R. Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new concepts. **Colloids and Surfaces A**, v.151, p. 303-310, 1999.

HEALTH CANADA - HC. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality**. 4th ed., v.1, 2010. Disponível em: < <u>http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/2010-sum guide-res recom/sum guide-res recom-eng.pdf</u>>. Acessado em: 02 mar. 2012.

IBAMA. Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental. Brasília, 2010. Disponivel em: < http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/produtos_agrotoxicos _comercializados_brasil_2009.pdf>. Acesso em: 09 out.2011.

IBGE. Indicadores de Desenvolvimento Sustentável. Nº 7. Edição 2010. Disponivel em: <http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/recursosnaturais/ids/ids2010.pdf>. Acesso em: 05 dez.2010.

ICH – International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use. **Validation of Analytical Procedures: text and methodology.** 1996.

IDAF – Ficha simplificada de produto. Disponível em: < <u>http://www.idaf.es.gov.br/Download/Formul%C3%A1rios/wfDSIV_Relatorio_Produtos</u> <u>SimplificadoNet.pdf</u>>. Acessado em: jun. 2012. INMETRO - DOQ-CGCRE-008. **Orientação sobre validação de métodos analíticos.** Coordenação Geral de Acreditação. Revisão 03, 2010. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e qualidade Industrial. Disponível em: < <u>http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf</u>>. Acesso em: 05 dez.2010.

JAGUARIBE, E.F.; MEDEIROS, L.L.; BARRETO, M.C.S.; ARAÚJO, L.P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babaçu and coconut shells in removing residual chlorine. **Brasilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 22, n°. 1, p. 41-47, 2005.

JARVIE, M.E.; HAND, D.W.; BHUVENDRALINGAM, S.; CRITTENDEN, J.C.; HOKASON, D.R. Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers: removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter. **Water Research.** n°. 39, p.2407-2421, 2005.

JIN, X.; PELDSZUZ, S. Selection of representative emerging micropollutants for drinking water treatment studies: a systematic approach. **Science of the Total Environment**, n°. 414, p.653-663, 2012.

JULIANO, V. B. **Remoção dos compostos 2-metilisoborneol e geosmina da água de abastecimento por carvão ativado granular e ação microbiana.** Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

JUSOH, A.; SHIUNG, L.S.; ALI, N.; NOOR, M.J.M.M. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. **Desalination**, n°. 206, p.9-16, 2007.

KIM, S.J.; KIM, T.Y.; KIM, S.J.; YONG CHO, S. A study of adsorption behavior of 2,4dichlorophenoxyacetic acid onto various GACs. **Korean J. Chem. Engeneering**, n°. 19, p.1050-1058, 2002.

KIM, W. Phenol removal from saturated porous media using horseradish peroxidase mediated oxidate polymerization process. Dissertation (Doctor of Philosophy) – Kansas State University, EUA, 2007. Disponível em: <<u>http://books.google.com.br/books?id=HkypPxXWGjAC&printsec=frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false</u>>. Acessado em: 20 mai. 2012.

KNAPPE, D.R.U.; SNOEYINK, V.L.; ROCHE, P. The effect of preloading on rapid small-scale column test predictions of atrazina removal by GAC adsorbers. **Water Research**, v. 31, n^o. 11, p. 2899-2909, 1997.

LAGE FILHO, F.A.; ANDRADE JÚNIOR, E.R. Tratabilidade da água do reservatório do Guarapiranga: efeitos da ozonização sobre algumas variáveis de qualidade das águas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, nº. 2, p. 212-221, 2007.

LANÇAS, F.M. **Cromatografia Líquida Moderna: HPLC/CLAE.** 1^a Ed. São Paulo: Editora Átomo, 2009, 382p.

LANÇAS, F.M. **Validação de métodos cromatográficos de análise.** Vol. 06. São Paulo: Editora Átomo, 2004, 46p.

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

LEBRE, D. T. Desenvolvimento de metodologia para a determinação de herbicidas e inseticidas em águas superficiais utilizando a extração líquidosólido e cromatografia líquida de alta eficiência. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

LE CLOIREE, P.; FAUR, C. Adsorption of organic compounds onto activated carbon – applications in water and air treatments. **Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation,** Elsevier Ltda, 2006.

LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão concisa.** Tradução da 5ª Edição Inglesa. Editora Edgard Blücher LTDA, 1999, 527p.

LI, Q.; SNOEYINK, V.L.; MARIÑAS, B.J.; CAMPOS, C. Pore blockage effect of NOM on atrazina adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight. **Water Research,** n°.37, p. 4863-4872, 2003.

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. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

LOURENCETTI, C., SPADOTTO, C.A., SILVA, M.T., RIBEIRO, M.L.G Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. **Pesticidas: ecotoxicologia e meio ambiente,** v. 15, 2005.
LQES - Laboratório de Química no Estado Sólido. Unicamp. Disponível em: < http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_200 9/lqes_news_novidades_1278.html>. Acessado em: jul. 2012.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon.** Elsevier Science & Technology Books, New York, USA, 2006. 536p.

MATSUI, Y.; KNAPPE, D.R.U.; IWAKI, K.; OHIRA, H. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breaktrough curves. **Environ. Sci. Technol,** n^o 36, p. 3432-3438, 2002.

MATSUI, Y.; KNAPPE, TAKAGI, R. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 1. Effects of natural organic matter preloading on removal rates and model simplification. **Environ. Sci. Technol,** n^o 36, p. 3426-3431, 2002.

MEDEIROS, L.I. **Obtenção de nanocompositos, nanodiamante sobre fibra de carbono e nanotubo de carbono sobre fibra de carbono.** Dissertação (Mestrado Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, São José dos Campos, 2009.

MENEZES, C. T. Método para priorização de ações de vigilância da presença de agrotóxicos em águas superficiais: um estudo em Minas Gerais. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2006.

MIHOME, M.A.L., SOUSA, D.O.B., LIMA, F.A.F., NASCIMENTO, R.F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, nº. 3, p. 363-372, 2009.

MWH. **Water Treatment: principles and design.** John Wiley & Sons, 2nd edition, USA, 2005, 1968p.

MORAES, S.L.; SANTANA, C.G.; REZENDE, M.O.O. Comportamento de pesticidas em águas de diferente composição química. **Analytica**, n°. 09, p.42-46, 2004.

MORAIS, L. S. R. Desenvolvimento e validação de métodos para a determinação de agrotóxicos em água e solo das áreas de recarga do Aquífero Guarani, na região das nascentes do Rio Araguaia. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2009.

NAMANE, A.; HELLAL, A. The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon. **J. Hazardous Materials,** n°. B137, p.618-625, 2006.

NGUYEN, V.L.; CHEN, W.; YOUNG, T.; DARBY, J. Effect of interferences on the breakthrough of arsenic: rapid small column tests. **Water Research.** n^o. 45, p.4069-4080, 2011.

NOLLET, L.M.L.; RATHORE, H.S. Handbook of pesticides – Methods of pesticide residues analysis. CRC Press, 2010, 608p.

NPCI – National Pesticide Information Center. Disponível em: < <u>http://npic.orst.edu/ingred/ppdmove.htm</u> >. Acessado em: jun. 2011.

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

OPEOLU, B.O.; FATOKI, O.S.; ODENDAAL, J. Development of a solid-phase extraction method followed by HPLC-UV detection for the determination of phenols in water. **J. Physical Sciences,** vol. 5, n°. 5, p.576-581, 2010.

ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DE SAÚDE – OPAS. **Manual de Vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos.** 1997. Disponível em: <u>http://www.opas.org.br/sistema/arquivos/livro2.pdf</u>. Acessado em: 24 out.2011.

PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO – PROSAB. Água: **Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano.** PROSAB 5, Rio de Janeiro: ABES, 2009, 391p.

PINTO, G.M.F. Determinação de resíduos de herbicidas em águas utilizando extração em fase sólida seguida de separação por cromatografia líquida de alta eficiência. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

PINTO, Glaucia Maria Ferreira. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de multirresíduos de herbicidas e seus metabólitos em água e em solo por cromatografia líquida de alta eficiência.** Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002. PINTO, G.M.F.; JARDIM, I.C.S.F. Use of solid-phase extraction and highperformance liquid chromatography for the determination of triazine residues in water: validation of the method. **Journal of Chromatography A**, n° 869, p. 463-469, 2000.

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

POEHLS, D.J.; SMITH, G.F. **Encycloped Dictionary of Hidrogeology.** Elsevier. First edition, USA, 2009, 517p.

QUEIROZ, S.C.N.; MELO, L.F.C.; JARDIM, I.C.S.F. Novos sorventes baseados em poli(metiloctilsiloxano) sobre sílica para uso em extração em fase sólida. **Química Nova**, v. 29, n°. 04, p.637-640, 2006.

REN, L.; ZHANG, J.; LI, Y.; ZHANG, C. Preparation and evaluation of cattail fiberbased activated carbon for 2,4-diclorophenol and 2,4,6-triclorophenol removal. **Chemical Engineering Journal**, n°. 168, p.553-561, 2011.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova,** vol. 27, n°. 5, p.771-780, 2004.

RIBAS, P.P.; MATSUMURA, A.T.S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato,** vol. 10, n°. 14, p.149-158, jul./dez. 2009. Disponível em:

<<u>http://www.liberato.com.br/upload/arquivos/0120110910074119.pdf</u>>. Acessado em: 15 mar. 2012.

SABIK, H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. **J. Chromatography A,** n°. 885, p. 217-236, 2000.

SAKA, C. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. J. of Analytical and Applied Pyrolysis, n°. 95, p.21-24, 2012.

SALMAN, J.M.; NJOKU, V.O.; HAMEED, B.H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal,** nº 174, p. 33-40, 2011. SCHARF, R.G.; JOHNSTON, R.W.; SEMMENS, M.J.; HOZALSKI, R.M. Comparison of batch sorption tests, pilot studies, and modeling for estimating GAC bed life. **Water Research,** n°. 44, p.769-780, 2010.

SCHETTINO JR. M.A.; FREITAS, J.C.C.; CUNHA, A.G.; EMMERICH, F.G.; SOARES, A.B.; SILVA, P.R.N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova,** vol. 30, nº 7, p. 1663-1668, 2007.

SCHIDEMAN, L.C.; SNOEYINK, V.L.; MARIÑAS, B.J.; DING, L.; CAMPOS, C. Application of a three-component competitive adsorption model to evaluate and optimize granular activated carbon systems. **Water Research,** n°. 41, p. 3289-3298, 2007.

SILVA, C.G.A.; COLLINS, C.H. Aplicações da cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova,** vol. 34, nº 4, p. 665-676, 2011.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7^a Ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2010.

SIMÕES, F. R. **Desenvolvimento e caracterização de materiais de eletrodos modificados com polímeros condutores para a determinação eletroanalítica de pesticidas.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

SMITH, K.M. Characterization of activated carbon for taste and odour control. Thesis (Master of Applied Science in Civil Engineering) – University of Toronto, Canada, 2011.

SNOEYINK, V.L.; SUMMERS, R.S. Apêndice. In: LETTERMAN, R.D. Water Quality and treatment: a handbook of community water supplies. American Water Works Association. Fifth Edition. McGraw-Hill, INC, 1999.

SRINIVASAN, R.; SORIAL, G.A. Treatment of taste and odor causing compounds 2methyl isoborneol and geosmin in drinking water: a critical review. **J. Environmental Sciences,** n°. 23, p.1-13, 2011.

STACKELBERG, P.E.; GIBS, J.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; ZAUGG, S.D.; LIPPINCOTT, R.L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of the Total Environment**, n°.377, p. 255-272, 2007.

SULAYMON, A.H.; ALI, A.M.; AL-NASERI, S.K. Natural organic matter removal from Tigris River water in Baghdad, Iraq. **Desalination,** nº 245, p. 155-168, 2009.

THIER, H.P.; ZEUMER, H. Manual of pesticide analysis. New York, Verlag Chemie, 1987, p. 37-41.

THOMAS, W.J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design.** Elsevier Science & Technology Books, New York, USA, 1998. 271p.

TUZIMSKI, T. Application of SPE-HPLC-DAD and SPE-TLC-DAD to the determination of pesticides in real water samples. **J. Sep. Science,** n°. 31, p.3537-3542, 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Controlling disinfection by-products and microbial contaminants in drinking water**, 2001. Disponível em: < <u>http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=30002I5A.PDF</u>>. Acessado em: mar. 2012.

USEPA. **National Primary Drinking Water Regulations**, 2009. Disponível em: < <u>http://water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf</u>>. Acessado em: 02 mar. 2012.

USEPA. **Protocol for equipment verification testing for removal of synthetic organic chemical contaminants**, 2004. Disponível em: < <u>http://www.epa.gov/etv/pubs/049208epadwctr.pdf</u>>. Acessado em: 06 out. 2011.

USEPA. The incorporation of water treatment effects on pesticide removal and transformations in food quality protection, 2001. Disponível em: < http://www.epa.gov/oppfead1/trac/science/water_treatment.pdf >. Acessado em: out. 2011.

VAN PINXTEREN, M.; BAUER, C.; POPP, P. High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of 10 pesticides in water: a comparison between membrane-assisted solvent extraction and solid phase extraction. **Journal of Cromatography A,** n°. 1216, p.5800-5806, 2009.

VAZZOLER, H. Estudo da adsorção do pesticida atrazina de diferentes qualidades de águas utilizando como adsorvente o carvão ativado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005. (VEIGA, M.M., SILVA, D.M., FARIA, M.V.C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Caderno de Saúde Pública,** nº. 22, p. 2391-2399, 2006.

YANG, J.; YUAN, D.; WENG, T. Pilot study of drinking water treatment with GAC, O_3 /BAC and membrane processes in Kinmen Island, Taiwan. **Desalination**, n°. 263, p.271-278, 2010.

WANG, Y.R.; CHU, W. Degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe(II) / Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode. **Water Research,** n° . 45, p.3883-3889, 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO.Guidelines for Drinking-water Quality.3rded.,v.1,Geneva,2008.Disponívelem:<</td>http://www.who.int/water sanitation health/dwq/fulltext.pdfAcessadoem:out.2011.

WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4th ed., v.1, 2011. Disponível em: < <u>http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf</u>>. Acessado em: mar. 2012.

APÊNDICES

Apêndice A – Cálculos realizados para previsão do tempo de duração dos ensaios de adsorção.

Os cálculos foram baseados nas orientações de MHW (2005) e para isso, necessitou-se adotar os parâmetros (K e 1/n) da isoterma de Freundlich obtidos por Loureiro (2012) para o composto 2,4-D em carvão ativado granular (8 x 30 mesh). Estes valores são:

$$K = 29,17 \text{ (mg/g).}(L/mg)^{1/n} \text{ e } 1/n = 0,2710$$

Onde: K está relacionado com a capacidade do adsorvente pelo adsorvato e 1/n é uma função da força da ligação.

a) Cálculo da taxa de uso do carvão (TUC):

$$TUC = \frac{M_{CAG}}{Qt_{ex}} = \frac{C_{afl}}{q_e} = \frac{C_{afl}}{K(C_{afl})^{1/n}}$$
(13)

Onde:

M_{CAG} = massa do carvão ativado, em gramas;

Q = fluxo de alimentação, em L.min⁻¹;

t_{ex} = tempo para exaustão do CAG, em dias;

 C_{afl} = concentração do afluente, em mg.L⁻¹;

q_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na fase adsorvente, em mg de adsorvato/ mg de adsorvente.

$$TUC = \frac{8,0 \ mg. \ L^{-1}}{\left[29,17(mg/g). \left(L/mg\right)^{0,2710}\right]. \left(8,0 \ mg/L\right)^{0,2710}}$$

TUC = 0,156 g de carvão ativado /L de água tratada

b) Cálculo da massa de CAG necessária de um leito cujo tempo de contato equivalente é 10 minutos (correspondente a 5 minutos em cada coluna):

$$massa = TC x Q x \rho_F$$
(14)

Onde:

TC = tempo de contato do leito (em RSSCT, TC = 0,71886 min);

Q = fluxo de alimentação, em L.min⁻¹;

 ρ_F = densidade do adsorvente, em g.L⁻¹.

massa = $(2 \times 0.71886 \text{ min})$. $(6.5 \times 10^{-3} \text{ L/min})$. (630 g/L)

$$massa = 5,8875 \text{ g de CAG}$$

c) Cálculo do volume de água tratada em um leito cujo tempo de contato equivalente
 é 10 minutos (5 minutos cada coluna):

$$Volume \ de \ H_20 \ tratada = \frac{massa \ de \ CAG \ (item \ b)}{TUC}$$
(15)
$$Volume \ de \ H_20 \ tratada = \frac{5,8875 \ g}{(0,156 \ g \ CAG. \ L^{-1} \ de \ H_20)}$$

Volume de H_2O tratada = 37,74 L

d) Cálculo do tempo de vida do leito (TVL):

$$TVL = \frac{\text{volume de água tratada}}{Q}$$
(16)
$$TVL = \frac{37,74 \text{ L}}{6,5 \text{x} 10^{-3} \text{ L/min} \cdot 1440 \text{min/dia}}$$

$$TVL = 4 dias$$

Obs.: calculou-se o tempo de vida do carvão usando o fluxo de 13,3 mL.min⁻¹, obtendo-se o mesmo valor, ou seja, 4 dias.

Apêndice B – Resultados das análises do processo de validação do método adaptado.

Tabela 44 - Concentrações de 2,4-D (μg.L⁻¹) empregadas no ensaio de linearidade, respectivas áreas médias dos picos cromatográficos, equação de regressão linear e coeficientes de determinação (r²) e correlação (r). (n=5)

Concentração de 2,4-D (µg.L ⁻¹)	Área média	Equação de regressão	r²	r
30	5732,48			
52	9960,86			
80	14839,76			
100	17129,44			
300	56267,68		0.0000	0.0000
500	89213,2	y = 206,01x - 7269,7	0,9998	0,9999
1000	196718,7			
3000	589559,64			
5000	1019839,8			
10000	2060969,94			

 r^2 = coeficiente de determinação; r = coeficiente de correlação.

Tabela 45 - Concentrações de atrazina (μg.L⁻¹) empregadas no ensaio de linearidade, respectivas áreas médias dos picos cromatográficos, equação de regressão linear e coeficientes de determinação (r²) e correlação (r). (n=5)

,		```
(00	ntin	u a t
100		iuuj

Concentração de atrazina (µg.L ⁻¹)	Área média	Equação de regressão	r²	r
30	8129,34			
52	13465,52	y = 297,63x - 11614	0,9999	0,9999
80	22061,3			
100	26236,1			

 r^2 = coeficiente de determinação; r = coeficiente de correlação.

Tabela 45 - Concentrações de atrazina (μg.L⁻¹) empregadas no ensaio de linearidade, respectivas áreas médias dos picos cromatográficos, equação de regressão linear e coeficientes de determinação (r²) e correlação (r). (n=5)

1		~ \
ICON	ntini	Iacan)
(00)	TUITU	iaçao,
· · ·		- 5 /

Concentração de atrazina (µg.L ⁻¹)	Área média	Equação de regressão	r²	r
300	76734,22			
500	128408,98			
1000	272622	007.00 44044	0.0000	0 0000
3000	858142,08	y = 297,63x - 11614	0,9999	0,9999
5000	1467687,96			
10000	2969715,8			

 r^2 = coeficiente de determinação; r = coeficiente de correlação.

Tabela 46 - Concentrações de 2,4-DCP (μg.L⁻¹) empregadas no ensaio de linearidade, respectivas áreas médias dos picos cromatográficos, equação de regressão linear e coeficientes de determinação (r²) e correlação (r). (n=5)

Concentração de 2,4-DCP (μg.L ⁻¹)	Área média	Equação de regressão	r ²	r
30	5704,5			
52	8964,46			
80	17511,84			
100	20312,08	y = 253,63x - 22542	0,9986	0,9993
300	61827,92			
500	103452,66			
1000	203325,66			
3000	683714,18			
5000	1206067,58			
10000	2551945,68			

 r^2 = coeficiente de determinação; r = coeficiente de correlação.

Tabela 47 - Concentrações de 2,4,5-T (μg.L⁻¹) empregadas no ensaio de linearidade, respectivas áreas médias dos picos cromatográficos, equação de regressão linear e coeficientes de determinação (r²) e correlação (r). (n=5)

Concentração de 2,4,5-Τ (μg.L ⁻¹)	ncentração de Équação de Área 4,5-T (μg.L ⁻¹) regressão		r²	r
52	10833,15			
80	16889,94			
100	22271,44			
300	72623,7			
500	118643,58	y = 267,84x - 11839	0,9999	0,9999
1000	247586,04			
3000	767108,88			
5000	1329065,96			
10000	2673787,68			

 r^2 = coeficiente de determinação; r = coeficiente de correlação.

Apêndice C – Resultados obtidos dos parâmetros analisados nos ensaios de adsorção.

Ensaio 1 – A	DD fortificada com	2,4-D; fluxo: ((6,77 ± 0,7)	mL.min ⁻¹ .

PONTO 1					
Amostra	Tempo	nН	Cond.	UV-254	[afluente]
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm⁻¹)	(µg/L)
1	141	6,48	12,17	0,024	6971
4	286	6,8	10,56	0,024	6975
7	442	6,85	6,80	0,026	7111
10	586	7,02	8,38	0,021	7196
13	746	6,79	9,48	0,024	7063
16	1177	7,11	13,92	0,029	7106
19	1357	7,03	12,71	0,060	7126
22	1510	6,55	24,33	0,045	6935
25	1661	7,29	11,87	0,014	7082
28	1812	7,58	9,39	0,016	7203
31	1964	7,08	11,3	0,021	7184
			PONTO 2		
Amostro	Tempo	лIJ	Cond.	UV-254	[efluente]
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm⁻¹)	(µg/L)
2	99	7,29	15,85	0,012	9.14
5	050				- ,
	250	7,16	9,86	0,015	2,51
8	256 418	7,16 7,34	9,86 7,42	0,015 0,017	2,51 1,19
8 11	256 418 565	7,16 7,34 7,45	9,86 7,42 7,14	0,015 0,017 0,015	2,51 1,19 2,23
8 11 14	256 418 565 726	7,16 7,34 7,45 7,31	9,86 7,42 7,14 10,07	0,015 0,017 0,015 0,015	2,51 1,19 2,23 2,37
8 11 14 17	256 418 565 726 1157	7,16 7,34 7,45 7,31 7,27	9,86 7,42 7,14 10,07 7,94	0,015 0,017 0,015 0,015 0,018	2,51 1,19 2,23 2,37 10,90
8 11 14 17 20	256 418 565 726 1157 1335	7,16 7,34 7,45 7,31 7,27 7,2	9,86 7,42 7,14 10,07 7,94 9,03	0,015 0,017 0,015 0,015 0,018 0,05	2,51 1,19 2,23 2,37 10,90 19,42
8 11 14 17 20 23	256 418 565 726 1157 1335 1487	7,16 7,34 7,45 7,31 7,27 7,2 6,95	9,86 7,42 7,14 10,07 7,94 9,03 7,13	0,015 0,017 0,015 0,015 0,018 0,05 0,008	2,51 1,19 2,23 2,37 10,90 19,42 142,1
8 11 14 17 20 23 26	418 565 726 1157 1335 1487 1639	7,16 7,34 7,45 7,31 7,27 7,2 6,95 7,37	9,86 7,42 7,14 10,07 7,94 9,03 7,13 8,00	0,015 0,017 0,015 0,015 0,018 0,05 0,008 0,008	2,51 1,19 2,23 2,37 10,90 19,42 142,1 197,6
8 11 14 17 20 23 23 26 29	256 418 565 726 1157 1335 1487 1639 1792	7,16 7,34 7,45 7,31 7,27 7,2 6,95 7,37 7,53	9,86 7,42 7,14 10,07 7,94 9,03 7,13 8,00 5,77	0,015 0,017 0,015 0,015 0,018 0,05 0,008 0,008 0,007	2,51 1,19 2,23 2,37 10,90 19,42 142,1 197,6 287,4

Tabela 48 - Ensaio 1: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3.

Tabela 48 – Ensaio 1: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3.

(continuação))
---------------	---

PONTO 3					
Amostra	Tempo (min)	рН	Cond. (µs/cm)	UV-254 (cm ⁻¹)	[efluente] (µg/L)
3	63	7,47	15,60	0,008	ALD
6	227	6,96	16,94	0,023	1,00
9	397	7,23	15,23	0,027	1,38
12	544	7,51	9,81	0,011	ALD
15	706	7,29	14,40	0,017	ALD
18	1137	7,17	7,68	0,013	ALD
21	1305	7,04	8,09	0,038	ALD
24	1462	6,86	7,81	0,003	ALD
27	1615	7,36	6,71	0,007	ALD
30	1766	7,54	7,42	0,012	ALD
33	1915	7,07	8,37	0,015	ALD

Ensaio 2 - ADD fortificada com 2,4-D; fluxo: $(11,3 \pm 0,8)$ mL.min⁻¹.

Tabela 49 – Ensaio 02: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3.

PONTO 1					
Amostra	Tempo (min)	рН	Cond. (µs/cm)	UV-254 (cm ⁻¹)	[afluente] (μg/L)
1	113	6,62	12,12	0,019	7124
4	257	6,70	9,84	0,021	6919
7	390	6,93	14,15	0,023	7034
10	546	7,22	7,99	0,017	7083
13	686	6,87	11,03	0,020	7040
16	1086	6,95	8,87	0,015	7053
19	1238	6,83	7,68	0,013	7029
22	1379	6,87	6,25	0,011	6905
25	1468	6,63	8,43	0,010	7038

PONTO 1									
Amostro	Tempo	ъЦ	Cond.	UV-254	[afluente]				
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm ⁻¹)	(µg/L)				
28	1633	7,42	15,57	0,017	7029				
31	1761	7,21	7,24	0,017	7174				
34	1896	6,73	8,06	0,021	7141				
			PONTO 2						
A	Tempo		Cond.	UV-254	[efluente]				
Amostra	(min)	рн	(µs/cm)	(cm⁻¹)	(µg/L)				
2	97	7,17	11,98	0,008	1,01				
5	238	7,02	14,49	0,010	0,96				
8	377	7,20	10,54	0,015	1,84				
11	534	7,44	9,83	0,009	0,93				
14	676	7,21	11,71	0,011	1,38				
17	1076	7,12	8,31	0,008	1,16				
20	1225	7,08	7,16	0,005	1,27				
23	1362	6,98	7,9	0,006	1,27				
26	1456	6,95	9,07	0,004	1,27				
29	1618	7,25	9,00	0,009	8,46				
32	1751	7,36	8,33	0,011	49,73				
35	1884	7,10	8,4	0,012	120,1				
			PONTO 3						
Amostro	Tempo	ъЦ	Cond.	UV-254	[efluente]				
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm⁻¹)	(µg/L)				
3	80	7,15	13,57	0,007	ALD				
6	217	7,41	44,91	0,009	ALD				
9	364	7,40	10,39	0,015	ALD				
12	521	7,46	9,89	0,010	0,83				
15	666	7,36	19,69	0,010	ALD				
18	1066	7,21	9,02	0,008	ALD				

Tabela 49 – Ensaio 2: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3.

(continuação)

PONTO 3								
Amostra	Tempo (min)	рН	Cond. (µs/cm)	UV-254 (cm ⁻¹)	[efluente] (µg/L)			
21	1208	7,24	8,67	0,004	ALD			
24	1343	7,00	10,87	0,005	ALD			
27	1442	6,93	9,06	0,008	ALD			
30	1602	7,48	7,62	0,008	ALD			
33	1738	7,51	8,91	0,010	ALD			

Ensaio 3 - AFE fortificada com 2,4-D; fluxo: $(6,3 \pm 0,4)$ mL.min⁻¹.

Tabela 50 – Ensaio 3: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3.

PONTO 1									
A	Tempo		Cond.	UV-254	[afluente]				
Amostra	(min)	рн	(µs/cm)	(cm⁻¹)	(µg/L)				
1	178	6,75	97,85	0,033	7033				
4	324	7,06	58,19	0,028	7044				
7	459	6,70	90,55	0,029	7040				
10	619	6,84	82,20	0,030	7039				
13	1032	6,74	68,25	0,033	7024				
16	1195	6,84	59,50	0,029	7112				
19	1332	6,52	62,43	0,027	6975				
22	1495	6,65	60,93	0,029	7096				
25	1629	6,35	60,82	0,031	6780				
28	1720	6,94	62,05	0,035	7088				
31	1868	6,89	90,76	0,035	7088				
34	2009	6,97	81,27	0,044	7029				
			PONTO 2						
A	Tempo		Cond.	UV-254	[efluente]				
Amostra	(min)	рН	(µs/cm)	(cm⁻¹)	(µg/L)				
2	157	7,22	60,22	0,006	ALD				

PONTO 2									
Amostro	Tempo	ъЦ	Cond.	UV-254	[efluente]				
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm⁻¹)	(µg/L)				
5	305	7,18	58,25	0,009	ALD				
8	442	6,77	60,94	0,007	2,06				
11	599	7,06	59,8	0,007	219,1				
14	1012	6,84	60,49	0,019	327,7				
17	1171	6,90	66,32	0,015	436,2				
20	1313	6,69	57,55	0,016	623,0				
23	1472	6,68	58,59	0,016	468,4				
26	1608	6,86	66,42	0,018	835,1				
29	1703	6,93	56,7	0,019	317,3				
32	1847	6,85	58,39	0,021	509,2				
35	1989	6,99	59,45	0,027	862,2				
			PONTO 3						
Amostro	Tempo	ъЦ	Cond.	UV-254	[efluente]				
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm⁻¹)	(µg/L)				
3	138	7,45	62,02	0,002	ALD				
6	283	7,63	58,02	0,001	ALD				
9	421	7,02	60,46	0,002	ALD				
12	579	7,37	60,17	0,002	ALD				
15	992	6,94	59,04	0,01	ALD				
18	1149	6,91	59,07	0,007	ALD				
21	1291	6,96	61,23	0,008	ALD				
24	1442	6,82	60,28	0,006	ALD				
27	1587	7,09	61,36	0,012	ALD				
30	1681	6,97	56,42	0,01	ALD				
33	1823	6,88	57,14	0,009	ALD				
36	1964	6,93	57,78	0,017	ALD				

Ensaio 4 - AFE fortificada com 2,4-D; fluxo: $(12,5 \pm 0,5)$ mL.min⁻¹.

			PONTO 1		
A	Tempo		Cond.	UV-254	[afluente]
Amostra	(min)	рн	(µs/cm)	(cm⁻¹)	(µg/L)
1	160	6,68	54,91	0,029	7316
4	306	6,55	62,49	0,027	6965
7	446	6,62	58,70	0,028	7141
10	850	6,69	68,71	0,032	7051
13	1001	6,57	75,71	0,027	7023
16	1143	6,82	61,25	0,029	7260
19	1283	6,59	67,02	0,033	6903
22	1430	6,67	65,84	0,029	6965
25	1619	6,92	89,17	0,035	7078
28	1780	6,55	62,53	0,034	7035
31	1933	6,73	59,44	0,040	7120
			PONTO 2		
Amootro	Tempo	ъЦ	Cond.	UV-254	[efluente]
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm ⁻¹)	(µg/L)
2	141	7,09	58,55	0	2,19
5	293	6,96	57,45	0,001	9,26
8	436	7,03	58	0,001	25,61
11	840	6,77	58,84	0,013	92,24
14	987	6,63	61,91	0,006	ALD
17	1129	6,92	59,04	0,010	ALD
20	1266	6 68	56 32	0 009	
	1200	0,00	50,5Z	0,003	
23	1416	6,78	59,89	0,009	10,60
23 26	1416 1608	6,78 6,91	59,89 60,18	0,003 0,014 0,013	10,60 1,78
23 26 29	1416 1608 1769	6,78 6,91 6,64	59,89 60,18 56,78	0,014 0,013 0,016	10,60 1,78 56,96

Tabela 51 – Ensaio 4: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3.

PONTO 3								
Amostra	Tempo (min)	рН	Cond. (µs/cm)	UV-254 (cm ⁻¹)	[efluente] (µg/L)			
3	127	7,78	59,56	0	ALD			
6	277	7,41	63,23	0,001	ALD			
9	426	7,6	61,4	0,001	ALD			
12	830	6,87	60,18	0,006	ALD			
15	971	6,96	62,9	0,001	ALD			
18	1110	7,02	61,04	0	ALD			
21	1249	6,81	58,70	0,004	3,02			
24	1403	6,87	60,42	0,005	1,75			
27	1597	6,81	60,60	0,005	ALD			
30	1752	6,79	56,98	0,005	ALD			
33	1904	6,85	60,63	0,015	ALD			

Ensaio 5 - ADD fortificada com 2,4-D e atrazina; fluxo: $(6,5 \pm 0,5)$ mL.min⁻¹.

PONTO 1								
Amootro	Tempo	лЦ	Cond.	UV-254	[afluent	e] (µg/L)		
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm ⁻¹)	2,4-D	Atrazina		
1	106	7,50	24,98	0,252	3471	3345		
4	264	7,05	18,21	0,236	3683	3479		
7	407	6,87	12,06	0,229	3511	3343		
10	569	7,14	18,42	0,239	3555	3443		
13	740	6,91	17,72	0,243	3578	3389		
16	1160	6,72	22,68	0,226	3683	3423		
19	1329	6,89	75,7	0,278	3563	3347		
22	1486	6,73	11,34	0,213	3538	2468		
25	1675	6,71	9,21	0,221	3704	3436		

Tabela 52 – Ensaio 5: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3.

(continuação)

			PON	TO 1					
Amootro	Tempo	лЦ	Cond.	UV-254	[afluente	e] (µg/L)			
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm⁻¹)	2,4-D	Atrazina			
28	1815	6,41	6,07	0,208	3666	3304			
31	1976	6,88	11,07	0,212	3942	3604			
	PONTO 2								
Amootro	Tempo	лЦ	Cond.	UV-254	[efluente] (µg/L)				
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm⁻¹)	2,4-D	Atrazina			
2	89	7,39	22,26	0,116	1,31	ALD			
5	248	7,08	14,83	0,102	195,5	3,00			
8	391	6,92	9,39	0,095	1023	76,93			
11	548	7,13	15,49	0,104	1700	438,1			
14	716	6,98	13,48	0,126	1868	713,5			
17	1139	6,83	10,46	0,162	2037	988,9			
20	1319	7,05	18,89	0,143	2375	799,3			
23	1472	6,87	13,15	0,161	3495	1729,4			
26	1660	6,72	7,14	0,163	2582	2152			
29	1801	6,60	5,85	0,173	3097	2509			
32	1961	6,90	7,28	0,168	3483	2205			
			PON	ТО 3					
Amootro	Tempo	лЦ	Cond.	UV-254	[efluente	e] (µg/L)			
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm⁻¹)	2,4-D	Atrazina			
3	78	7,24	17,71	0,101	1,44	ALD			
6	227	7,06	14,35	0,103	ALD	ALD			
9	372	6,95	9,10	0,089	8,31	ALD			
12	528	7,08	13,72	0,098	36,93	ALD			
15	695	7,01	14,86	0,095	65,55	ALD			
18	1119	6,90	22,72	0,101	122,8	7,07			
21	1292	7,13	14,41	0,093	237,3	ALD			

Tabela 52 – Ensaio 5: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3.

(continuação)

PONTO 3								
Tempo Cond. UV-254 [efluente] (μg/L)								
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm⁻¹)	2,4-D	Atrazina		
24	1457	6,97	74,50	0,148	2192	17,73		
27	1632	6,70	11,13	0,087	1250	54,78		
30	1787	6,76	6,16	0,087	1725	110,5		
33	1815	6,92	7,41	0,09	2483	121,3		

Ensaio 6 – AFE fortificada com 2,4-D e atrazina; fluxo: $(6,3 \pm 0,1)$ mL.min⁻¹.

PONTO 1								
	Tempo		Cond. UV-254		[afluent	e] (µg/L)		
Amostra	(min)	рн	(µs/cm)	(cm⁻¹)	2,4-D	Atrazina		
1	103	6,69	55,34	0,195	3533	3168		
4	250	6,73	56,24	0,194	3771	3455		
7	340	6,70	57,97	0,213	3542	3112		
10	506	6,71	56,52	0,201	3615	3736		
13	938	6,91	71,93	0,199	3586	3847		
16	1151	6,80	75,89	0,195	3849	3575		
19	1260	6,93	69,24	0,199	3555	2480		
22	1406	6,87	70,21	0,195	3355	2999		
25	1537	7,02	72,38	0,207	3355	3027		
28	1700	6,91	71,78	0,199	3421	3719		
31	2150	7,12	89,77	0,232	3612	3883		
			PON	TO 2				
	Tempo		Cond.	UV-254	[efluent	e] (µg/L)		
Amostra	(min)	рн	(µs/cm)	(cm⁻¹)	2,4-D	Atrazina		
2	84	7,17	58,05	0,118	ALD	ALD		
5	231	6,98	56,32	0,100	38,82	2,53		
8	322	7,17	55,78	0,088	238,7	13,01		

Tabela 53 – Ensaio 6: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3.

PONTO 2								
•	Tempo		Cond.	UV-254	[efluent	:e] (μg/L)		
Amostra	(min)	рн	(µs/cm)	(cm ⁻¹)	2,4-D	Atrazina		
11	486	7,11	56,72	0,102	138,8	36,77		
14	922	7,19	64,66	0,199	188,7	118,9		
17	1114	7,16	77,37	0,119	1865	259,5		
20	1243	7,21	68,75	0,217	2801	1016		
23	1386	7,17	68,94	0,290	3158	1388		
26	1519	7,23	76,71	0,172	3246	1619		
29	1680	7,19	72,94	0,198	3202	1939		
32	2132	7,07	104,23	0,205	3408	2099		
			PON	TO 3				
Tempo Cond. UV-254 [efluente] (μg/L)								
	Tempo		Cond.	UV-254	[efluent	:e] (μg/L)		
Amostra	Tempo (min)	рН	Cond. (µs/cm)	UV-254 (cm⁻¹)	[efluent 2,4-D	e] (μg/L) Atrazina		
Amostra 3	Tempo (min) 60	рН 7,05	Cond. (µs/cm) 54,42	UV-254 (cm ⁻¹) 0,088	[efluent 2,4-D ALD	e] (μg/L) Atrazina ALD		
Amostra 3 6	Tempo (min) 60 210	рН 7,05 7,06	Cond. (μs/cm) 54,42 57,28	UV-254 (cm ⁻¹) 0,088 0,093	[efluent 2,4-D ALD ALD	e] (μg/L) Atrazina ALD ALD		
Amostra 3 6 9	Tempo (min) 60 210 303	pH 7,05 7,06 7,12	Cond. (μs/cm) 54,42 57,28 56,92	UV-254 (cm ⁻¹) 0,088 0,093 0,078	[efluent 2,4-D ALD ALD ALD	e] (μg/L) Atrazina ALD ALD ALD		
Amostra 3 6 9 12	Tempo (min) 60 210 303 465	pH 7,05 7,06 7,12 7,08	Cond. (μs/cm) 54,42 57,28 56,92 56,21	UV-254 (cm ⁻¹) 0,088 0,093 0,078 0,086	[efluent 2,4-D ALD ALD ALD 3,88	e] (μg/L) <u>Atrazina</u> ALD ALD ALD ALD ALD		
Amostra 3 6 9 12 15	Tempo (min) 60 210 303 465 922	pH 7,05 7,06 7,12 7,08 7,20	Cond. (μs/cm) 54,42 57,28 56,92 56,21 63,93	UV-254 (cm ⁻¹) 0,088 0,093 0,078 0,086 0,119	[efluent 2,4-D ALD ALD ALD 3,88 5,82	e] (μg/L) <u>Atrazina</u> ALD ALD ALD ALD 4,83		
Amostra 3 6 9 12 15 18	Tempo (min) 60 210 303 465 922 1114	pH 7,05 7,06 7,12 7,08 7,20 7,18	Cond. (μs/cm) 54,42 57,28 56,92 56,21 63,93 75,95	UV-254 (cm ⁻¹) 0,088 0,093 0,078 0,086 0,119 0,092	[efluent 2,4-D ALD ALD ALD 3,88 5,82 7,76	ie] (μg/L) Atrazina ALD ALD ALD ALD 4,83 ALD		
Amostra 3 6 9 12 15 18 21	Tempo (min) 60 210 303 465 922 1114 1243	pH 7,05 7,06 7,12 7,08 7,20 7,18 7,30	Cond. (µs/cm) 54,42 57,28 56,92 56,21 63,93 75,95 66,65	UV-254 (cm ⁻¹) 0,088 0,093 0,078 0,086 0,119 0,092 0,093	[efluent 2,4-D ALD ALD ALD 3,88 5,82 7,76 74,81	ie] (μg/L) Atrazina ALD ALD ALD ALD 4,83 ALD ALD		
Amostra 3 6 9 12 15 18 21 24	Tempo (min) 60 210 303 465 922 1114 1243 1386	pH 7,05 7,06 7,12 7,08 7,20 7,18 7,30 7,18	Cond. (µs/cm) 54,42 57,28 56,92 56,21 63,93 75,95 66,65 67,77	UV-254 (cm ⁻¹) 0,088 0,093 0,078 0,086 0,119 0,092 0,093 0,149	[efluent 2,4-D ALD ALD 3,88 5,82 7,76 74,81 180,13	e] (µg/L) Atrazina ALD ALD ALD ALD 4,83 ALD ALD ALD 4,83		
Amostra 3 6 9 12 15 18 21 24 27	Tempo (min) 60 210 303 465 922 1114 1243 1386 1519	pH 7,05 7,06 7,12 7,08 7,20 7,18 7,30 7,18 7,15	Cond. (µs/cm) 54,42 57,28 56,92 56,21 63,93 75,95 66,65 67,77 75,24	UV-254 (cm ⁻¹) 0,088 0,093 0,078 0,086 0,119 0,092 0,093 0,149 0,141	[efluent 2,4-D ALD ALD ALD 3,88 5,82 7,76 74,81 180,13 479,73	Atrazina ALD ALD ALD ALD ALD ALD 4,83 ALD ALD 4,83 60,53		
Amostra 3 6 9 12 15 18 21 24 27 30	Tempo (min) 60 210 303 465 922 1114 1243 1386 1519 1680	pH 7,05 7,06 7,12 7,08 7,20 7,18 7,30 7,18 7,15 7,20	Cond. (µs/cm) 54,42 57,28 56,92 56,21 63,93 75,95 666,65 67,77 75,24 71,4	UV-254 (cm ⁻¹) 0,088 0,093 0,078 0,086 0,119 0,092 0,093 0,149 0,141 0,119	[efluent 2,4-D ALD ALD 3,88 5,82 7,76 74,81 180,13 479,73 1447,31	Atrazina ALD ALD ALD ALD ALD ALD 4,83 ALD ALD 4,83 60,53 89,73		

Ensaio 7 - ADD fortificada com 2,4-D e 2,4,5-T; fluxo: $(6,2 \pm 0,5)$ mL.min⁻¹.

	PONTO 1							
•	Tempo		Cond.	UV-254	[afluent	e] (µg/L)		
Amostra	(min)	рН	(µs/cm)	(cm⁻¹)	2,4-D	2,4,5-T		
1	117	7,46	56,9	0,056	3582	3830		
4	274	6,83	20,5	0,057	3587	3824		
7	443	7,02	44,71	0,064	3582	3823		
10	610	7,10	40,7	0,059	3583	3825		
13	780	7,00	39,83	0,056	3518	3814		
16	1218	7,00	47,61	0,057	3491	3809		
19	1408	6,82	58,29	0,060	3390	3792		
22	1543	7,05	16,83	0,048	3513	3805		
25	1685	6,94	18,44	0,050	3450	3737		
28	1850	6,94	31,19	0,053	3451	3778		
31	2015	7,01	21,00	0,051	3502	3792		
34	2176	7,00	18,29	0,051	3499	3779		
			PON	ТО 2				
Amostra	Tempo	nЦ	Cond.	nd. UV-254 [efluente] (μg/L)				
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm⁻¹)	2,4-D	2,4,5-T		
2	101	7,47	23,45	0,023	ALD	ALD		
5	250	7,12	23,24	0,028	1,19	ALD		
8	409	7,25	23,34	0,027	ALD	ALD		
11	590	7,28	23,34	0,026	ALD	2,72		
14	760	7,18	25,51	0,033	5,11	9,20		
17	1198	7,22	23,42	0,036	24,48	15,68		
20	1388	7,06	29,96	0,038	2448	854,8		
23	1525	7,18	14,85	0,038	3237	1689		
26	1669	7,02	18,99	0,045	3187	174		
29	1830	7,12	21,27	0,04	3042	2007		
32	1995	7,10	16,44	0,043	3205	2371		
35	2156	7,11	16,4	0,046	3254	2477		

Tabela 54 – Ensaio 7: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3.

Tabela 54 – Ensaio 7: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3.

PONTO 3						
A +	Tempo		Cond.	UV-254	[efluent	te] (µg/L)
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm ⁻¹)	2,4-D	2,4,5-T
3	83	7,26	24,33	0,019	ALD	ALD
6	223	7,44	21,26	0,027	ALD	ALD
9	374	7,09	22,42	0,026	ALD	ALD
12	570	7,26	22,67	0,024	ALD	ALD
15	740	7,15	25,74	0,032	ALD	1,57
18	1178	7,13	27,15	0,033	1,36	2,23
21	1351	7,20	33,29	0,047	1,54	ALD
24	1509	7,04	15,38	0,031	164,0	2,89
27	1652	7,06	16,58	0,027	79,75	6,65
30	1810	7,10	21,75	0,035	121,8	21,67
33	1977	7,14	19,05	0,033	100,8	27,59
36	2136	7,15	18,67	0,038	997,8	24,63

Ensaio 8 - AF fortificada com 2,4-D e 2,4,5-T; fluxo: $(6,2 \pm 0,5)$ mL.min⁻¹.

Tabela 55 – Ensaio 8: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3.

PONTO 1						
Amostra	Tempo	Hq	Cond.	UV-254	[afluent	te] (µg/L)
	(min)		(µs/cm)	(cm⁻¹)	2,4-D	2,4,5-T
1	111	6,81	62,03	0,06	3474	3588
4	275	6,81	75,00	0,061	3683	3833
7	439	6,90	56,35	0,065	34834	3627
10	558	7,00	63,21	0,065	3446	3634
13	718	6,88	64,15	0,063	3522	3875
16	1090	7,33	75,75	0,096	3503	3896
19	1319	7,02	66,48	0,065	3380	3583

(continuação)

			PON	TO 1		
•	Tempo		Cond.	UV-254	[afluent	e] (µg/L)
Amostra	(min)	рн	(µs/cm)	(cm⁻¹)	2,4-D	2,4,5-T
22	1399	7,91	75,93	0,061	3491	3605
25	1556	7,24	81,03	0,067	3527	3656
28	1639	6,93	79,54	0,069	3377	3519
31	1775	7,53	163,5	0,158	3744	3918
34	1917	7,33	169,6	0,156	3497	3675
			PON	TO 2		
•	Tempo		Cond.	UV-254	[efluent	e] (µg/L)
Amostra	(min)	рн	(µs/cm)	(cm⁻¹)	2,4-D	2,4,5-T
2	97	6,97	50,18	0,052	27,78	5,26
5	254	6,81	73,29	0,060	578,4	234,1
8	416	7,06	63,41	0,066	281,5	63,66
11	538	7,02	53,29	0,054	1480	724,7
14	698	6,97	60,04	0,058	1766	910,0
17	1070	7,24	70,3	0,080	1909	1003
20	1274	7,24	85,37	0,070	2051	1095
23	1376	7,50	62,73	0,053	2751	1970
26	1544	7,18	62,69	0,061	3067	2569
29	1622	7,18	70,41	0,071	3223	2716
32	1761	7,22	179,8	0,099	2827	2320
35	1902	7,14	162,7	0,126	3105	2670
			PON	ТО 3		
Amootro	Tempo	۳П	Cond.	UV-254	[efluent	e] (µg/L)
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm⁻¹)	2,4-D	2,4,5-T
3	80	7,00	69,77	0,055	ALD	ALD
6	232	6,82	56,82	0,045	1,23	ALD
9	370	7,10	58,01	0,060	ALD	ALD
12	519	7,04	53,75	0,044	ALD	ALD

Tabela 55 – Ensaio 8: parâmetros relativos aos pontos 1, 2 e 3.

(continuação)

PONTO 3						
Amostra	Tempo	ъЦ	Cond.	UV-254	[efluent	e] (µg/L)
Amostra	(min)	рп	(µs/cm)	(cm⁻¹)	2,4-D	2,4,5-T
15	678	6,99	59,59	0,051	17,68	2,75
18	1050	7,30	147,95	0,154	17,57	2,75
21	1233	7,61	270,7	0,306	33,92	2,75
24	1354	7,34	0,038	0,053	148,0	16,99
27	1527	7,20	195,0	0,234	950,1	259,7
30	1610	7,34	64,76	0,065	1379	543,8
33	1745	7,13	184,3	0,134	994,9	437,3
36	1887	7,16	172,9	0,131	1430	717,6

Apêndice D – Tratamento estatístico - Análises de Variância (ANOVA)

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	24677	3	8226	0,87	0,47	2,83
Dentro dos grupos	397843	42	9472			
Total	422521	45				

Tabela 56 - Valores obtidos pela ANOVA para as concentrações de 2,4-D nos ensaios 1, 2, 3 e 4 (ao nível de 95% de significância).

SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = quadrado médio ao resíduo.

Tabela 57 - Valores obtidos pela ANOVA para as concentrações de 2,4-D nos ensaios 5 e 6 (ao nível de 95% de significância).

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	22343	1	22343	1,09	0,31	4,35
Dentro dos grupos	409493	20	20475			
Total	431836	21				

SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = quadrado médio ao resíduo.

Tabela 58 - Valores obtidos pela ANOVA para as concentrações de 2,4-D nos ensaios 7 e 8 (ao nível de 95% de significância).

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	13	1	13	0,002	0,97	4,30
Dentro dos grupos	170228	22	7738			
Total	170241	23				

SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = quadrado médio ao resíduo.

Tabela 59 - Valores obtidos pela ANOVA para as concentrações de atrazina nos ensaios 5 e6 (ao nível de 95% de significância).

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	35293	1	35293	0,24	0,627	4,32
Dentro dos grupos	3045022	21	145001			
Total	3080314	22				

SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = quadrado médio ao resíduo.

Tabela 60 - Valores obtidos pela ANOVA para as concentrações de 2,4,5-T nos ensaios 7 e 8 (ao nível de 95% de significância).

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	32687	1	32687	3,01	0,0967	4,30
Dentro dos grupos	238826	22	10856			
Total	271512,9409	23				

SQ = soma dos quadrados; GL = graus de liberdade; MQ = quadrado médio ao resíduo.

ANEXOS

Anexo A – Laudo técnico de análises do carvão ativado granular



LAUDO TÉCNICO DE ANÁLISES

ANÁLISE DO PRODUTO:	CARVÃO ATIVADO BCARBON 350-60X80 MESH
CLIENTE:	ANDREIA DO ROSÁRIO
DATA:	21.09.11
QUANTIDADE:	2KG.

AMOSTRA

IODO (mg/g)	790
DENSIDADE (g/cm ³)	0,66
UMIDADE # (%)	9,9
BETIDO # 60 mesh	5,00
PASSANTE # 80 mesh	2,03

TATIANE DE J. SANTOS
ANALISTARESPONSAEL
CAPE
∇

Povoado de Cajaíba, Km 03 - Cx. Postal 44 - Fones: 55**(75) 3641-0566 - Telefax: 55**(75) 3641-5100 CNPJ: 01.035.582/0001-04 - Insc. Estadual: 43.570.227-PP - Cep: 45.400-000 - Valença - Bahia www.bahiacarbon.com.br - e-mail: bacarbon@uol.com.br