

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

**WALDILÉIA PEREIRA LEAL**

**REMOÇÃO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) POR  
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO ASSOCIADO  
AO TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA PARA CONSUMO  
HUMANO**

VITÓRIA  
2013

WALDILÉIA PEREIRA LEAL

**REMOÇÃO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) POR  
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO ASSOCIADO  
AO TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA PARA CONSUMO  
HUMANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Saneamento Ambiental.

**Orientador:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Edumar Ramos Cabral Coelho.

VITÓRIA

2013

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

---

L435r Leal, Waldiléia Pereira, 1981-  
Remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por  
adsorção em carvão ativado pulverizado associado ao  
tratamento convencional de água para consumo humano /  
Waldiléia Pereira Leal. – 2013.  
154 f. : il.

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

1. Herbicidas. 2. Carbono ativado. 3. Adsorção. 4. Água -  
Cuidado e tratamento. 5. 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

**“Remoção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) por adsorção em carvão ativado pulverizado associado ao tratamento convencional de água para consumo humano”**

**WALDILÉIA PEREIRA LEAL**

**Banca Examinadora:**

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

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Antônio Tosta dos Reis  
Examinador Interno – DEA/CT/UFES

\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Cristina Filomêna P. Rosa Paschoalato  
Examinadora Externa – UNAERP

Coordenadora do PPGEA: Profa. Dra. Regina de Pinho Keller  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
Vitória, ES, 05 de Julho de 2013.

Dedico este trabalho árduo aos meus Pais, Gerson e Levina, pelo amor, educação, virtudes e valores ensinados.

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela oportunidade e presença constante em minha vida;

Aos meus Pais, pelo apoio, sempre;

Aos meus Irmãos e sobrinhos, por acreditarem em mim e cuidarem de meus Pais durante minha ausência;

Ao Rogélio Spesimili pelo companheirismo, incentivo, compreensão e por me ouvir nos momentos difíceis;

À professora Dra. Edumar Ramos Cabral Coelho pela oportunidade e orientação;

À Andréia do Rozário e ao Paulo Wagner pelos ensinamentos práticos de cromatografia;

Aos amigos do Labágua, Alexandre Agrizzi, Andréia do Rozário, Lorena Frasson, Lucas, Nadja Gorza, pela ajuda, convivência e/ou momentos de descontração. Em especial, à Dariene Reis, Jacqueline Guerra, Lorena Marsolla, Karoline Barros e Renata Brega pela ajuda nos ensaios de tratamento convencional;

Aos colegas do LABSAN, Elaine Pagung, Márcia Coutinho, Paulo Rosa e Rodrigo Pratte pela ajuda durante a pesquisa;

A todos os amigos que apoiaram e torceram por mim, em especial: Angê Gasparini, Cátia Santos, Daniela Garcia, Eliane Romano, Elizaine Porto; Nívea Santiago e Priscila Quaresma;

À equipe do Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC), professor Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, Ewerton Júnior e Gustavo Gonçalves pela ajuda na execução das análises realizadas no LMC;

Ao professor Dr. Elói Alves da Silva Filho, do departamento de química da UFES, pela ajuda na realização das análises de Infra Vermelho;

Ao Fernando de Paula, Químico da empresa Waters, pela atenção, disponibilidade em ajudar e passar seus conhecimentos;

Ao Sr. Aloísio Ceresino pela disponibilidade em ajudar nas coletas de água, pela visita técnica na CESAN e por toda ajuda fornecida durante a pesquisa;

Ao Sr. Ubirajara da empresa Bahiacarbon Agro Industrial Ltda. pela doação das amostras de carvão ativado;

À empresa Guaramex pela doação da amostra de carvão ativado;

Ao Sr. Wilson Lopes pela oportunidade e por nos acompanhar na visita técnica realizada na Barragem Guarapiranga e ETA Alto da Boa Vista, SABESP;

À CESAN pelas amostras de água coletas na ETA e por disponibilizar dados do Sistema Santa Maria;

Aos membros da banca examinadora, Professora Dra. Cristina Filomena Paschoalato, da UNAERP e ao Professor Dr. José Antônio Tosta dos Reis, da UFES, pelas contribuições para melhoria da minha dissertação;

À CAPES pela bolsa de mestrado;

À FINEP pelo financiamento da pesquisa;

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para esta pesquisa.

## RESUMO

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

O 2,4-D é o segundo herbicida mais utilizado no Brasil, podendo chegar à água de abastecimento público. Devido à limitação do tratamento convencional na remoção de microcontaminantes e a capacidade do carvão ativado em removê-los, este estudo investigou a aplicação de carvão ativado pulverizado (CAP) na remoção do 2,4-D por processos de adsorção associado ao tratamento convencional utilizando água bruta do Rio Santa Maria da Vitória em equipamentos de jarrest. Os diagramas de coagulação foram construídos através de estudo de tratabilidade de água utilizando o sulfato de alumínio e o policloreto de alumínio como coagulantes. Foram realizados ensaios de adsorção com carvões derivados da casca de coco (CAP 1) e de pinus (CAP 2) que foram caracterizados e avaliados na sua capacidade de remover o 2,4-D. A remoção de matéria orgânica natural também foi determinada pela medição de carbono orgânico dissolvido (COD) e absorvância UV 254 nm. Para a quantificação e detecção dos analitos, ácidos 2,4-D, 2,4,5-T e o 2,4-DCP, foi desenvolvida e validada uma metodologia analítica em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Através dos dados de adsorção obtidos, o CAP 1 apresentou maior capacidade de remoção do 2,4-D e foi associado ao tratamento convencional, sendo adicionado quinze minutos antes, um minuto antes e um minuto após a adição do sulfato de alumínio. Os resultados indicaram que a adição do coagulante não influenciou na capacidade de adsorção do CAP 1 que apresentou-se eficiente na remoção do herbicida, atendendo ao padrão de potabilidade de água vigente.

Palavras-chave: Herbicidas; 2,4-D; Carvão ativado; Adsorção; Tratamento de água potável; CLAE.



## ABSTRACT

LEAL, W.P. **Removal of acid 2,4-dichlorophenoxyacetic (2,4-D) in powdered activated carbon adsorption associated with conventional drinking water treatment.** Dissertation (Masters in Environmental Engineering) - Technological Center, Federal University of Espírito Santo, 2013.

The 2,4-D is the second most widely used herbicide in Brazil, reaching the public water supply. Due to the limitation of conventional treatment in removing micro-contaminants and capacity of activated carbon to remove them, this study investigated the application of powdered activated carbon (PAC) in the removal of 2,4-D in adsorption process associated with conventional treatment using raw water from the Rio Santa Maria da Vitória in equipment jarrest. The diagrams of coagulation were constructed through treatability study of water using aluminum sulfate and polyaluminum chloride as coagulants. Tests of adsorption with carbons derived from coconut shells (PAC 1) and pinus (PAC 2) were characterized and evaluated in its ability to remove 2,4-D. The removal of natural organic matter was also determined by measuring the dissolved organic carbon (DOC) and UV absorbance at 254 nm. To detection and quantification of analytes, acids 2,4-D, 2,4,5-T and 2,4-DCP an analytical methodology for high performance liquid chromatography (HPLC/DAD) was developed and validated. Through the adsorption data, the PAC 1 showed greater capacity for removal of 2,4-D and was associated with conventional treatment, fifteen minutes prior, one minute prior to or one minute after the addition of the aluminum sulfate. The results indicated that the addition of coagulant had no effect on adsorption capacity of the PAC 1 which showed to be being effective for the removal of herbicide, given the drinking water quality standards force.

Keywords: Herbicides; 2,4-D; Activated Carbon; Adsorption; Drinking water production; HPLC.

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

2,4-D – Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

2,4-DCP – 2,4-diclorofenol

2,4,5-T – Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACN – Acetonitrila

ALD – Abaixo do limite de detecção

ALQ – Abaixo do limite de quantificação

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  – Sulfato de alumínio hidratado

$\text{Al}_2\text{OHCl}_5$  – Policloreto de alumínio

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM – American Society for Testing and Materials

AWA – Australian Water Association

AWWA – American Water Works Association

BET – Brunauer, Emmett e Teller

$\text{C}_{-18}$  – Octadecilsilica

$\text{CaCO}_3$  – Carbonato de cálcio

CAG – Carvão ativado granular

CAP – Carvão ativado pulverizado

CAS – Chemical Abstracts Service

CCE – Comissão das Comunidades Européias

Ce – Concentração de equilíbrio da solução

CESAN – Companhia Espírito-Santense de Saneamento

CETAN – Centro Tecnológico de Análises

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CHNO – Carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio

CEM – Cromatografia líquida de exclusão molecular

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência

COD – Carbono orgânico dissolvido

COT – Carbono orgânico total

CV – Coeficiente de variação

DAD – Detector por arranjo de diodos

DPR – Desvio padrão relativo

EFS – Extração em fase sólida

ETA – Estação de tratamento de água

EM – Espectrometria de massa

FM – Fase móvel

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy

HC – Health Canadá

HPLC – High Performance Liquid Chromatography

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – Ácido fosfórico

G<sub>f</sub> – Gradiente de velocidade na floculação

G<sub>mr</sub> – Gradiente de velocidade na mistura rápida

G – Gradiente de Velocidade

G<sub>ad</sub> – Gradiente de velocidade de adsorção

t – Tempo

T<sub>ad</sub> – Tempo de adsorção

T<sub>f</sub> – Tempo de floculação

TG – Termogravimetria

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INCAPER – Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

IR – Índice de Recuperação

KBr – Brometo de potássio

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

MeOH – Metanol

MEFS – Microextração em Fase Sólida

MON – Matéria orgânica natural

MS – Ministério da Saúde

N<sub>2</sub> – Dinitrogênio

NaOH – Hidróxido de sódio

NH<sub>4</sub>COOH – Formiato de amônio

OMS – Organização Mundial da Saúde

OPAS – Organização Pan-Americana de Saúde

PAC – Policloreto de alumínio

pH – Potencial hidrogeniônico

pKa – Constante de dissociação ácida

q<sub>A,Máx</sub> – Capacidade máxima adsorviva

q<sub>e</sub> – Quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente

Q<sub>M</sub> – Concentração máxima da fase adsorvente

r – Coeficiente de correlação

$r^2$  – Coeficiente de determinação

rpm – Rotação por minuto

SiO<sub>2</sub> – Dióxido de Silício

tR – Tempo de retenção

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

uH – Unidade Hazen

USEPA – United States Environmental Protection

uT – Unidade de turbidez

UV – Ultravioleta

UV 254 – Absorvância na região do ultravioleta em 254 nm

VMP – Valor Máximo Permitido

Vs – Velocidade de sedimentação

WHO – World Health Organization

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição percentual dos ingredientes ativos de herbicidas no Brasil. ...	30
Figura 2 - Fórmula estrutural do 2,4-D. ....	31
Figura 3 - Fórmula estrutural do 2,4-D e seu produto de degradação 2,4-DCP. ....	32
Figura 4 - Fórmula estrutural do ácido 2,4,5-T. ....	34
Figura 5 - Tipos de isothermas de adsorção. ....	44
Figura 6 - Fluxograma geral das etapas realizadas durante a pesquisa. ....	60
Figura 7 - Tanque de chegada da água bruta e bomba de amostragem. ....	60
Figura 8 - Equipamento Jarreste. ....	62
Figura 9 - Aparelho de Jarreste com os filtros de areia. ....	75
Figura 10 - Diagrama de coagulação da turbidez, com PAC, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida: $G = 800 \text{ s}^{-1}$ e $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação: $G = 10 \text{ s}^{-1}$ e $t = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação: $V_s = 2,0 \text{ cm.min}^{-1}$ . ....	77
Figura 11 - Diagrama de coagulação da turbidez, com PAC, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida: $G = 800 \text{ s}^{-1}$ e $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação: $G = 10 \text{ s}^{-1}$ e $t = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação: $V_s = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ . ....	78
Figura 12 - Diagrama de coagulação de cor aparente, com PAC, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida: $G = 800 \text{ s}^{-1}$ e $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação: $G = 10 \text{ s}^{-1}$ e $t = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação: $V_s = 2,0 \text{ cm.min}^{-1}$ . ....	79
Figura 13 - Diagrama de coagulação de cor aparente, com PAC, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida: $G = 800 \text{ s}^{-1}$ e $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação: $G = 10 \text{ s}^{-1}$ e $t = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação: $V_s = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ . ....	79
Figura 14 - Diagrama de coagulação da turbidez, com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida: $G = 800 \text{ s}^{-1}$ e $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação: $G = 10 \text{ s}^{-1}$ e $T = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação: $V_s = 2,0 \text{ cm.min}^{-1}$ . ....	80

Figura 15 - Diagrama de coagulação da turbidez, com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida: $G = 800 \text{ s}^{-1}$ e $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação: $G = 10 \text{ s}^{-1}$ e $T = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação: $V_s = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .....	80
Figura 16 - Diagrama de coagulação da cor aparente com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida: $G = 800 \text{ s}^{-1}$ e $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação: $G = 10 \text{ s}^{-1}$ e $T = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação: $V_s = 2,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .....	81
Figura 17 - Diagrama de coagulação da cor aparente com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida: $G = 800 \text{ s}^{-1}$ e $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação: $G = 10 \text{ s}^{-1}$ e $t = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação: $V_s = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .....	81
Figura 18 - Diagrama de coagulação da turbidez com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida: $G = 800 \text{ s}^{-1}$ e $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação: $G = 10 \text{ s}^{-1}$ e $T = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação: $V_s = 2,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .....	83
Figura 19 - Diagrama de coagulação da turbidez com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida: $G = 800 \text{ s}^{-1}$ e $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação: $G = 10 \text{ s}^{-1}$ e $T = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação: $V_s = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .....	83
Figura 20 - Diagrama de coagulação da cor aparente com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida: $G = 800 \text{ s}^{-1}$ e $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação: $G = 10 \text{ s}^{-1}$ e $T = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação: $V_s = 2,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .....	84
Figura 21 - Diagrama de coagulação da cor aparente com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida: $G = 800 \text{ s}^{-1}$ e $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação: $G = 10 \text{ s}^{-1}$ e $T = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação: $V_s = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .....	84
Figura 22 - Espectro do branco (água ultrapura).....	86
Figura 23 - Espectro do branco (água filtrada). ....	86
Figura 24 - Espectro do branco (água bruta).....	87
Figura 25 - Cromatograma da sobreposição dos padrões dos analitos em água ultra pura (milli-Q) na concentração de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ , preparados individualmente. ....	87

Figura 26 - Espectro de sobreposição da mistura do padrão dos analitos em água filtrada na concentração de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ .....	88
Figura 27 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4-D (eixo y) com as suas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação (r) = 0,998. ....	89
Figura 28 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4-DCP (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação (r) = 0,998. ....	89
Figura 29 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4,5-T (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação (r) = 0,999. ....	90
Figura 30 - Cromatograma das soluções preparadas com padrões dos analitos em diferentes dias, 06/11/2012 (preto) e 21/11/2012 (azul), para obtenção da precisão intermediária.....	94
Figura 31 - Cromatograma da solução padrão dos analitos na concentração de 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (LQ). ....	95
Figura 32 - Isoterma de adsorção obtida a partir do método BET $\text{N}_2$ a 77 K para o CAP 1.....	96
Figura 33 - Isoterma de adsorção obtida a partir do método BET $\text{N}_2$ a 77 K para o CAP 2.....	97
Figura 34 - Distribuição de porosidade no carvão ativado (CAP 1).....	99
Figura 35 - Distribuição de porosidade no carvão ativado (CAP 2).....	99
Figura 36 - Curvas de TG para as amostras dos carvões ativados.....	103
Figura 37 - Difratogramas de raios X dos carvões ativados.....	104
Figura 38 - Espectro de infravermelho do CAP 1.....	106
Figura 39 - Espectro de infravermelho do CAP 2.....	106



Figura 40 – Resultado da remoção do 2,4-D nos tempos de 15 e 30 minutos de adsorção. Concentração inicial do 2,4-D em água bruta: $60 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Limite de Quantificação (LQ)= $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ ; Limite de Detecção (LD)= $2,60 \mu\text{g.L}^{-1}$ . ....	109
Figura 41 - Remoção de UV 254 nm em água bruta ( $0,085\text{-}0,097 \text{ cm}^{-1}$ ) para o CAP 1 e CAP 2 nos tempos de 15 e 30 minutos de adsorção. ....	112
Figura 42 - Remoção de COD em água bruta para o CAP 1 e CAP 2 nos tempos de 15 e 30 minutos de adsorção. Limite de Quantificação (LQ)= $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .....	112
Figura 43 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4-D (eixo y) com as suas concentrações (eixo x) em água filtrada de ETA. Coeficiente de correlação ( $r$ ) = 0,997.....	141
Figura 44 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4-DCP (eixo y) com as suas concentrações (eixo x) em água filtrada de ETA. Coeficiente de correlação ( $r$ ) = 0,997. ....	141
Figura 45 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4,5-T (eixo y) com as suas concentrações (eixo x) em água filtrada de ETA. Coeficiente de correlação ( $r$ ) = 0,999.....	142

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos agrotóxicos. ....	30
Tabela 2 - Propriedades dos herbicidas 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T. ....	35
Tabela 3 - Comparação entre os VMP dos agrotóxicos, 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T, em diferentes normatizações, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ . ....	36
Tabela 4 - Principais usos, vantagens e desvantagens de CAG e CAP. ....	42
Tabela 5 - Identificação e avaliação dos pontos de aplicação da suspensão de CAP em ETA's. ....	54
Tabela 6 - Parâmetros de validação do INMETRO e ANVISA. ....	57
Tabela 7 - Parâmetros Físico-químicos e métodos empregados na caracterização da água de estudo.....	61
Tabela 8- Condições utilizadas na construção dos diagramas de coagulação. ....	63
Tabela 9 - Parâmetros e condições da metodologia em CLAE. ....	64
Tabela 10 - Parâmetros e metodologias utilizadas na caracterização do CAP. ....	71
Tabela 11 - Volumes para amostra e massas de carvões indicados para determinados níveis de concentração de adsorvato (D 3860-98 da ASTM, 2003). ..	73
Tabela 12 – Condições dos ensaios de adsorção com CAP 1 e CAP 2.....	73
Tabela 13 - Características do meio filtrante.....	75
Tabela 14 - Valores médios das áreas e o coeficiente de variação das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4-D da curva de linearidade.....	91
Tabela 15 – Valores médios das áreas e o coeficiente de variação das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4-DCP da curva de linearidade.....	91
Tabela 16 - Valores médios das áreas e o coeficiente de variação das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4,5-T da curva de linearidade. ....	92

Tabela 17 – Resultado da avaliação da precisão do método cromatográfico. ....	93
Tabela 18 – Resultado da avaliação da recuperação dos analitos em três níveis de concentração em amostras de água filtrada.....	94
Tabela 19 -Limites de detecção obtidos para os compostos (2,4-D, 2,4,5-T e 2,4-DCP).....	96
Tabela 20 - Área superficial específica e distribuição de volume de poros. ....	98
Tabela 21 - Resultados obtidos das análises de número de iodo dos carvões ativados.....	100
Tabela 22 - Resultados obtidos das análises de densidade aparente dos carvões ativados.....	101
Tabela 23 - Resultados obtidos das análises de umidade dos carvões ativados....	101
Tabela 24 - Resultados obtidos das análises de pH dos carvões ativados.....	102
Tabela 25 – Resultados obtidos da análise elementar (CHNO) dos carvões ativados. ....	105
Tabela 26 - Caracterização físico-química das amostras de água bruta.....	108
Tabela 27 - Capacidade máxima adsortiva ( $q_A, M_{\text{ax}}$ ) e concentração máxima de adsorvato (QM) do modelo de Freundlich e Langmuir para o CAP 1 e CAP 2.....	110
Tabela 28 - Condições dos ensaios de tratamento convencional. ....	114
Tabela 29 - Caracterização físico-química das amostras de água – Tratamento convencional. ....	115
Tabela 30 - Resultados obtidos dos parâmetros de controle após a coagulação e a decantação no tratamento convencional com adição de $45 \mu\text{g.L}^{-1}$ do 2,4-D.....	116
Tabela 31 – Resultados obtidos dos parâmetros de controle após a filtração no tratamento convencional com adição de $45 \mu\text{g.L}^{-1}$ do 2,4-D. ....	116

Tabela 32 - Resultados obtidos dos parâmetros de controle após a coagulação e a decantação no tratamento convencional com adição de 60 µg.L <sup>-1</sup> do 2,4-D.....	117
Tabela 33 - Resultado dos parâmetros de controle da água filtrada no tratamento convencional com adição de 60 µg.L <sup>-1</sup> do 2,4-D. ....	117
Tabela 34 - Caracterização físico-química da água bruta – Tratamento convencional com CAP. ....	119
Tabela 35 - Parâmetros adotados para o ensaio de adsorção associado ao tratamento convencional. ....	119
Tabela 36- Resultados dos parâmetros de controle após a decantação.....	120
Tabela 37 - Resultados dos parâmetros de controle da água filtrada. ....	121
Tabela 38 - Testes realizados em extração em fase sólida.....	137
Tabela 39 – Resultado da repetibilidade do 2,4-D em água ultrapura. ....	139
Tabela 40 - Resultado da repetibilidade do 2,4-DCP em água ultrapura. ....	139
Tabela 41 - Resultado da repetibilidade do 2,4,5-T em água ultrapura.....	140
Tabela 42 – Resultado da repetibilidade do 2,4-D em água filtrada de ETA. ....	142
Tabela 43 – Resultado da repetibilidade do 2,4-DCP em água filtrada de ETA. ....	143
Tabela 44 – Resultado da repetibilidade do 2,4,5-T em água filtrada de ETA. ....	143
Tabela 45 – Características do ensaio de adsorção com CAP 1 e CAP 2. ....	144
Tabela 46 - Resultado das análises cromatográficas após etapa de adsorção com CAP 1, 15 minutos. ....	145
Tabela 47 - Resultado das análises cromatográficas após etapa de adsorção com CAP 1, 30 minutos. ....	145
Tabela 48 - Resultado das análises cromatográficas após etapa de adsorção com CAP 2, 15 minutos. ....	146

Tabela 49 - Resultado das análises cromatográficas após etapa de adsorção com CAP 2, 30 minutos. ....	146
Tabela 50 - Resultado das análises cromatográficas após a decantação no tratamento convencional com adição de 60 µg.L <sup>-1</sup> do 2,4-D. ....	147
Tabela 51 - Resultado das análises cromatográficas após a filtração no tratamento convencional com adição de 60 µg.L <sup>-1</sup> do 2,4-D. ....	147
Tabela 52 - Resultado das análises cromatográficas após a decantação.....	148
Tabela 53 - Resultado das análises cromatográficas após a filtração.....	148

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>26</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>28</b>
2.1. Objetivo Geral .....	28
2.2. Objetivos Específicos.....	28
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>29</b>
3.1. Agrotóxicos .....	29
3.1.1. Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) .....	31
3.1.2. 2,4-diclorofenol (2,4-DCP).....	32
3.1.3. Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T).....	33
3.2. Padrão de potabilidade de água para o consumo humano .....	35
3.3. Tratamento convencional .....	37
3.4. Aplicação de carvão ativado pulverizado na remoção do 2,4-D.....	39
3.5. Carvão ativado .....	41
3.6. Caracterização do carvão ativado .....	43
3.6.1. Área superficial específica e distribuição de porosidade .....	43
3.6.2. Número de lodo.....	45
3.6.3. Massa específica aparente.....	46
3.6.4. Teor de Umidade.....	46
3.6.5. Potencial hidrogeniônico (pH) .....	46
3.6.6. Teor de Cinzas .....	47

3.6.7. Análise termogravimétrica .....	47
3.6.8. Difração de raio X.....	48
3.6.9. Análises elementar (CHNO) .....	48
3.6.10. Espectroscopia no infravermelho .....	48
3.7. Teoria de adsorção.....	49
3.8. Cinética de adsorção.....	50
3.9. Sistemas para avaliar a adsorção em carvão ativado .....	51
3.10. Fatores que afetam o equilíbrio de adsorção .....	52
3.11. Determinação de Agrotóxico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	55
3.11.1. Validação de métodos analíticos .....	56
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>58</b>
4.1. Manancial de Estudo .....	58
4.2. Etapas da pesquisa.....	59
4.3. Coleta, armazenamento e caracterização da água bruta .....	60
4.4. Diagramas de coagulação.....	61
4.5. Desenvolvimento e otimização do método analítico em CLAE .....	64
4.5.1. Otimização dos parâmetros do método .....	65
4.6. Validação da metodologia em CLAE .....	66
4.6.1. Preparo dos padrões .....	67
4.6.2. Especificidade e seletividade .....	68
4.6.3. Linearidade .....	68

4.6.4. Intervalo de aplicação .....	68
4.6.5. Sensibilidade.....	68
4.6.6. Exatidão .....	69
4.6.7. Limite de detecção e quantificação .....	70
4.6.8. Estabilidade das soluções.....	70
4.7. Caracterização dos carvões ativados pulverizados.....	71
4.8. Ensaio de adsorção em carvão ativado pulverizado (CAP) .....	72
4.9. Tratamento convencional .....	74
4.10. Tratamento convencional com adsorção em CAP.....	76
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>77</b>
5.1. Construção de Diagramas de Coagulação.....	77
5.2. Desenvolvimento e otimização de metodologia cromatográfica .....	85
5.3. Validação do método Analítico .....	85
5.3.1. Especificidade e seletividade .....	85
5.3.2. Linearidade .....	89
5.3.3. Intervalo de aplicação .....	92
5.3.4. Sensibilidade.....	92
5.3.5. Exatidão .....	93
5.3.6. Limite de detecção e quantificação .....	95
5.3.7. Estabilidade das soluções.....	96
5.4. Caracterização dos carvões ativados pulverizados.....	96



5.4.1. Área superficial específica e distribuição de volume de poros .....	96
5.4.2. Número de iodo .....	100
5.4.3. Massa específica aparente .....	100
5.4.4. Umidade .....	101
5.4.5. Potencial hidrogeniônico (pH) .....	102
5.4.6. Curva Termogravimétrica (TG) e difratogramas de raios X .....	102
5.4.7. Análise elementar (CHNO) .....	104
5.4.8. Espectroscopia no infravermelho .....	105
5.5. Ensaio de adsorção em carvão ativado pulverizado (CAP) .....	107
5.5.1. Remoção do 2,4-D .....	107
5.5.2. Remoção de matéria orgânica .....	111
5.6. Tratamento convencional .....	113
5.6.1. Concentração inicial de 45 $\mu\text{g.L}^{-1}$ do 2,4-D .....	115
5.6.2. Concentração inicial de 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$ do 2,4-D .....	117
5.7. Tratamento convencional associado à adsorção com CAP .....	118
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>123</b>
<b>7. RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>125</b>
<b>8. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>126</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>137</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>149</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização de agrotóxicos desempenha um papel fundamental no aumento da produção e na qualidade dos alimentos, suprimindo assim, a demanda crescente da população mundial. Como consequência, o uso desses produtos na agricultura tem aumentado consideravelmente.

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% do consumo desses produtos. Dentre os herbicidas utilizados no Brasil e no Espírito Santo, no ano de 2006, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) foi o segundo mais consumido (IBGE, 2010).

Devido ao seu baixo custo e boa seletividade, o 2,4-D é um dos herbicidas mais utilizados mundialmente para controlar uma vasta gama de ervas daninhas de folhas largas. É moderadamente tóxico e potencialmente carcinogênico (XI, MALLAVARAPU, e NAIDU, 2010). O uso elevado e a baixa absorção destes compostos no solo resultam na presença onipresente de seus resíduos no meio ambiente e, conseqüentemente, a contaminação das águas superficiais e subterrâneas (NJOKU e HAMEED, 2011).

Considerando o aumento do consumo desses produtos e que muitos deles não são removidos das águas eficientemente pelo tratamento convencional, 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 para o tratamento de água, cujas vantagens incluem alta eficiência na remoção de microcontaminantes e facilidade de operação.

O carvão ativado pulverizado (CAP) é aplicado nas ETA's em forma de suspensão nas unidades que antecedem a filtração, sendo recomendado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como tecnologia para remoção da maioria dos compostos

orgânicos, entre eles os agrotóxicos, além de possuir a vantagem de ser aplicado em controle sazonal de contaminantes.

Dentro desta perspectiva, a proposta deste trabalho foi avaliar a remoção do herbicida 2,4-D em água bruta por adsorção em CAP associado ao tratamento convencional.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Avaliar a remoção do 2,4-D no tratamento convencional de água para consumo humano associado à adsorção em CAP, em escala laboratorial, utilizando água bruta do Rio Santa Maria da Vitória, considerando os limites estabelecidos pela Portaria MS nº 2914/2011.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Realizar estudo de tratabilidade de água através da construção de diagramas de coagulação para definir condições a serem aplicados no tratamento convencional de água;

Desenvolver e validar a metodologia de detecção e quantificação dos herbicidas 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T, em uma mesma análise, através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE);

Caracterizar os carvões ativados pulverizados, derivados da casca de coco e pinus, e realizar ensaios de adsorção para avaliar a remoção de 2,4-D, UV 254nm e carbono orgânico dissolvido para definir condições a serem aplicadas no tratamento convencional de água;

Realizar ensaios de tratamento convencional (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) sem e com a adsorção com CAP para analisar a remoção do 2,4-D.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Agrotóxicos**

Popularmente chamados de defensivos agrícolas ou pesticidas, os agrotóxicos visam controlar seres vivos considerados indesejáveis em função da conservação de outros seres vivos, produtos ou do meio ambiente. Os agrotóxicos possuem em sua composição substâncias químicas tóxicas, denominadas ingredientes ativos, que interferem na atividade biológica normal dos seres vivos alvos de controle (BRASIL, 1989).

A diversidade de uso dos agrotóxicos deve-se aos seus diferentes modos de ação, que podem agir contra plantas (herbicidas), insetos (inseticidas), fungos (fungicidas), microrganismos de solo (nematicidas), moluscos (moluscicidas), dentre outros (IBAMA, 2010). Embora, essa função letal dos agrotóxicos seja direcionada, estes também podem causar danos fora do seu alvo. Com isso, os agrotóxicos que seriam compostos químicos desenvolvidos para maximizar características biocidas naturais, são, também, potencialmente danosos para todos os organismos vivos (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 (FARIA, 2004). A volatilização de agrotóxicos depende principalmente das características da molécula, que determinam se o composto é facilmente transformado em gás e transportado para fora da área tratada por correntes de ar e da interação da molécula com as partículas do solo (SPADOTTO et al., 2004). A lixiviação, considerada a principal causadora de contaminação de mananciais subterrâneos, corresponde ao transporte dos pesticidas através 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.

Além da questão ambiental, a descarga de pesticidas nas águas leva à contaminação química que traz diversos problemas à saúde pública, em geral, muito grave. 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). Em função dos riscos ao meio ambiente, a ANVISA classifica os agrotóxicos em função da periculosidade conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos agrotóxicos.

Classificação ambiental	Periculosidade
I	Extremamente tóxico
II	Altamente tóxico
III	Medianamente tóxico
IV	Pouco tóxico

O Brasil se destaca no cenário mundial como o maior consumidor de agrotóxicos (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. Na Figura 1 encontram-se os herbicidas mais utilizados no Brasil no ano de 2006, classificados pelo princípio ativo. No Espírito Santo, o Glifosato e o 2,4-D também são os mais consumidos (IBGE, 2010).

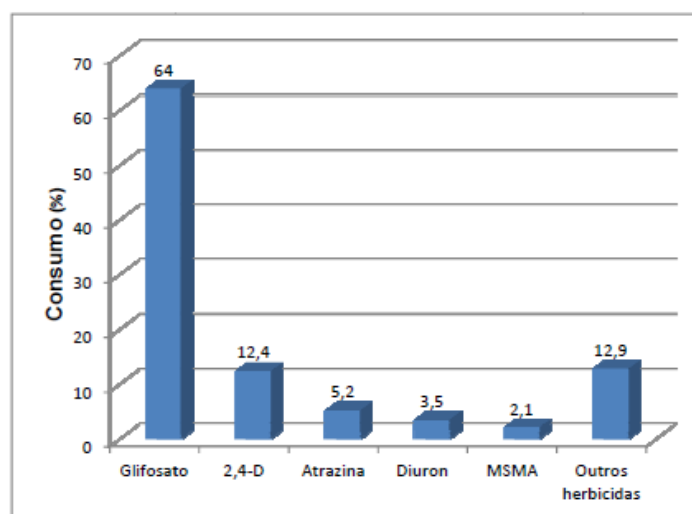


Figura 1 - Distribuição percentual dos ingredientes ativos de herbicidas no Brasil.

Fonte: IBGE (2010).

### 3.1.1. 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 daninhas e é classificado como extremamente tóxico. Segundo a ANVISA a modalidade de emprego é a aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo. Sua forma estrutural está representada na Figura 2.

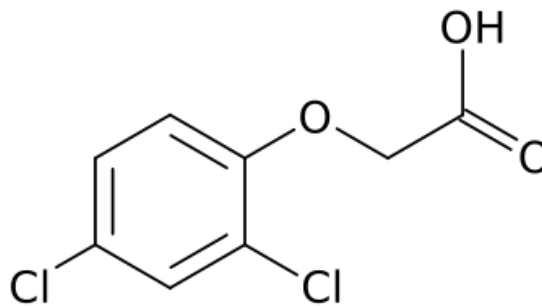


Figura 2 - Fórmula estrutural do 2,4-D.

A ingestão, respiração ou contato dérmico com agrotóxicos da classe dos ácidos fenoxiacéticos, como o 2,4-D, pode causar perda de apetite, enjoo, vômito, fasciculação muscular e até mesmo câncer (RIBAS e MATSUMURA, 2009). É solúvel em água e devido ao seu baixo valor de pKa, de 2,73, existe predominantemente na forma aniônica, que pode afetar a vida aquática nos corpos d'água e dificultar o ecossistema. Sua característica pouco biodegradável o torna estável no ambiente, além de ser extremamente tóxico e potencialmente carcinogênico (XI, MALLAVARAPU, e NAIDU, 2010). Esses herbicidas aniônicos são preocupações particulares, porque eles são fracamente retidos pela maioria dos solos e, portanto, pode mover-se rapidamente na solução do solo, levando à contaminação das águas superficiais e subterrâneas (BAKHITIARY, SHIRVANI e SHARIATMADARI, 2013).

De acordo com a Organização Mundial de Saúde - WHO (2011), apesar das concentrações desse agrotóxico em águas serem inferiores a  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,

concentrações elevadas, como  $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ , foram medidas. Em um monitoramento de poluentes orgânicos em águas dos Rios Europeus, a presença do 2,4-D ocorreu com frequência de 52%, sendo a concentração máxima encontrada de  $1221 \text{ ng.L}^{-1}$  (LOOS et al., 2009). Além disso, Ignatowicz (2009) confirmou a presença de herbicidas fenoxiacéticos (2,4-D, MCPA, MCPP) em águas superficiais na região norte-oriental em três rios na Polônia.

A Portaria MS nº. 2914/2011 do Ministério da Saúde estabelece o VMP de  $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ , sendo o somatório de 2,4-D e 2,4,5-T, para água destinada ao consumo humano (BRASIL, 2011), já a resolução CONAMA 357/2005 institui em  $4,0 \mu\text{g.L}^{-1}$  a concentração máxima admissível do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) em corpos d'água enquadrados nas classes 1 e 2, a qual compreende águas destinadas ao consumo humano, após tratamento à proteção de comunidades aquáticas e à recreação de contato primário (CONAMA, 2005).

### 3.1.2. 2,4-diclorofenol (2,4-DCP)

O 2,4-DCP é o subproduto resultante da degradação do 2,4-D e pode ser utilizado como inseticida conservante de madeira e em síntese orgânica (PINTO, 2002), sendo também utilizado na produção do 2,4-D (AMARANTE JÚNIOR et al., 2003).

Na Figura 3 é apresentada a fórmula estrutural do 2,4-D e seu principal produto de degradação, o 2,4-DCP.

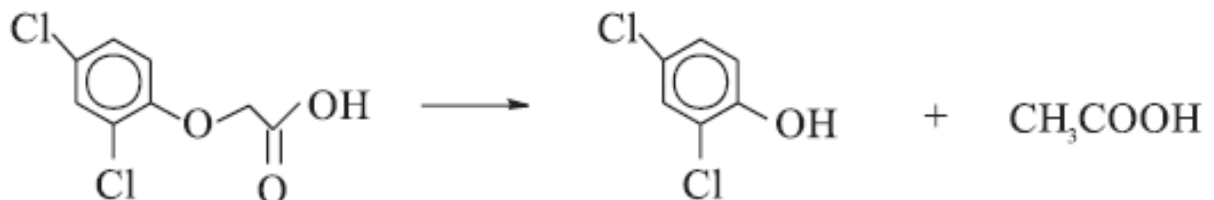


Figura 3 - Fórmula estrutural do 2,4-D e seu produto de degradação 2,4-DCP.

Fonte: Amarante Júnior et al., (2003).



Os clorofenóis podem estar presentes no ambiente aquático em muitas formas: adsorvidos em sólidos inertes suspensos ou em sedimentos bentônicos; transportados em tecidos biológicos ou dissolvidos na forma livre ou complexada. Esses compostos são altamente tóxicos para algas, e muitas plantas são sensíveis a sua fitotoxicidade. Os peixes e outros organismos aquáticos absorvem os clorofenóis pelas sua brânquias, trato gastrointestinal ou pele (KUO e LIN, 2009).

O 2,4-DCP foi identificado e classificado pela União Européia como uma substância de desregulação endócrina ou potencial de desregulação endócrina comprovada (CCE, 2001). Embora a concentração de clorofenóis detectada em água geralmente é menores que  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  (WHO, 2011).

A Resolução CONAMA 357/2005 estabelece em  $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$  a concentração máxima admissível do 2,4-DCP em corpos d'água enquadrados nas classes 1 e 2 (CONAMA, 2005) e a Portaria MS nº. 2914/2011 do Ministério da Saúde não estabelece o valor máximo permitido para o 2,4-DCP, no entanto, ele será monitorado nesta pesquisa devido ser o principal produto de degradação do herbicida 2,4-D, podendo causar danos à saúde humana e ao meio ambiente, quando presente.

### **3.1.3. Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T)**

Pertencente também ao grupo dos ácidos fenoxiacéticos, o 2,4,5-T foi 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 pós emergência (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 JÚNIOR et al., 2003).

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  $27 \text{ mg.L}^{-1}$  (BUKOWSKA, 2004).

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 encontradas não são superiores a  $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  (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). Devido sua alta persistência, o 2,4,5-T foi incluído na Portaria MS nº. 2914/2011 que estabelece que a soma das concentrações do 2,4-D e 2,4,5-T em água potável deve ser no máximo  $30 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ .

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

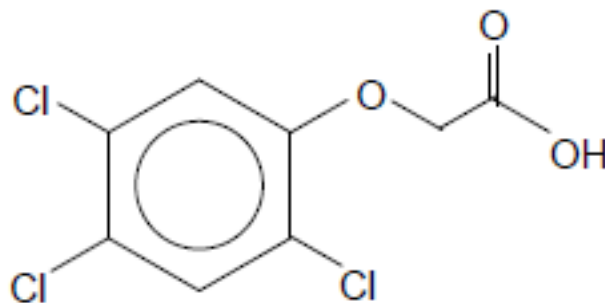


Figura 4 - Fórmula estrutural do ácido 2,4,5-T.

A Resolução CONAMA 357/2005 estabelece em  $2 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  a concentração máxima admissível do 2,4, 5-T em corpos d'água enquadrados nas classes 1 e 2 (CONAMA, 2005).

Os agrotóxicos abordados neste trabalho foram o ácido 2,4-D, o 2,4-DCP e o ácido 2,4,5-T. Na tabela 2 estão descritas algumas propriedades destes compostos.

Tabela 2 - Propriedades dos herbicidas 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T.

Propriedade	2,4-D	2,4-DCP	2,4,5-T
Nomenclatura	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	2,4-diclorofenol	Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético
CAS	94-75-7	120-83-2	93-76-5
Fórmula molecular	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> CL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CL <sub>2</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Massa molar (g.mol <sup>-1</sup> )	221,04	163	255,48
Densidade (g.mL <sup>-1</sup> )	1,42	1,38	1,8
Solubilidade em água (g.L <sup>-1</sup> )	0,62	4,5	0,278
Ponto de fusão (°C)	139 – 140,5	42 - 43	154 - 158
Classe toxicológica	I	-	-
Dissociação ácida (pKa) - 25°C	2,73	7,81	2,88
Ponto de ebulição (°C)	345,6	209 - 210	376,3
Pressão de vapor (mPa) -(25 °C)	0,0187	16000	-
Largura molecular (Å)	2,074	-	-
Polaridade	Polar	Polar	Fracamente polar

Fonte: adaptado de IGLESIAS (2002), Rozário (2012), D27-2,4-D (ANVISA).

### 3.2. Padrão de potabilidade de água para o consumo humano

As legislações relacionadas ao controle de qualidade da água para consumo humano definem os parâmetros de controle. Os agrotóxicos se enquadram no grupo das substâncias químicas orgânicas e no Brasil, quando presentes na água de consumo humano, deve obedecer a Portaria MS nº 2914/2011 (BRASIL, 2011), que estabelece o padrão de potabilidade.

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

Bem como o atendimento aos VMP dos agrotóxicos, independente do tipo de tratamento utilizado, a qualidade da água para consumo humano deve atender a todos os padrões (físicos, químicos, microbiológicos, desinfectantes e produtos secundários da desinfecção, cianotoxinas, radioatividade e organoléptico) estabelecidos nas legislações. A Tabela 3 faz uma comparação entre os valores máximos permitidos dos agrotóxicos, 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T, regulamentado pela Portaria MS nº. 2914/2011 do Ministério da Saúde com os das diferentes normatizações internacionais.

Tabela 3 - Comparação entre os VMP dos agrotóxicos, 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T, em diferentes normatizações, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Parâmetro	Portaria MS nº 2914	WHO	USEPA	Health Canadá	AWA
2,4-D	30 <sup>(1)</sup>	30	70	100	30
2,4,5-T	30 <sup>(1)</sup>	9	NE	NE	NE
2,4-DCP	NE	NE	NE	900	200

<sup>(1)</sup> Refere-se à somatória das concentrações de 2,4-D e 2,4,5-T. NE = não especificado.

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

### 3.3. Tratamento convencional

Segundo Di Bernardo & Dantas (2005), teoricamente, do ponto de vista tecnológico, qualquer água pode ser transformada em água potável; porém, o uso de um determinado curso de água para abastecimento pode ser inviabilizado por fatores como custos envolvidos e confiabilidade na operação e manutenção.

Libânio (2005) descreve que o tratamento de água consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, microrganismos e outras substâncias possivelmente deletérias à saúde humana que podem estar presentes nas águas naturais com menores custos de implantação, operação e manutenção, gerando o menor impacto ambiental.

No tratamento convencional, a água bruta é coagulada geralmente com um sal de alumínio ou de ferro, por meio do mecanismo de varredura, no qual ocorre formação predominantemente de precipitados do metal do coagulante, nos quais são aprisionadas as impurezas. Esse fenômeno ocorre na unidade de mistura rápida, que pode ser hidráulica ou mecanizada, dependendo da vazão a ser tratada, da variação da qualidade da água bruta e, principalmente, das condições disponíveis para operação e manutenção. Em seguida, a água coagulada é submetida à agitação lenta durante um período de tempo até que os flocos alcancem tamanho e massa específica suficientemente para que sejam removidos por sedimentação nos decantadores ou por flutuadores. A floculação pode ser realizada em unidades mecanizadas ou hidráulicas. A água clarificada, produzida nos decantadores ou flutuadores, é finalmente filtrada em unidades com escoamento descendente, contendo materiais granulares com granulometria apropriada, geralmente areia ou antracito e areia (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Os sais de alumínio e ferro são os agentes coagulantes mais utilizados no tratamento de água por serem de baixo custo e terem capacidade coagulante já comprovada. Nas últimas décadas, o uso de coagulantes inorgânicos poliméricos tem aumentando consideravelmente. Dentre estes, o policloreto de alumínio (PAC) é o mais amplamente utilizado no tratamento de água. Dentre as vantagens de seu uso destacam-se a menor variação do pH da água tratada, contribuindo para um menor consumo de neutralizantes (PAVANELLI, 2001); é menos influenciado pela

alcalinidade da água (YE et al., 2007); apresenta comportamento semelhante com respeito à produção de lodo quando comparado ao sulfato de alumínio (FILHO e WAELKENS, 2009), além de maior eficiência na remoção de cor elevada. Por outro lado, uma desvantagem do PAC é o seu custo elevado, quando comparado com outros produtos (PAVANELLI, 2001; FERRARI et al., 2011).

Estudos mostram que o processo convencional de tratamento de água não tem sido efetivo na remoção de microcontaminantes das águas, sendo necessário o estudo de tecnologias alternativas (USEPA, 2001; STACKELBERG et al., 2007; ORMAD et al., 2008; SENS et al., 2009; YANG, YUAN E WENG, 2010; GORZA, 2012; JIN e PELDSZUZ, 2012). Miltner e outros (1989) avaliaram a eficiência do tratamento convencional de três estações de tratamento de água nos EUA na remoção de vários agrotóxicos (atrazina, metaclor, carbofuran, simazina, linuron, etc). Os autores observaram baixas porcentagens de remoção (da ordem de 1 a 11%) destes microcontaminantes no tratamento convencional e sugeriram o uso do carvão ativado pulverizado ou granular.

Uma pesquisa realizada em laboratório por Cardoso (2009) analisou a remoção do 2,4-D e do 2,4-DCP nas etapas de sedimentação, filtração e desinfecção no tratamento convencional de água bruta do Manancial Santa Maria da Vitória. Posteriormente, analisou a influência da etapa de pré-oxidação na remoção desses compostos. Concluiu-se que o tratamento convencional, precedido ou não da etapa de pré-oxidação com hipoclorito de cálcio e/ou permanganato de potássio é ineficiente na remoção do 2,4-D, pois nos dois processos analisados o residual do herbicida manteve-se a mesma concentração das soluções iniciais, que foram de 100 e 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . 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.

Os resultados de Cardoso (2009) em laboratório e de Gorza (2012) em instalação piloto indicaram a ineficiência do tratamento convencional associado à pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro na remoção do 2,4-D.

Dentre os vários tipos de tecnologias existentes, tais como a filtração lenta, processos de separação por membranas, oxidação com ozônio e processos oxidativos avançados, destaca-se a remoção de microcontaminantes por adsorção em carvão ativado (DANTAS, et al., 2009; PASCHOALATO et al, 2009; MÜLLER et al., 2009; HO et al., 2011; COELHO, VAZZOLER e LEAL, 2012).

### **3.4. Aplicação de carvão ativado pulverizado na remoção do 2,4-D**

Segundo Foo e Hameed (2010) previsões para os próximos 20 anos indicam uma tendência ascendente no uso de pesticidas e posteriormente, na geração de seus resíduos. O crescimento da utilização de carvão ativado (ou suas tecnologias integradas) como uma medida para o controle da poluição no meio ambiente passou de uma interessante abordagem alternativa para uma técnica padrão poderosa, oferecendo vantagens na qual é esperado um grande progresso desta técnica no futuro. A tecnologia de adsorção em carvão ativado é considerada uma técnica eficaz e estabelecida para a remoção de herbicidas em água (CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006).

Belmouden, Assabbane e Aitlchou (2001) e Kim e Cho (2005), determinaram a quantidade de CAP para a remoção do 2,4-D a partir de modelos de isoterma e cinética de adsorção. Belmouden, Assabbane e Aitichou (2001) concluiu que a adsorção do 2,4-D em carvão ativado pulverizado é rápida, tempo menor que 30 minutos, e favorável. Ambos os trabalhos reinteram que as estruturas dos carvões e do composto em estudo, são significantes, pois as forças atrativas conduzem ao aumento da adsorção do 2,4-D.

Chingombe, Saha e Wakeman (2006), avaliaram o efeito da modificação da estrutura de carvão ativado na sorção do 2,4-D e verificou que a área superficial e a proporção de microporos são atribuídas à remoção de moléculas orgânicas de baixo

peso molecular, sendo a molécula do 2,4-D (2,074 Å) facilmente acomodada nos microporos.

Njoku e Hameed (2011) avaliaram a remoção do 2,4-D em carvão ativado de caroço de milho para concentrações iniciais de 50 - 400 mg.L<sup>-1</sup> do 2,4-D. A adsorção aumentou com o tempo de contato e foi rápida durante a fase inicial seguida de uma absorção mais lenta até atingir o equilíbrio depois de 8 h para todas as concentrações iniciais de 2,4-D estudadas. Depois disto, aumento adicional no tempo de contacto teve efeito insignificante sobre a porcentagem de remoção do 2,4-D. A taxa mais rápida observada no início pode ser devido a uma área superficial maior disponível do CAP para a adsorção do 2,4-D. Subsequentemente, como a capacidade do CAP fica esgotada, a taxa de remoção é então controlada apenas pela taxa em que as moléculas de 2,4-D são transportadas a partir do exterior para os locais interiores das partículas do CAP. A capacidade de adsorção aumentou com a concentração inicial e um aumento na concentração inicial do 2,4-D resultou na diminuição da porcentagem de remoção em condições de equilíbrio. A diminuição da porcentagem de remoção com o aumento na concentração de 2,4-D pode ser atribuída à saturação dos sítios ativos disponíveis no CAP.

Loureiro (2012) avaliou a capacidade adsorção do 2,4-D em dois CAP's e um CAG. Estes carvões foram analisados através de Isotermas de Freundlich e Langmuir e apresentaram bons resultados na adsorção do herbicida 2,4-D em água deionizada e filtrada de ETA. Os CAP's analisados por Loureiro (2012) fornecidos pela empresa Bahiacarbon (CAP 1) e Guaramex (CAP 2), produzidos a partir da casca de coco e pinnus, respectivamente, foram analisados nesta pesquisa, na capacidade de remoção do 2,4-D em água bruta utilizando equipamento de jarrest.

A capacidade de adsorção do CAG na remoção do 2,4-D em amostras de água destilada/deionizada e filtrada proveniente de ETA fortificadas (apenas com 2,4-D ou associado a 2,4,5-T ou atrazina) foi avaliada por Rozário (2012), através do sistema Testes Rápidos de Colunas em Pequena Escala, onde 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 de Loureiro (2012). Além disso, a MON exerceu grande influência na adsorção do 2,4-D, diminuindo sua capacidade de adsorção. Gorza (2012) utilizou água do mesmo manancial deste estudo, fortificada



com 2,4-D, glifosato e clorpirifós e analisou a remoção destes microcontaminantes por pré-oxidação, tratamento convencional e adsorção em Instalação Piloto. Os resultados mostraram que o 2,4-D foi removido ao VMP pela Portaria MS nº 2914/2011, apenas quando se utilizou a tecnologia de carvão ativado granular (CAG) associada ao tratamento convencional, removendo 100% do herbicida.

### **3.5. Carvão ativado**

O carvão ativado é um elemento oriundo de material carbônico, com uma estrutura porosa e desenvolvida que lhe confere grande área específica e a habilidade de adsorver substâncias de origens orgânicas e inorgânicas, tanto na fase gasosa, quanto na fase líquida. O carvão ativado em pó é constituído por grande porcentagem de Carbono, podendo conter outros elementos como o hidrogênio, oxigênio, enxofre, fósforo e nitrogênio (JANKOWSKA, SWIATKOWSKI e CHOMA, 1991).

A ativação é necessária para converter este produto em um adsorvente de alta porosidade com elevada área superficial, com isto, a área superficial ocupada pelos poros por unidade de massa de carvão ativado aumenta significativamente. O processo de ativação também remove os carbonos com estrutura desorganizada e expõe os anéis aromáticos à ação dos agentes ativadores, fato que favorece o desenvolvimento da estrutura dos microporos. O processo de ativação pode ser com ativação química e ativação física (BANSAL e GOYAL, 2005). Hoje, a ativação também pode ser feita por plasma (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011).

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).

Na Tabela 4, encontram-se seus principais usos, vantagens e desvantagem a respeito do CAG e CAP no tratamento de água.

Tabela 4 - Principais usos, vantagens e desvantagens de CAG e CAP.

	<b>CAG</b>	<b>CAP</b>
Principais usos	<p>Controle dos compostos orgânicos tóxicos presentes nas águas subterrâneas.</p> <p>Barreira contra picos ocasionais de produtos orgânicos tóxicos em águas superficiais e controle de compostos causadores de gosto e odor.</p> <p>Controle de precursores e subprodutos da desinfecção ou de carbono orgânico dissolvido (COD).</p>	<p>Controle sazonal de compostos causadores de gosto e odor e herbicidas e pesticidas adsorvido fortemente em baixas concentrações (<math>&lt; 10 \mu\text{g.L}^{-1}</math>).</p>
Vantagens	<p>Facilmente regenerado.</p> <p>Menor taxa de uso de carvão por volume de água tratada quando comparado ao CAP.</p>	<p>Facilmente adicionado em instalações de coagulação existente para controle sazonal de compostos orgânicos</p>
Desvantagens	<p>Necessidade de tubulação para distribuir o fluxo e substituir carvão saturado.</p> <p>Compostos anteriormente adsorvidos podem desorver e em alguns casos aparecer no efluente em concentrações maiores às presentes no afluente.</p>	<p>Difícil de regenerar e impraticável a recuperação de lodos provenientes da etapa de coagulação.</p> <p>Taxa de utilização muito maior de carvão por volume de água tratada em relação à CAG.</p>

Fonte: MWH, 2005.

### **3.6. Caracterização do carvão ativado**

As principais características do carvão ativado dependem da origem do material empregado (vegetal, animal ou mineral) e do tipo de ativação (física, química ou plasma). 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 e algumas técnicas de análise são descritas a seguir.

#### **3.6.1. 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  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . 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 adsorvativa para pequenas moléculas. Enquanto que, um volume maior de mesoporos é diretamente correlacionado com a capacidade de adsorver moléculas maiores (SNOEYINK e SUMMERS, 1999; CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006).

Segundo Martín-Gullón & Font (2001), muitos materiais adsorventes caracterizados com grandes áreas superficiais não possuem necessariamente uma alta eficiência na adsorção de um contaminante específico, pois estes materiais possuem uma grande quantidade de microporos que, nem sempre se adequam ao perfil de tamanho da molécula de adsorvato.

Um dos métodos mais usados para determinar a área superficial de um sólido poroso é através da equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET), que descreve a cobertura de uma monocamada de gás na temperatura de liquefação deste gás. Vários adsorvatos são usados nas medidas de área superficial, sendo mais comum

o nitrogênio (N<sub>2</sub>) a 77 K, pelo fato da facilidade com a qual a isoterma completa é determinada.

As isotermas de adsorção foram classificadas tradicionalmente pela International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC (1982) em seis tipos, de acordo com o tipo de poro envolvido, como mostradas na Figura 5. Os cinco primeiros tipos de isotermas foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto posteriormente.

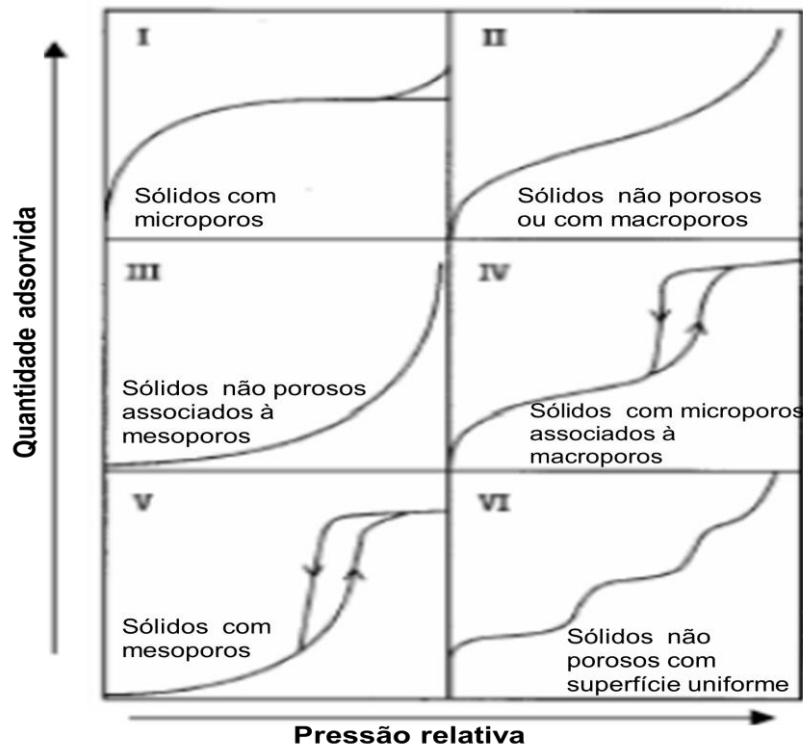


Figura 5 - Tipos de isotermas de adsorção.

FONTE: IUPAC (1982).

O formato da isoterma é em 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.

A distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativados é de fundamental importância na avaliação do desempenho de um processo adsorptivo (EBIE et al., 2001). A IUPAC 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).

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 geralmente volume entre 0,15 e 0,70 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

### **3.6.2. 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 (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011). 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 outros agrotóxicos.

A AWWA (2005) recomenda que o valor do número de iodo não pode ser inferior a 500 mg.g<sup>-1</sup> e segundo Saka e outros (2012), o número de iodo de carvões ativados varia de 500 a 1200 mg.g<sup>-1</sup>. De acordo com a norma EB-2133 da ABNT (1991), o limite mínimo recomendado para carvões a serem utilizados em ETA's é de 600 mg.g<sup>-1</sup>.

### **3.6.3. Massa específica aparente**

A massa específica aparente segundo a NBR MB 3410 (ABNT, 1991), representa a massa de carvão ativado por unidade de volume ocupado da partícula. É um fator relevante com respeito à dispersão e homogeneização do carvão na amostra. A massa específica aparente depende do processo de manufatura executado com os materiais de origem do carvão.

A AWWA (2005) recomenda que a massa específica aparente não seja inferior a  $0,25 \text{ g.cm}^{-3}$ . Di Bernardo e Dantas (2005) citam que a densidade aparente dos carvões ativados varia de  $0,35$  a  $0,50 \text{ g.cm}^{-3}$ .

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

### **3.6.4. Teor de Umidade**

O teor de umidade do carvão ativado é frequentemente requerido para definir e expressar suas propriedades com relação ao peso líquido do carbono, conforme ASTM D 2867 (ASTM, 2004). O total de água presente em amostras de carvão ativado é resultante da combinação entre umidade superficial e a inerente ao produto. O teor de umidade é um indicativo da hidrofilia do carvão ativado, com possibilidade de existência de grupos químicos oxidados na superfície do adsorvente.

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

### **3.6.5. Potencial hidrogeniônico (pH)**

O pH do carvão ativado depende da matéria-prima e do processo de fabricação, 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.

### **3.6.6. 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. O teor de cinzas é indicativo da qualidade do carvão e para carvões ativados comerciais deve ser de até 15% (JAGUARIBE et al., 2005).

Nesta pesquisa, o teor de cinzas será analisado através das análises de termogravimetria e identificada por difração de raio X.

### **3.6.7. Análise termogravimétrica**

Em uma análise termogravimétrica, TG, a massa da amostra é monitorada continuamente em função da temperatura ou do tempo. O gráfico gerado desta análise, termograma, geralmente vem em termos de percentual de massa em função da temperatura ou do tempo; pode-se obter igualmente a curva termogravimétrica derivada, através da primeira derivada da curva da TG. O instrumento consiste em uma balança de precisão, que mede variações de massa da ordem de  $10^{-6}$  g, acoplada a um forno programável e monitorada por um programa de microcomputador (CIENFUEGOS e FREDDY, 2000).

A análise termogravimétrica (TG) dos materiais carbonosos ativados avalia a perda de massa durante a oxidação, a temperatura de oxidação e o teor de cinzas das amostras. Estudos mostraram que os resultados obtidos nas determinações dos teores de umidade e cinzas com a TG foram satisfatórios, quando comparados aos métodos convencionais com estufa e mufla (ARAÚJO et al., 2006). O método termogravimétrico apresentou valores próximos aos obtidos por um método tradicionalmente aceito e as seguintes vantagens: permite obter este valor em um tempo menor, utiliza uma quantidade de amostra pequena e o registro da perda de massa ocorre de maneira automatizada, evitando os erros provocados por

manipulações excessivas do operador com a amostra (SILVA, PRASAD, e CAVALHEIRO, 2001).

### **3.6.8. Difração de raio X**

Difração de Raio X é uma técnica multielementar e bastante difundida e consolidada, que permite identificar elementos presentes em amostras de diferentes origens (CIENFUEGOS e FREDDY, 2000).

A técnica de difração de raios X permite a identificação de compostos cristalinos da estrutura da matriz carbonosa.

### **3.6.9. Análises elementar (CHNO)**

Através da análise elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio) verifica-se a porcentagem destes elementos no carvão ativado. A existência de grupos funcionais na superfície também desempenha um fator importante na adsorção de moléculas orgânicas. Os grupos funcionais conferem caráter anfótero na superfície do carvão e em função do pH e da natureza química do adsorvato o mecanismo de adsorção pode ser regulado através das ligações químicas (CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006).

### **3.6.10. Espectroscopia no infravermelho**

Através da espectroscopia no infravermelho 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). Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do infravermelho. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma, permite caracterizar os grupos funcionais (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).



### 3.7. Teoria de adsorção

Adsorção é uma operação de transferência de massa em que substâncias presentes na fase líquida são adsorvidas ou acumuladas na fase sólida e assim, removidas da fase líquida (MWH, 2005).

A adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química 1:



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

O adsorvato é mantido na superfície por vários tipos de forças:

a) 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).

b) A adsorção física ocorre somente se as forças de atração adsorvato-adsorvente não são do tipo covalente ou eletrostático. Os adsorvatos são mantidos na superfície do adsorvente através de 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, menores energias de ligação, opera em longas distâncias (múltiplas camadas) e é reversível, quando comparada com a adsorção química. Sendo a adsorção física, o tipo mais comum pelo qual as substâncias orgânicas são removidas em processos de tratamento de água (MWH (2005).

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).

O tamanho molecular e o tamanho da partícula adsorvente são importantes na taxa de adsorção, pois o tamanho do adsorvente é que determina o tempo requerido para o transporte dentro dos poros, ou seja, os locais em que ocorre adsorção (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; SNOEYINK e SUMMER, 1999).

As moléculas são facilmente adsorvíveis quando apresentarem carga elétrica superficial neutra. Quando ionizadas, devido a variação no pH da solução, essas moléculas tem maior atração com a água, dificultando a adsorção. O tempo de contato e a agitação proporcionam o encontro entre o carvão ativado e as moléculas que devem ser adsorvidas, por isso, dependendo das concentrações de ambos e da eficiência de adsorção do adsorvente, um tempo de contato maior ou menor deve ser necessário para atingir o equilíbrio. Quando mais de uma substância adsorvível estiver presente na água, a quantidade de carvão ativado utilizada para adsorver um composto específico deve ser maior, já que parte da superfície do adsorvente é ocupada pelos compostos competidores (SNOEYINK e SUMMER, 1999).

Além das condições operacionais, fatores inerentes à própria natureza da adsorção possuem grande influência no mecanismo de retenção do adsorvato. A polaridade relativa é um destes fatores. As polaridades relativas tanto do adsorvente como do adsorvato devem ser próximas. Por exemplo, o carvão ativado, cuja superfície é fracamente polar, tem preferência por solutos com baixa polaridade. Por esse motivo, a adsorção de solutos de baixa polaridade, ao invés de água (solvente polar), é preferível (GEANKOPLIS, 1993).

### **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 CAG ou quando CAP 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 dos 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. O sistema é deixado em agitação, à temperatura constante, por um período. Ao final deste período, a concentração do adsorvato na fase aquosa é quantificada e a capacidade de adsorção no equilíbrio é calculada. Existem equações que são utilizadas para descrever a capacidade de adsorção de adsorventes, tais como a de Langmuir 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, escoar ao longo da coluna, sendo o soluto adsorvido pelo adsorvente. Conseqüentemente, 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. 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. 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 e química superficial. Além das características do adsorvente, a eficiência de adsorção também é atribuída às características do adsorvato (tamanho, massa molar e grupos funcionais das moléculas), características da água (condutividade, pH, temperatura), condições experimentais (pH, temperatura, tempo de contato requerido, agitação) e interferentes (carbono orgânico dissolvido, turbidez, metais dissolvidos etc.) (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011).

Um fator 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 e outros (2002) e Chingombe, Saha e Wakeman (2006). Sendo que a eficiência de adsorção do carvão ativado é devido à estrutura interna dos poros, a área superficial e a reatividade da superfície (CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006).

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).

A temperatura também tem grande influência nas relações de equilíbrio, pois afeta a agitação molecular do sistema e também interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e também entre o adsorvato e o adsorvente.

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 (SNOEYINK e SUMMERS, 1999). Analisando algumas propriedades do 2,4-D, tais como, a alta solubilidade em água ( $900 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ ) 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 (ROZÁRIO, 2012). Além disso, conforme citado por Stackelberg e outros (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.

O local de aplicação também influencia na capacidade adsortiva do carvão ativado (SNOEYINK e SUMMERS, 1999; AWWA, 2005; DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Para utilizar o CAP em ETA's é necessário identificar o melhor ponto de aplicação para obter uma melhor eficiência na adsorção do contaminante. Existem várias possibilidades, portanto deve-se levar em consideração a remoção do microcontaminante, a quantidade de CAP utilizada, a viabilidade de operação e o custo final de implantação. Para muitas ETA's, a aplicação do CAP diretamente na água bruta é muito difícil, sejam pela inexistência de instalações adequadas,

dosagem e controle do CAP junto à captação, ou seja, pelo baixo tempo de contato, que possa acontecer entre a captação e a unidade de mistura rápida.

A Tabela 5 descreve as vantagens e desvantagens conforme os locais de aplicação da suspensão de carvão ativado pulverizado (CAP).

Tabela 5 - Identificação e avaliação dos pontos de aplicação da suspensão de CAP em ETA's.

<b>Local de aplicação</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>
Tomada de água	Tempo de contato relativamente longo; mistura eficiente	Algumas substâncias que seriam removidas por coagulação, floculação, sedimentação (ou flotação) e filtração podem ser adsorvidas, resultando maior consumo de CAP
Chegada de água bruta na ETA	Melhor controle da dosagem que no caso anterior	Mesmas desvantagens do caso anterior; é recomendável um pré-sedimentador antecedendo a coagulação
Unidade de mistura na ETA	Mistura eficiente e tempo razoável de contato	Possível redução na taxa de adsorção pela interferência do coagulante; tempo de contato às vezes insuficiente para remover certas substâncias; substâncias que seriam coaguladas podem ser removidas (como os ácidos húmicos)
Câmara de adsorção	Projetada para o tempo de contato necessário, determinado em ensaios de laboratório	Custo mais elevado que nas alternativas anteriores
Após decantação (ou flotação)	Uso eficiente do CAP	Aumento da carga de sólidos retidos nos filtros e redução da duração da carreira de filtração

Fonte: SNOEYINK e SUMMERS (1999); AWWA (2005); DI BERNARDO e DANTAS (2005).

### **3.11. Determinação de Agrotóxico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)**

A cromatografia é uma técnica de separação na qual os componentes a serem separados 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 (LANÇAS, 2009).

A cromatografia líquida de alta eficiência utiliza uma elevada pressão para forçar a passagem do solvente pela coluna, que contém partículas muito finas para proporcionar separações eficientes. É conhecida no Brasil como Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e mundialmente, pela expressão inglesa High Performance Liquid Chromatography ou, simplesmente, pela sigla HPLC e caracteriza-se pela elevada eficiência atingida na separação (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006)

A cromatografia líquida é a mais usada de todas as técnicas analíticas de separação. As razões para essa popularidade do método são a sua detectabilidade, a sua pronta adaptabilidade às determinações quantitativas com exatidão, a sua adequação para separação de compostos não-voláteis ou termicamente instáveis e, acima tudo, a sua ampla aplicação a substâncias de grande interesse para a indústria, para muitos campos da ciência e para a saúde pública. Exemplo dessas substâncias, os agrotóxicos (HOLLER, SKOONG, CROUCH, 2009).

Esta técnica tem sido muito utilizada na análise de agrotóxicos e de seus subprodutos em matrizes ambientais complexas (água, solo, lodo, sedimentos, etc.), por possuir alta eficiência de separação, sensibilidade e seletividade (AULAKH et al., 2005), e por fornecer resultados em poucos minutos, na maioria das análises (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2009).

É uma técnica amplamente utilizada na detecção e quantificação do 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T (PINTO, 2002; LAGANÀ et al., 2002; FARIA, 2004; BRONDI e LANÇAS, 2005; CHINGOMBE, SAHA E WAKEMAN, 2006; D'ARCHIVIO et al., 2007; CARDOSO, 2009; LOOS et al., 2009; OPEOLU, FATOKI e ODENDAAL, 2010; IGNATOWCZ, 2010; LOPES et al., 2011; ROZÁRIO, 2012).

### 3.11.1. Validação de métodos analíticos

Após o desenvolvimento de um método analítico, e antes de sua aplicação na análise de amostras de interesse, o mesmo precisa ser validado de forma a assegurar que, nas condições em que será utilizado, gere os resultados esperados (LANÇAS, 2009).

A validação deve ser realizada para assegurar as características de desempenho de um método e demonstrar que o método é especificamente confiável sob as circunstâncias em que deve ser aplicado. A validação de um método estabelece, por estudos sistemáticos de laboratório, que o método encontra-se calibrado para uma determinada finalidade, isto é, suas características de desempenho são capazes de produzir resultados satisfatórios às necessidades do problema analítico (CITAC/EURACHEM GUIDE, 2002).

Os dados gerados em uma análise só são dignos de confiança se os métodos utilizados para gerar estes dados são validados. Dados analíticos não validados podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis (RIBANI et al., 2004).

Apesar dos requisitos de validação variar muito, de acordo com a finalidade da aplicação, alguns procedimentos gerais podem ser adotados como guia. No Brasil duas agências estão credenciadas para a verificação e credenciamento de laboratórios de ensaios, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). Estes órgãos disponibilizam guias para procedimento de validação de métodos analíticos, cujas similaridades e diferenças são apresentadas na Tabela 6.

Em métodos de análise de agrotóxicos, a norma ABNT NBR 14029 – Agrotóxicos e afins - Validação de Métodos Analíticos (ABNT, 2005), também pode ser consultada.



Tabela 6 - Parâmetros de validação do INMETRO e ANVISA.

<b>INMETRO</b>	<b>ANVISA</b>
Especificidade/Seletividade	Especificidade/Seletividade
Faixa de Trabalho e faixa linear de trabalho	Intervalo de curva de calibração
Linearidade	Linearidade
-	Curva de Calibração
Limite de Detecção (LD)	Limite de Detecção (LD)
Limite de Quantificação (LQ)	Limite de Quantificação (LQ)
Sensibilidade (inclinação da curva)	-
Exatidão e tendências (bias)	Exatidão
Precisão	Precisão
Repetibilidade	Repetibilidade (precisão intra-corrída)
Precisão Intermediária	Precisão Intermediária (precisão inter-corrída)
Reprodutividade	Reprodutividade (precisão inter-laboratorial)
Robustez	-
Incerteza de medição	-

Fonte: DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2010) e Resolução nº 899/2003 (BRASIL, 2003).

Nesta pesquisa foi utilizada a técnica de cromatografia líquida com detector por arranjo de diodos para a detecção e quantificação dos analitos em estudo, 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T. O método foi validado para garantir a confiabilidade dos resultados.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental consistiu de ensaios em escala de bancada que avaliaram a remoção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) no tratamento convencional de água potável para consumo humano associado à adsorção em carvão ativado pulverizado (CAP) em água bruta.

A portaria MS nº 2914/2011, estabelece  $30 \mu\text{g.L}^{-1}$  o Valor Máximo Permitido para o somatório dos ácidos 2,4-D e 2,4,5-T (BRASIL, 2011). Para avaliar a remoção, foram adicionadas à água de estudo concentrações conhecidas do produto comercial (DMA 806 BR-DOW) que contém o ácido 2,4-diclorofenóxiacético como produto ativo em sua formulação. Não foi encontrado produto comercial com o 2,4,5-T, portanto, nesta pesquisa o 2,4,5-T não foi adicionado, foi monitorado através de análise cromatográfica durante todas as etapas, bem como a presença do principal produto de degradação do 2,4-D, o 2,4-diclorofenol (2,4-DCP).

É importante destacar que as vidrarias utilizadas foram calibradas e criteriosamente limpas conforme determina a norma técnica Limpeza de vidraria para uso em ensaios de produtos agrotóxicos e afins NBR 13073 (ABNT, 2003).

As análises foram realizadas em três laboratórios da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), sendo eles: Laboratório de Saneamento (LABSAN), Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) e Laboratório de Química (LQ).

As análises de carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico total (COT) foram realizadas no Centro Tecnológico de Análises (CETAN).

### 4.1. Manancial de Estudo

A água bruta utilizada na pesquisa foi coletada na ETA da Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN). A ETA escolhida foi a de Carapina (Serra-ES) 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 o 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 (SENS, et al., 2009; CARDOSO, 2009; LOUREIRO, 2012; ROZÁRIO, 2012; GORZA, 2012).

#### **4.2. Etapas da pesquisa**

O trabalho foi dividido nas seguintes etapas:

Etapa 1: Construção de diagramas de coagulação com sulfato de alumínio e policloreto de alumínio (PAC) para avaliar a remoção de turbidez e cor aparente em duas velocidades de sedimentação ( $2 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $1 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e definir condições e dosagens de coagulantes;

Etapa 2: Desenvolvimento, otimização e validação da metodologia de detecção e quantificação dos herbicidas ácidos 2,4-D, 2,4,5-T e do 2,4 DCP em CLAE/DAD;

Etapa 3 - Caracterização dos CAP's (CAP 1 e CAP 2) quanto à área superficial específica, distribuição e volume dos poros, número de iodo, massa específica aparente, pH, umidade, cinzas, grupos funcionais e análise elementar dos adsorventes;

Etapa 4 - Realização de ensaios de adsorção com os CAP's (CAP 1 e CAP 2) em diferentes concentrações (0, 10, 25, 50, 100 e  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e dois tempos de contato (15 e 30 min) para definir a melhor condição e o CAP a ser aplicado no tratamento convencional;

Etapa 5 - Realização de ensaio de adsorção com CAP associado ao tratamento convencional para avaliar a remoção do 2,4-D. Os locais de adição do CAP foram: 15 minutos antes da coagulação, 1 minuto antes e 1 minuto após a adição do coagulante.

O Fluxograma geral das etapas realizadas durante a pesquisa está apresentado na Figura 6.

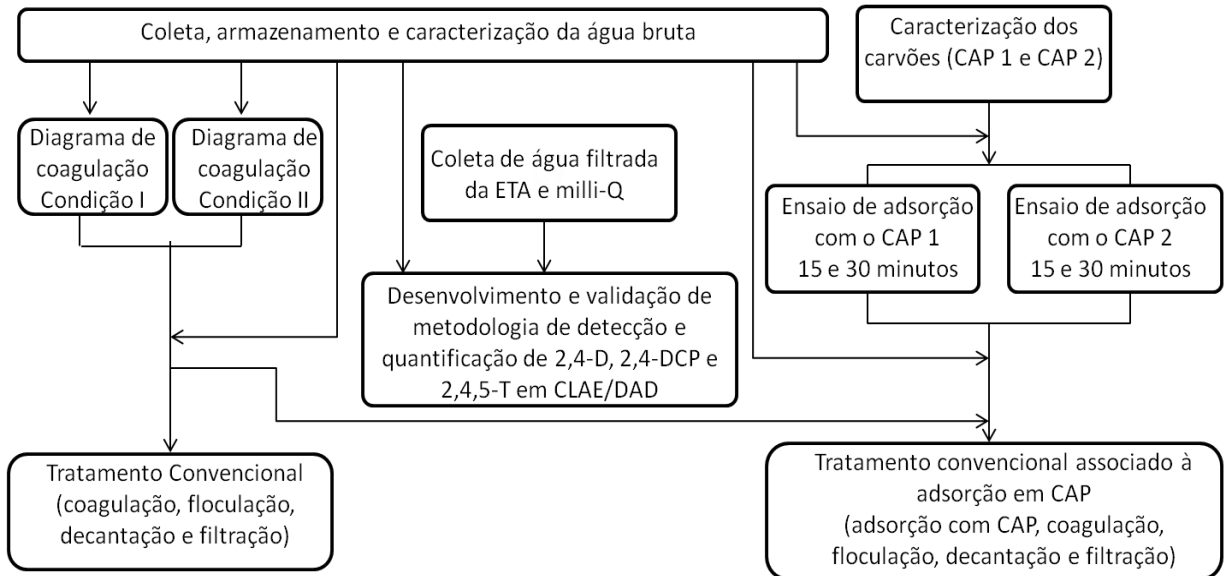


Figura 6 - Fluxograma geral das etapas realizadas durante a pesquisa.

### 4.3. Coleta, armazenamento e caracterização da água bruta

Para execução dos ensaios, a amostra de água foi coletada utilizando uma bomba de amostragem, Figura 7, que tem a função de transferência de água bruta ao laboratório da ETA de Carapina. A água foi coletada por funcionários da CESAN e transportada adequadamente até o LABSAN, seguindo recomendações da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2011), através de bombonas plásticas com volume suficiente para realizar todos os ensaios previstos em cada etapa.



Figura 7 - Tanque de chegada da água bruta e bomba de amostragem.

As amostras de água bruta foram armazenadas em tanque de fibra de vidro com tampa, evitando aeração excessiva e exposição direta à luz e em ambiente refrigerado. Após cada coleta foi feita a caracterização físico-química da água. Os parâmetros analisados com suas respectivas metodologias, equipamentos e incerteza de leitura estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros Físico-químicos e métodos empregados na caracterização da água de estudo.

Parâmetro	Metodologia/Referência	Equipamento	Incerteza da Leitura $\pm$ (%)
pH	4500 B (APHA, 2012)	DENVER Instrument UB-10 HECIS	0,01
Temperatura (°C)	2550 B (APHA, 2012)	Termômetro de mercúrio (2550 B)	0,1
Turbidez (uT)	2130 B (APHA, 2012)	Turbidímetro - HACH - 2100 P	2
Alcalinidade (mg.L <sup>-2</sup> CaCO <sub>3</sub> )	2320 B (APHA, 2012)	DENVER Instrument UB-10 HECIS	-
Condutividade Elétrica $\mu$ S.cm <sup>-2</sup>	2510 B (APHA, 2012)	Condutivímetro - MS Tecnocon mCA 150	5
Cor Aparente e Real (uH)	2120 C (APHA, 2012)	UV -VIS SPECTRO 580UVP_Marte	0,3
Absorvância (UV-254 nm)	5910 B (APHA, 2012)	UV -VIS SPECTRO 580UVP_Marte	0,3
COT e COD (mg.L <sup>-1</sup> )	5910 B (APHA, 2012)	Nanocolor UV-VIS - MN	0,5
2,4-D, 2,4,5-T e 2,4-DCP ( $\mu$ g.L <sup>-1</sup> )	Desenvolvida	SHIMADZU CBM-20/DAD	<5*

\*Coeficiente de variação

#### 4.4. Diagramas de coagulação

Nesta etapa da pesquisa foi realizado o estudo de tratabilidade de água bruta através da construção de diagramas de coagulação com o sulfato de alumínio e o

policloreto de alumínio (PAC) líquidos, em duas velocidades de sedimentação (2,0 e 1,0 cm.min<sup>-1</sup>) para avaliar a remoção de turbidez e cor aparente e definir condições e dosagem de coagulante a serem aplicados nas etapas do tratamento convencional.

Os diagramas de coagulação foram construídos com características representativas do manancial em estudo, obtidas através de registros das características da água ao longo dos anos fornecidos pela CESAN, sendo estas as condições que ocorrem com maior frequência durante o ano.

Os ensaios de bancada para a construção dos diagramas de coagulação foram realizados conforme os procedimentos para realização de ensaios de tratabilidade de água (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011). Os ensaios foram realizados no equipamento de reatores estáticos descontínuos Jarteste, Figura 8, fabricado pela Nova Ética, Modelo 218-LDB/06, constituído de seis jarros em acrílico de capacidade útil de 2 litros cada um e que fornece gradiente de velocidade entre 10 e 2000 s<sup>-1</sup>. Os jarros possuem seção quadrada, medindo 11,5 cm de lado, altura total de 21,0 cm e parede com espessura de 5,0 mm. O agitador é constituído de um eixo vertical de 5,0 mm de diâmetro e rotor do tipo turbina, confeccionado com paleta de aço inox, medindo 7,0 cm x 2,5 cm.

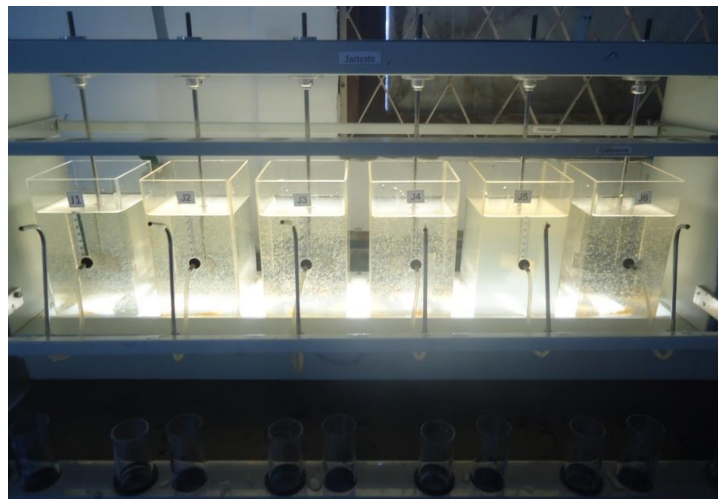


Figura 8 - Equipamento Jarteste.

Nesta etapa, os parâmetros pH, temperatura, UV 254 nm, alcalinidade, turbidez, cor real, cor aparente e condutividade da água de estudo foram monitorados diariamente.

A dosagem dos coagulantes variou de 5 em 5 mg.L<sup>-1</sup>, obtidos através de soluções estoque de sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.14H<sub>2</sub>O) e policloreto de alumínio (Al<sub>2</sub>OHCl<sub>5</sub>) líquidos. Para variação do pH, foi utilizado a solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol.L<sup>-1</sup>. A Tabela 8 descreve as condições para a construção do diagrama de coagulação.

Tabela 8- Condições utilizadas na construção dos diagramas de coagulação.

<b>Parâmetros e Reagentes</b>	<b>Condições e concentrações</b>
Mistura Rápida	T <sub>mr</sub> = 20 s e G <sub>mr</sub> = 800 s <sup>-1</sup>
Mistura Lenta-Floculação	T <sub>f</sub> = 30 min e G <sub>f</sub> = 10 s <sup>-1</sup>
Velocidade de sedimentação - V <sub>s1</sub>	2,0 cm.min <sup>-1</sup>
Velocidade de sedimentação - V <sub>s2</sub>	1,0 cm.min <sup>-1</sup>

Os jarros receberam a água de estudo com o auxílio de um béquer de 2,0 L e o volume foi dividido entre os seis jarros para conseguir-se uma maior homogeneidade. O alcalinizante foi adicionado diretamente nos jarros e agitado com o gradiente G=100 rpm. Após dez segundos, o gradiente de velocidade foi alterado para G<sub>mr</sub>= 800 s<sup>-1</sup> no tempo T<sub>mr</sub> = 20 s e cada jarro recebeu uma quantidade de coagulante. Finalizada a mistura rápida, foi retirado de cada um dos jarros uma amostra de água para medida do pH de coagulação. Em seguida, iniciou-se a mistura lenta que foi realizada com gradiente de G<sub>f</sub>= 10 s<sup>-1</sup> e tempo T<sub>f</sub>= 30 minutos. Após 30 minutos de floculação, foi desligado o jarreste e aguardada a sedimentação dos “flocos” até o início do primeiro descarte de 5 segundos e a primeira coleta (coleta de 10 s) para análise na velocidade de sedimentação de 2 cm.min<sup>-1</sup> (V<sub>s1</sub>). Na segunda coleta, inicia-se um novo descarte e após 5 segundos uma nova coleta (coleta de 10 s) para a velocidade de sedimentação 1 cm.min<sup>-1</sup> (V<sub>s2</sub>). As amostras de água decantada foram submetidas a análises de turbidez e cor aparente remanescente. Estes resultados foram utilizados para a construção dos diagramas de coagulação.

Na segunda condição da água de estudo, turbidez (10 - 11 uT) e cor aparente (84 uH), foi utilizado apenas o sulfato alumínio líquido ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) como coagulante, visto que ele se apresentou eficiente nos testes da primeira condição com maior turbidez e cor aparente.

#### 4.5. Desenvolvimento e otimização do método analítico em CLAE

Neste estudo, a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi utilizada para quantificar e detectar os agrotóxicos em água bruta, sendo eles os ácidos 2,4-D, 2,4,5-T e o 2,4-DCP.

Anteriormente, a metodologia de Rozário (2012) sem a etapa de extração em fase sólida (EFS) obteve os parâmetros e condições descritos na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros e condições da metodologia em CLAE.

Pâmetros e condições do método		LQ	LD
Fase estacionária	coluna C <sub>18</sub> Lichrospher 100 RP-18, 5µm, 250 x 4 mm	-	-
Fase móvel	42:58 v/v (ACN:água acidificada pH 3,20)	-	-
Qualificação - DAD	206 nm	-	-
Tipo de eluição	isocrática	-	-
Fluxo da fase móvel mL.min <sup>-1</sup>	0,8	-	-
Temperatura da coluna	30°C	-	-
Volume de injeção µL	20 µL	-	-
Tempo de análise	15 minutos	-	-
2,4-D (µg.L <sup>-1</sup> )	-	36,0	10,8
2,4-DCP (µg.L <sup>-1</sup> )	-	34,7	10,4
2,4,5- T (µg.L <sup>-1</sup> )	-	50,1	15,0

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

Fonte: Rozário (2012).



Rozário (2012) também avaliou a recuperação em EFS dos analitos em estudo. 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. Diante destes resultados, o presente trabalho realizou a tentativa de fazer adaptações no método de EFS para obter melhores resultados de recuperação do 2,4-DCP.

A descrição dos testes realizados em EFS pode ser visualizada no Apêndice A. Além destes testes, foi analisada a água de lavagem para verificar se o analito estava se perdendo nesta etapa do processo. Como os resultados de recuperação com o 2,4-DCP não obteve sucesso, foi preparada uma solução contendo os analitos em estudo e outra contendo apenas o 2,4-DCP, ambas com padrão analítico. A seguir, o solvente foi evaporado e o resíduo seco foi dissolvido com 1 mL de mistura acetonitrila – água ultrapura de mesma composição da fase móvel utilizada na análise cromatográfica (42:58, v/v). Os extratos concentrados foram transferidos para vials e analisados no cromatógrafo. Através dos resultados verificou-se que o 2,4-DCP se perdia na etapa de concentração do método e não na extração. Foi analisada a etapa de concentração em banho-maria 40 °C e em temperatura ambiente.

Diante deste resultado, o método foi desenvolvido e validado sem a etapa de EFS.

Com o objetivo de obter valores de quantificação abaixo do valor estabelecido pela Portaria MS nº 2914/2011, uma nova metodologia foi desenvolvida.

#### **4.5.1. Otimização dos parâmetros do método**

Para o desenvolvimento da nova metodologia, foi utilizada uma coluna cromatográfica nova, o que conseqüentemente foi necessário alterar as condições cromatográficas do método. Embora tenha mantido a fase estacionária como C<sub>18</sub> e a

fase móvel polar, sabe-se que as características da coluna podem mudar consideravelmente os resultados do método. Buscou-se encontrar uma coluna C<sub>18</sub> que melhor respondesse à separação cromatográfica dos analitos de interesse nesta pesquisa, pois, a estrutura da fase quimicamente ligada influencia na seletividade do método e as fases C<sub>18</sub> variam com o modelo e fabricante.

A nova coluna (XTerra MS C<sub>18</sub>, end-capping) possui diâmetro de partícula de 3,5 µm, 150 mm de comprimento e 4.6 mm de diâmetro. Devido à mudança da coluna, foi necessário testar todos os parâmetros e conseqüentemente desenvolver um novo método. Todos os parâmetros foram obtidos através de testes com injeções de soluções padrões.

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.

Todas as soluções utilizadas na fase móvel foram filtradas e desgaseificadas em banho ultrassônico (LimpSonic®) antes de serem utilizadas no cromatógrafo. Para a acidificação da fase aquosa foi utilizado ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

A metodologia de detecção e quantificação, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), desenvolvida e otimizada neste trabalho foi validada para assegurar as características de desempenho do método.

#### **4.6. Validação da metodologia em CLAE**

A validação do método foi realizada para garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Para tanto, foram avaliados os seguintes parâmetros: especificidade e seletividade, linearidade, intervalo de aplicação, precisão, sensibilidade, limite de quantificação (LQ), limite de detecção (LD), exatidão, recuperação e estabilidade das soluções.

Foram construídas curvas de calibração com água milli-Q e com água filtrada, proveniente da ETA em estudo. Ambas apresentaram linearidade, coeficiente de correlação ( $r$ ) e o de determinação ( $r^2$ ) maior que 0,99. Portanto, optou-se por apresentar os resultados de linearidade através da curva de calibração das soluções preparadas em água milli-Q com os padrões dos analitos. As curvas de calibração com água filtrada podem ser visualizadas no Apêndice C.

Para avaliar o efeito matriz, foi utilizada água filtrada proveniente da ETA de estudo. O efeito matriz foi analisado adicionando-se quantidade conhecida dos analitos de interesse na amostra de água filtrada e avaliando-se a recuperação da mesma. Também foi avaliada a presença de interferentes em cinco amostras de água bruta do manancial em estudo, coletadas em dias diferentes e comparados às amostras de água filtrada e ultrapura (milli-Q).

#### **4.6.1. Preparo dos padrões**

Os padrões analíticos dos agrotóxicos e do subproduto 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  $\mu\text{m}$ , Sartorius), resultando em uma solução de concentração 0,1  $\text{g.L}^{-1}$ . 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 analitos) 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  $\mu\text{m}$ , Sartorius).

Quando foi utilizada água filtrada e água bruta, os procedimentos foram os mesmos descritos para água ultrapura.

#### **4.6.2. Especificidade e seletividade**

A seletividade foi atribuída analisando-se três amostras diferentes de forma a se determinar a existência de componentes da matriz que interferem na determinação do analito. Sendo assim, foi comparado o espectro da matriz isenta da substância de interesse com a matriz contendo os herbicidas 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T que foram adicionados e observado se havia ou não sinal na região do tempo de retenção dos compostos de interesse.

#### **4.6.3. Linearidade**

A linearidade do método foi determinada através da construção de curvas de calibração analítica em água milli-Q em sete concentrações, 20, 30, 50, 76, 100, 126 e 150  $\mu\text{g},\text{L}^{-1}$  para cada um dos compostos de estudo (2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T).

A linearidade foi determinada pela análise da regressão linear da área do sinal 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 ( $\alpha$ ).

#### **4.6.4. Intervalo de aplicação**

Segundo a ANVISA, a faixa linear do método é a faixa entre os limites de quantificação superior e inferior que foi derivado do estudo de linearidade e da aplicação pretendida do método (BRASIL, 2003). Sendo assim, o intervalo de aplicação do método foi estabelecido pela confirmação de que o método apresenta exatidão, precisão e linearidade adequadas quando aplicados a amostras contendo quantidades de substâncias dentro deste intervalo.

#### **4.6.5. Sensibilidade**

A sensibilidade foi obtida pela inclinação da curva analítica (INMETRO, 2010). Quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível é o método (LANÇAS, 2009).

#### 4.6.6. Exatidão

A exatidão foi avaliada através da recuperação, repetibilidade, e precisão, conforme NBR 14029 (ABNT, 2005).

Para a determinação da repetitividade (precisão intra-corrída) foram analisadas sete repetições das seguintes concentrações de mistura dos analitos: 20, 30, 50, 76, 100, 126 e 150  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . De posse desses dados, calculou-se o coeficiente de variação (CV).

A precisão do método foi avaliação através da análise das soluções padrões preparadas em triplicata com os analitos nas concentrações de 20, 76 e 126  $\mu\text{g.L}^{-1}$  em água ultrapura. Os resultados foram expressos através do desvio padrão relativo (DPR) e do coeficiente de variação (CV%). A precisão intermediária também foi avaliada, verificando a concordância entre os resultados obtidos em dias diferentes.

A recuperação foi obtida fortificando-se amostras de água filtrada, proveniente da ETA em estudo, em 3 diferentes concentrações de cada analito: 20, 76 e 126  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , fazendo a análise em triplicata para cada um dos níveis. Também foi realizada a avaliação do branco (matriz sem adição dos analitos), com o objetivo de verificar a presença de possíveis interferentes na matriz. A recuperação foi determinada pela equação 2.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100 \quad (2)$$

Sendo:

$C_1$  = concentração do analito na amostra fortificada,

$C_2$  = concentração do analito na amostra não fortificada,

$C_3$  = concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

#### 4.6.7. Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) foi baseado nos parâmetros da curva analítica, que é estatisticamente mais confiável (RIBANI, 2004). Para assegurar estes valores, foram preparadas soluções próximas às concentrações encontradas e analisadas pelo método visual.

O limite de detecção foi determinado pela Equação 3 (BRASIL, 2003)

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

Em que:

DPa: é o desvio padrão do intercepto com o eixo do Y de, no mínimo, 3 curvas de calibração construídas contendo concentrações do fármaco próximas ao suposto limite de quantificação.

IC = inclinação da curva de calibração

O LQ foi a menor quantidade do analito na amostra que foi determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas pela ANVISA (BRASIL, 2003).

#### 4.6.8. Estabilidade das soluções

A estabilidade de um analito refere-se ao tempo em que as soluções padrão e da amostra contendo o analito podem ser utilizadas sem que haja decomposição apreciável dentro das condições experimentais fixadas (LANÇAS, 2009).

Foi avaliada a estabilidade da substância para determinar o tempo de estocagem das amostras. As soluções de estoque preparadas em acetonitrila foram analisadas em intervalos durante trinta dias e as soluções de trabalho durante sete dias.

#### 4.7. Caracterização dos carvões ativados pulverizados

Os carvões utilizados neste estudo são produtos comerciais fornecidos pela empresa Bahiacarbon (CAP 1) e Guaramex (CAP 2), produzidos a partir da casca de coco e pinus, respectivamente. Estes carvões foram analisados por Loureiro (2012) através de Isotermas de Freundlich e Langmuir e obtiveram bons resultados na adsorção do herbicida 2,4-D em água deionizada e filtrada da ETA-Carapina.

Apesar do fornecimento de alguns dados de caracterização pelos fabricantes, optou-se por realizar a caracterização dos carvões. Os dados apresentados são os da caracterização realizada durante o estudo, pois, utilizou-se a mesma metodologia e equipamentos de análises em ambos os carvões. Os laudos técnicos dos carvões fornecidos pelos fabricantes encontram-se nos Anexos A e B.

Na Tabela 10, constam os parâmetros e metodologias utilizados para a caracterização dos carvões.

Tabela 10 - Parâmetros e metodologias utilizadas na caracterização do CAP.

Parâmetro	Métodos
Área superficial específica ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	BET- $\text{N}_2$ 77 K
Distribuição de porosidade	QSDFT
Análise termogravimétrica (TG)	TG-Dinâmica
Raio X	Lei de Bragg,
pH	ASTM D 3838/80
Massa específica aparente ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	ABNT MB 3413
Teor de umidade (%)	ASTM D 2867/04
Número de iodo ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	ABNT MB-3410
Análise elementar (CHNO)	ASTM D 5373/93
Espectroscopia no Infravermelho	FTIR

As análises de área superficial e distribuição de porosidade foram realizadas no equipamento Quantachrome Autosorb Automed GasSorption da Quantachrome Instruments, a TG em um TGA-50-Shimadzu e a análise elementar (CHNO) em um analisador LECO modelo CHNS-932. Ambas realizadas no Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) do Departamento de Física da UFES.

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  $\text{cm}^{-1}$ .

As demais análises de caracterização foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental da UFES (LABSAN-UFES).

#### **4.8. Ensaios de adsorção em carvão ativado pulverizado (CAP)**

Nesse ensaio foram variadas dosagens de CAP (CAP 1 e CAP 2) em dois tempos de contato (15 e 30 minutos) para verificar a eficiência de remoção do 2,4-D em água bruta. Através deste ensaio foi escolhido o melhor adsorvente, a massa e o tempo de contato a ser aplicado no ensaio de tratamento convencional associado com CAP. Os experimentos foram realizados em jarrest.

A determinação da capacidade adsortiva dos carvões foi realizada segundo as recomendações da norma D3860-98 (ASTM, 2003); no entanto, quando necessário, foram feitas algumas alterações para melhor atender os objetivos do presente trabalho.

Nos ensaios de adsorção adotou-se a concentração de 60  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de 2,4-D. Essa concentração é o dobro da concentração de 2,4-D encontrada em mananciais, que é de no máximo 30  $\mu\text{g.L}^{-1}$  segundo a Organização mundial de saúde (WHO, 2011) e sendo este o valor máximo permitido no Brasil segundo a Portaria MS nº. 2914/2011 para a soma das concentrações de 2,4-D e 2,4,5-T em água destinada ao consumo humano.



De acordo com a norma D 3860-98 (ASTM, 2003), o volume da amostra e as dosagens de CAP a serem utilizados nos experimentos de determinação da capacidade adsorptiva dependem da concentração do adsorvato. Assim, na Tabela 11 observa-se que quanto menor a concentração de adsorvato maior é o volume da amostra sugerido.

Tabela 11 - Volumes para amostra e massas de carvões indicados para determinados níveis de concentração de adsorvato (D 3860-98 da ASTM, 2003).

Concentração de adsorvato (mg.L <sup>-1</sup> )	Volume da amostra (mL)	Massas de carvão indicadas
≤ 10	500	1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 25,0 e 50,0 mg
> 10 e ≤ 100	100	0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,40; 1,0; 2,0 e 4,0 g
> 100	100	0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 g

Como a concentração proposta, nesse trabalho, para o adsorvato é inferior ao menor valor de adsorvato sugerido pela norma, optou-se por um volume 1 litro, pois, este é superior ao volume recomendado. Assim, foram adotadas as massas diferenciadas de CAP 0 (controle), 10, 25, 50, 100 e 150 mg.L<sup>-1</sup>. As condições dos ensaios de adsorção estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12 – Condições dos ensaios de adsorção com CAP 1 e CAP 2.

Parâmetros e Reagentes	Condições e concentrações
Volume da amostra	1 L
Concentração da solução do 2,4-D	60 µg.L <sup>-1</sup>
Dosagens de CAP	Controle, 10, 25, 50, 100, 150 mg.L <sup>-1</sup>
Tempo de Adsorção	Tad= 15 e 30 min
Gradiente de adsorção	Gad= 100 rpm
Parâmetros de controle	Temperatura, pH, cor real, UV <sub>254</sub> nm, COD, 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T

As suspensões de CAP's foram preparadas com concentração de  $20 \text{ g.L}^{-1}$  e submetida à vácuo por 2 h, para desgaseificação dos poros dos grãos. Os carvões foram previamente secos em estufa ( $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ), por um período de 3 horas antes da pesagem. Para o preparo da solução foi utilizado o produto comercial DMA\* 806 BR. Foi preparada uma solução com  $67 \text{ g.L}^{-1}$  que à partir desta, foi retirado o volume suficiente para obter a solução de  $60 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ . A solução foi preparada em um barrilhete, sendo seu volume previamente medido em balão volumétrico com agitação no reservatório de água, para garantir a homogeneização da água de estudo. A solução de  $60 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  que foi transferida aos recipientes do jarrest para o ensaio de adsorção, foi mantida em agitação com um bastão de vidro e o volume medido em balão volumétrico de 1 L. A temperatura da solução nos jarros foi de  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ , medidas com termômetro de bulbo de mercúrio.

É importante comentar que o carvão foi adicionado em intervalos regulares, de 15 minutos, em cada um dos jarros. Com esse procedimento garantiu-se que o tempo despendido na filtração de cada amostra após a sua retirada do equipamento de agitação não interferisse no tempo de contato e no momento de retirada da amostra seguinte. A filtração foi realizada em membranas de  $0,45 \text{ } \mu\text{m}$  de porosidade.

Os parâmetros de controle foram analisados após cada experimento, exceto as análises de COD e dos herbicidas em CLAE no qual as amostras foram armazenadas à  $4^\circ\text{C}$  para análises no dia seguinte.

Estabelecidas as melhores condições, estas foram aplicadas nos ensaio de tratamento convencional com adsorção em CAP.

#### **4.9. Tratamento convencional**

As condições para os ensaios de tratamento convencional, coagulação, floculação, sedimentação e filtração, e os parâmetros de controle em cada etapa seguiram as recomendações de Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011), levando-se em consideração as características da água de estudo e o objetivo desta pesquisa.

Foram realizados ensaios de bancada com a água de estudo, utilizando-se equipamento de jarreste e conjunto de filtros de areia, Figura 9.



Figura 9 - Aparelho de Jarteste com os filtros de areia.

A areia do meio filtrante foi fornecida pela CESAN, possui as mesmas características do meio filtrante da Instalação Piloto e da ETA da CESAN/Carapina e foi substituído a cada ensaio. Suas características estão descritas na Tabela 13.

Tabela 13 - Características do meio filtrante.

<b>Características</b>	<b>Valor</b>
Altura (cm)	15
Tamanho efetivo (mm)	0,5
Coefficiente de uniformidade	1,5
Tamanho mínimo do grão (mm)	0,4
Tamanho máximo do grão (mm)	1,3

Nesta etapa, foi avaliada a remoção do herbicida 2,4-D no tratamento convencional de água. Os testes foram realizados com soluções de 45 e 60  $\mu\text{g.L}^{-1}$  do 2,4-D preparados a partir do produto comercial em água bruta. As condições utilizadas nesta etapa foram baseadas nos resultados otimizados da etapa de construção dos diagramas de coagulação.

#### **4.10. Tratamento convencional com adsorção em CAP**

As condições para os ensaios de tratamento convencional associado à adsorção com CAP seguiram os mesmos procedimentos do tratamento convencional, item 4.9, acrescido da etapa de adsorção com o carvão.

Nestes ensaios, foi avaliada a adsorção em CAP associado ao tratamento convencional em três pontos de aplicação. Os locais de adição do CAP foram: 15 minutos antes da coagulação, 1 minuto antes e 1 minuto após a adição do coagulante. A aplicação próxima à coagulação tem o objetivo de verificar a eficiência de adsorção do CAP neste local, pois a maioria das ETA's existentes no Brasil não têm condições estruturais de adicioná-lo 15 minutos antes da coagulação.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Construção de Diagramas de Coagulação

Os diagramas de coagulação foram construídos a partir de valores de pH de coagulação, dosagem de coagulante, de alumínio e turbidez e cor aparente remanescentes obtidos através dos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação em jarrest.

A primeira condição para a construção dos diagramas de coagulação foi turbidez (35 - 44 uT) e cor aparente (217 - 316 uH) – Condição I. Nesta etapa, foram utilizados como coagulantes o policloreto de alumínio-PAC ( $\text{Al}_2\text{OHCl}_5$ ), e o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) para duas velocidades de sedimentação ( $2,0$  e  $1,0 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Uma solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) a  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  foi utilizada como alcalinizante.

A Figura 10 apresenta o diagrama de coagulação de turbidez com velocidade de sedimentação de  $2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

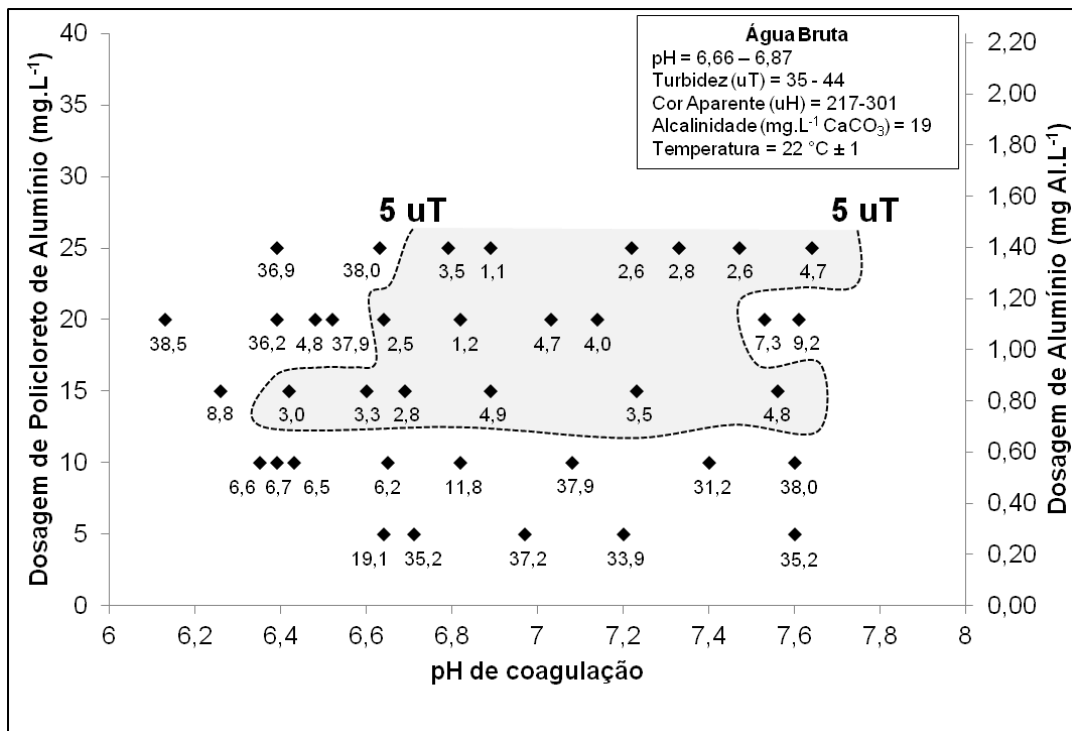


Figura 10 - Diagrama de coagulação da turbidez, com PAC, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida:  $G = 800 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação:  $G = 10 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação:  $V_s = 2,0 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Analisando a Figura 10 pode-se verificar que a região onde se obteve remoção de turbidez menor que 5 uT foi a que apresentou dosagens superiores a 15 mg.L<sup>-1</sup> de PAC em uma faixa de pH de 6,4 a 7,6 para a velocidade de sedimentação 2,0 cm.min<sup>-1</sup>.

Na Figura 11, nota-se que a turbidez remanescente menor que 5 uT ocorreu com dosagens maiores que 10 mg.L<sup>-1</sup> de PAC em uma faixa de pH de 6,3 a 7,6 para a velocidade de sedimentação de 1,0 cm.min<sup>-1</sup>.

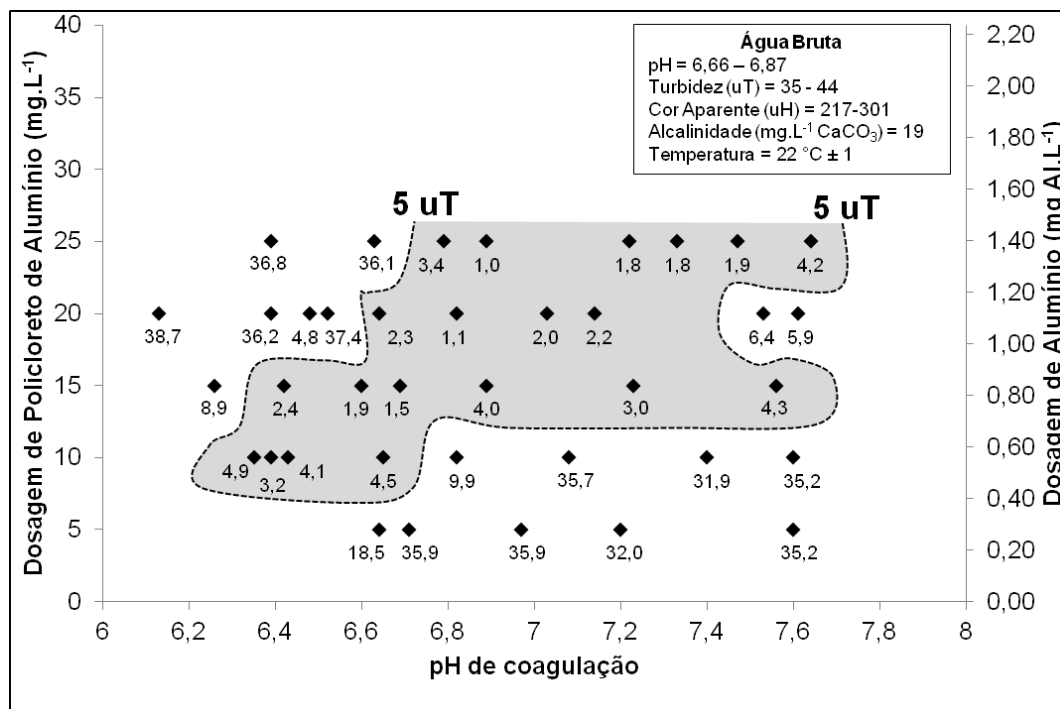


Figura 11 - Diagrama de coagulação da turbidez, com PAC, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida:  $G = 800 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação:  $G = 10 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação:  $V_s = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .

A remoção de cor aparente menor que 20 uH ocorreu com dosagens superiores a 15 mg.L<sup>-1</sup> de PAC em uma faixa de pH de 6,4 a 7,3 na velocidade de sedimentação de 2,0 cm.min<sup>-1</sup> e pH de coagulação de 6,4 a 7,4 em 1,0 cm.min<sup>-1</sup>, sendo que, para dosagens de até 20 mg.L<sup>-1</sup> o pH de coagulação foi de 6,4 a 6,8, na velocidade de sedimentação de 2,0 cm.min<sup>-1</sup>.

Os diagramas de cor aparente são apresentados nas Figuras 12 e 13.

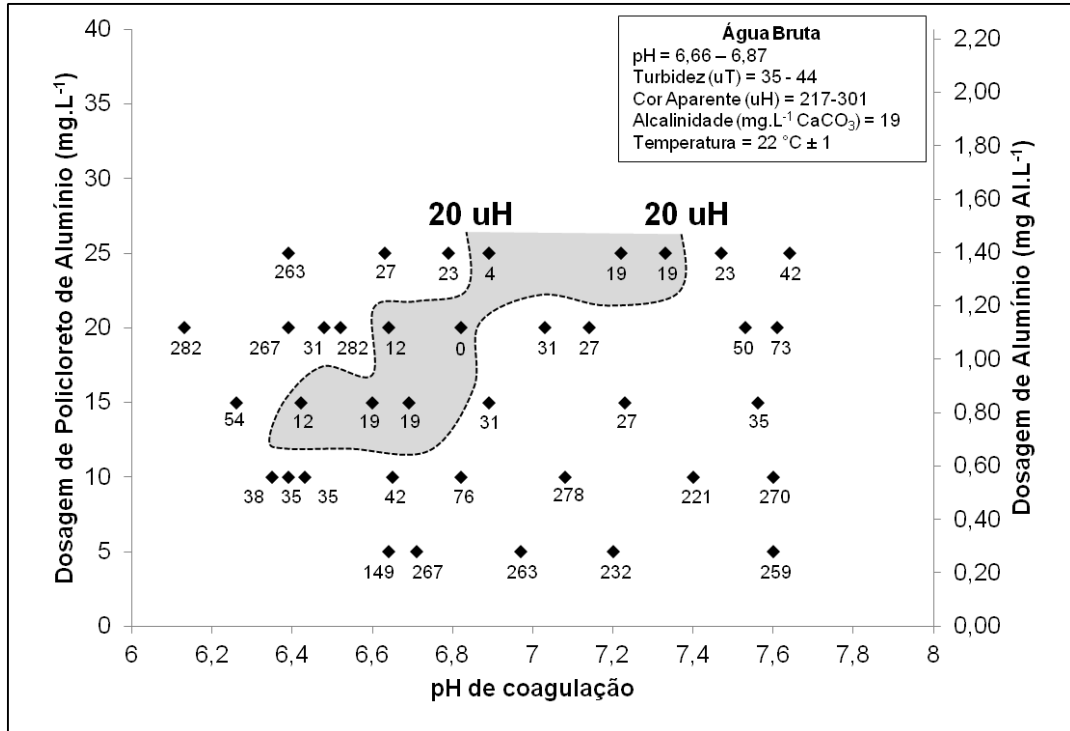


Figura 12 - Diagrama de coagulação de cor aparente, com PAC, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida:  $G = 800 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 20 \text{ s}$ ; Flocculação:  $G = 10 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação:  $V_s = 2,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .

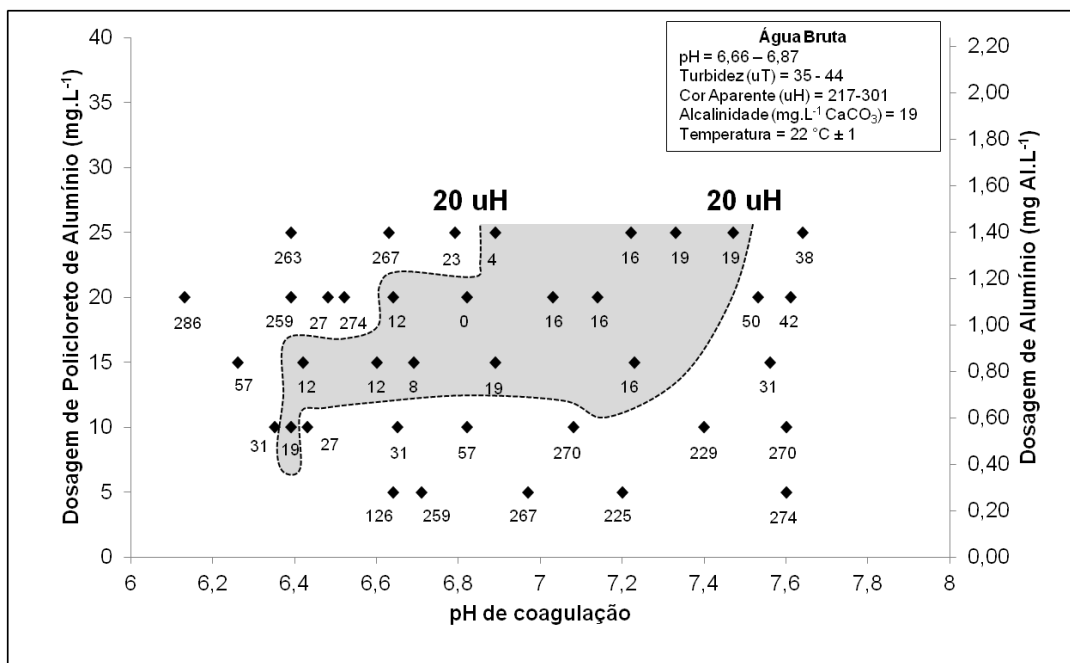


Figura 13 - Diagrama de coagulação de cor aparente, com PAC, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida:  $G = 800 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 20 \text{ s}$ ; Flocculação:  $G = 10 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação:  $V_s = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .

As Figuras 14 e 15 apresentam os diagramas de coagulação com a turbidez remanescente utilizando o sulfato de alumínio como coagulante. Pode-se verificar que a região onde se obteve maior eficiência na remoção de turbidez (turbidez < 5 uT) foi a que apresentou dosagens superiores a 15 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio em uma faixa de pH de 6,70 a 7,40 na velocidade de sedimentação de 2,0 cm.min<sup>-1</sup> e de 6,40 a 7,40 na velocidade de sedimentação de 1,0 cm.min<sup>-1</sup>.

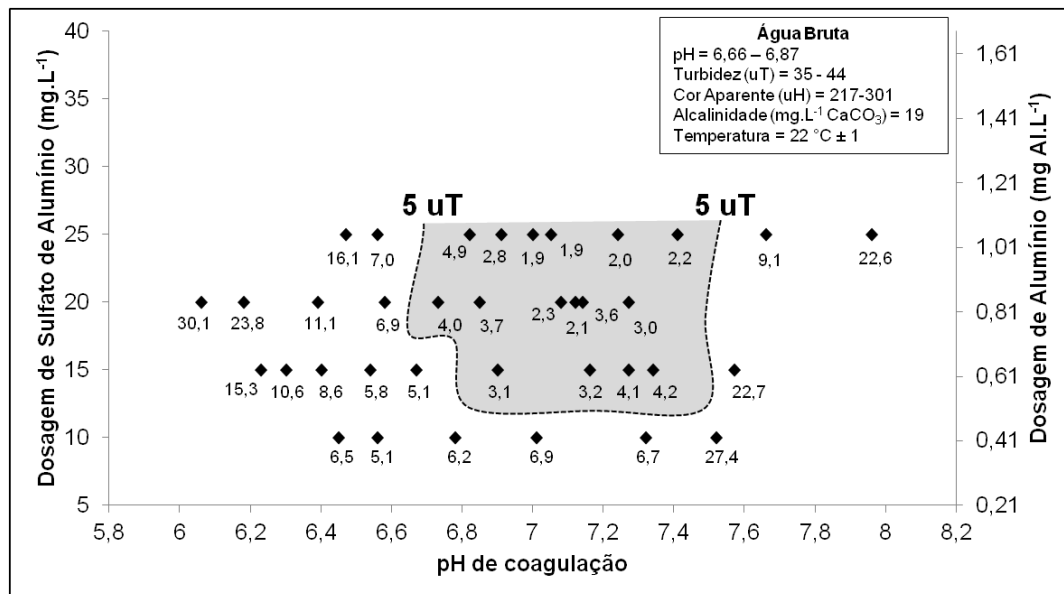


Figura 14 - Diagrama de coagulação da turbidez, com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida:  $G = 800 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação:  $G = 10 \text{ s}^{-1}$  e  $T = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação:  $V_s = 2,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .

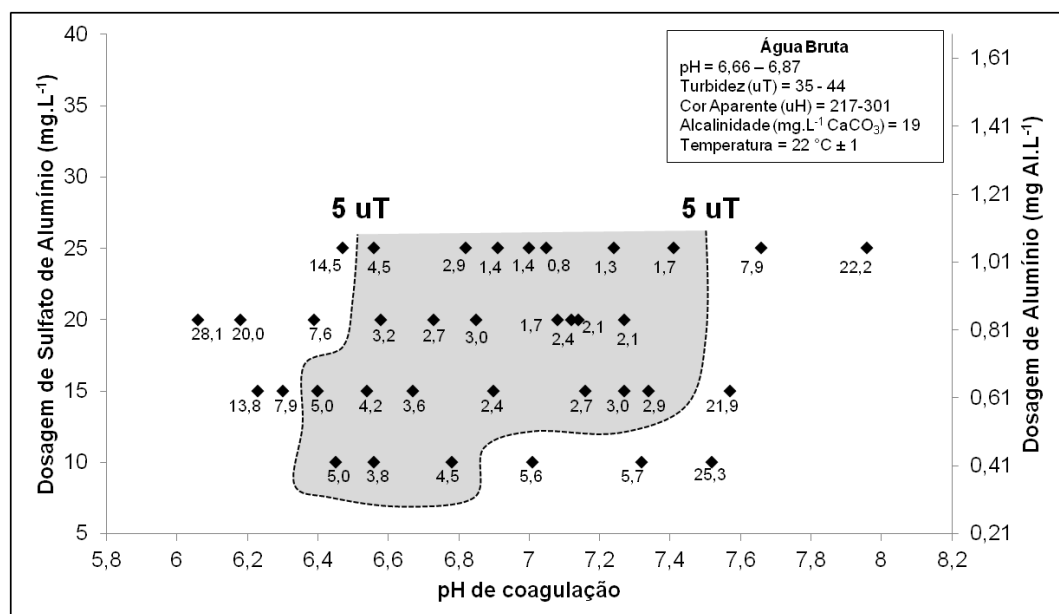


Figura 15 - Diagrama de coagulação da turbidez, com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida:  $G = 800 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação:  $G = 10 \text{ s}^{-1}$  e  $T = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação:  $V_s = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .



As Figuras 16 e 17 apresentam os diagramas de coagulação com a cor aparente remanescente. Nota-se que a remoção de cor aparente menor que 20 uH ocorreu com dosagens superiores a 15 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio em uma faixa de pH de 6,80 a 7,40.

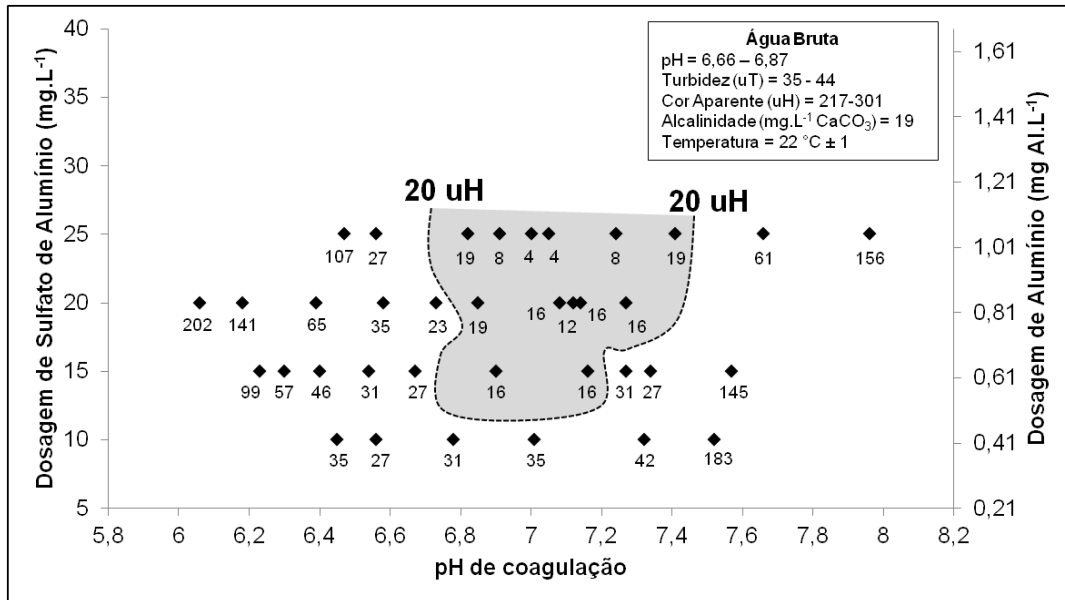


Figura 16 - Diagrama de coagulação da cor aparente com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida:  $G = 800 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação:  $G = 10 \text{ s}^{-1}$  e  $T = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação:  $V_s = 2,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .

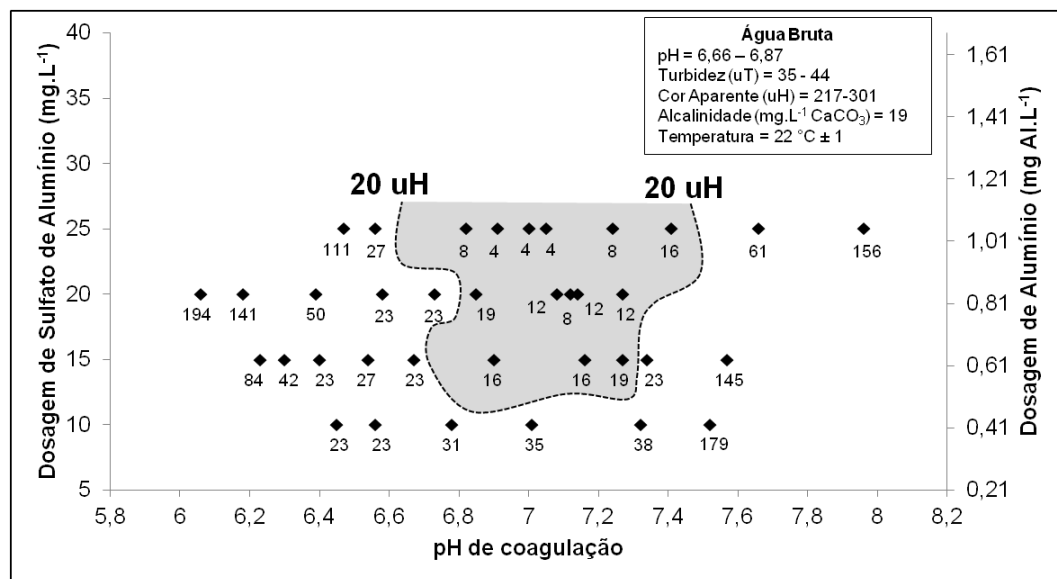


Figura 17 - Diagrama de coagulação da cor aparente com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida:  $G = 800 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação:  $G = 10 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação:  $V_s = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .

Tanto o sulfato de alumínio quanto o PAC foram eficientes na remoção de cor aparente (menor que 20 uH) e turbidez (menor que 5 uT) com dosagens superiores a  $15 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Para a dosagem de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  na velocidade de sedimentação de  $2 \text{ cm.min}^{-1}$  o pH de coagulação na curva de remoção para turbidez foi de 6,8 a 7,4 e para cor aparente foi de 6,8 a 7,2 utilizando o sulfato de alumínio. Quando se utilizou o PAC o pH de coagulação para obter a mesma remoção foi de 6,4–7,6 para turbidez e de 6,4 a 6,7 para remoção de cor aparente.

Com o uso do PAC ocorreu menor variação do pH da água, contribuindo para um menor consumo de alcalinizante, além de ser menos influenciado pela alcalinidade da água (YE et al., 2007). Mesmo assim, possui maior custo quando comparado ao sulfato de alumínio (PAVANELLI e DI BERNARDO, 2002; FERRARI et al., 2011). Além de ter um prazo de validade de três meses, devido à perda de suas propriedades com o tempo, enquanto que o sulfato de alumínio utilizado possui validade de dois anos. Apesar das dosagens selecionadas do produto comercial para os dois coagulantes serem a mesma ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ), o PAC possui uma dosagem de 33% de alumínio superior ao sulfato de alumínio, calculado através dos laudos de análise, o que impacta nos custos do tratamento e disposição final dos resíduos gerados. Portanto, a utilização do PAC neste manancial será viável somente quando o sulfato de alumínio não apresentar-se eficiente na remoção de cor e turbidez da água de estudo, o que não ocorreu para as condições estudadas.

A segunda condição para a construção dos diagramas de coagulação foi turbidez (10 - 11 uT) e cor aparente (84 uH) – Condição II, utilizando como coagulante o sulfato de alumínio para duas velocidades de sedimentação ( $2,0$  e  $1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ ). Nesta condição, o coagulante PAC não foi avaliado, pois através dos diagramas anteriores o sulfato de alumínio se mostrou eficiente na remoção de turbidez e cor aparente remanescentes do manancial de estudo.

Através da análise dos diagramas de coagulação de turbidez (Figura 18 e 19) e cor aparente (Figura 20 e 21), verifica-se que a dosagem de sulfato de alumínio para a remoção de turbidez e cor remanescentes é maior que  $15 \text{ mg.L}^{-1}$ .

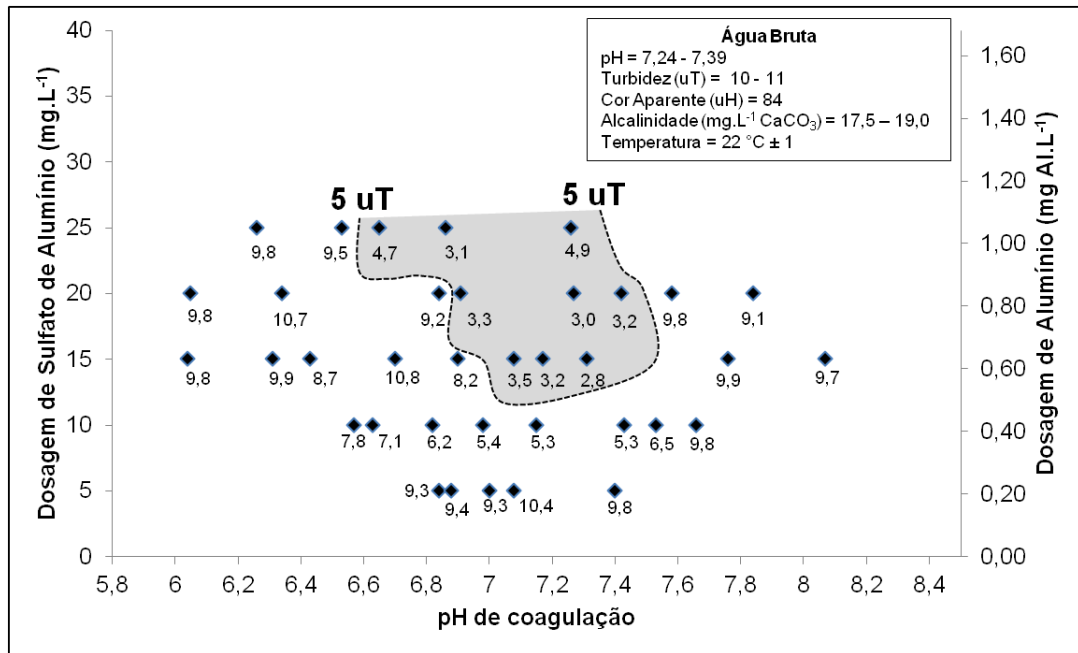


Figura 18 - Diagrama de coagulação da turbidez com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida:  $G = 800 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação:  $G = 10 \text{ s}^{-1}$  e  $T = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação:  $V_s = 2,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .

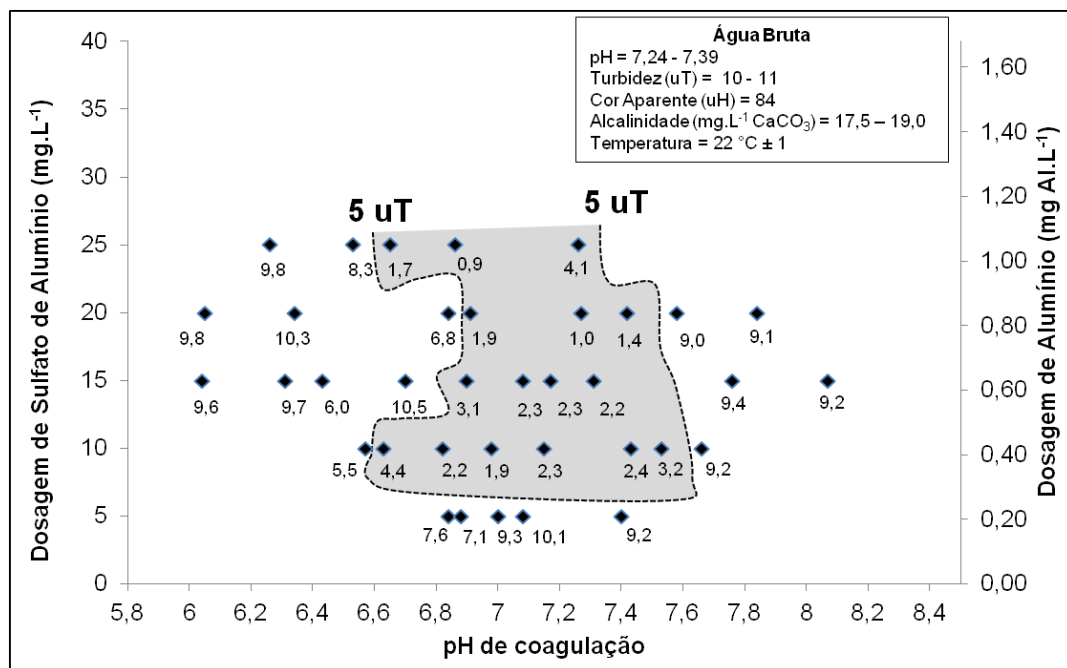


Figura 19 - Diagrama de coagulação da turbidez com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida:  $G = 800 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação:  $G = 10 \text{ s}^{-1}$  e  $T = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação:  $V_s = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .

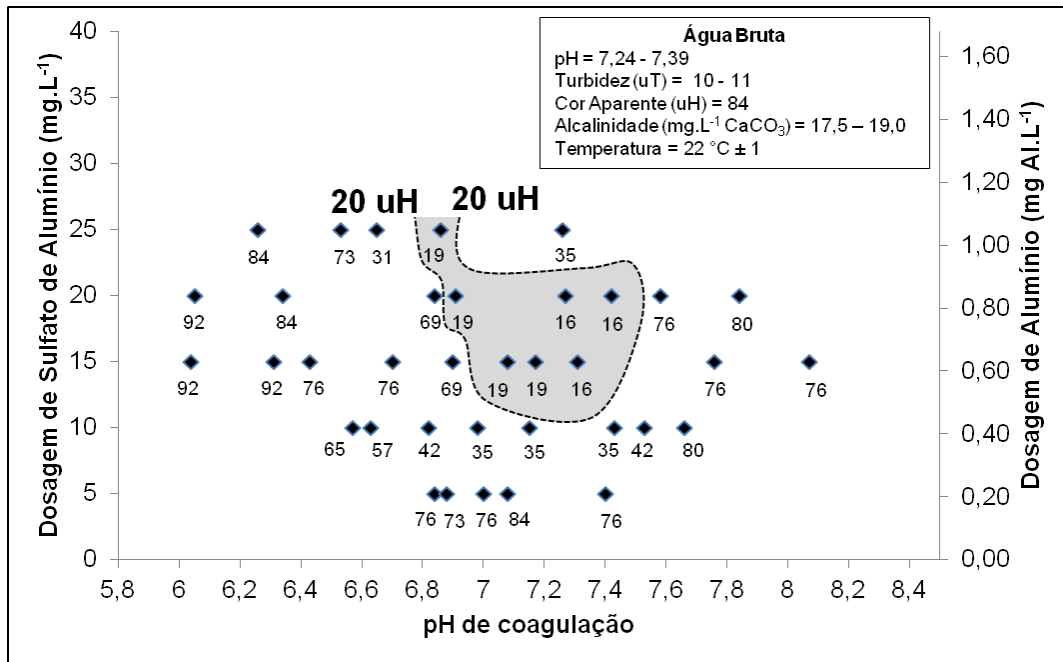


Figura 20 - Diagrama de coagulação da cor aparente com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida:  $G = 800 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação:  $G = 10 \text{ s}^{-1}$  e  $T = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação:  $V_s = 2,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .

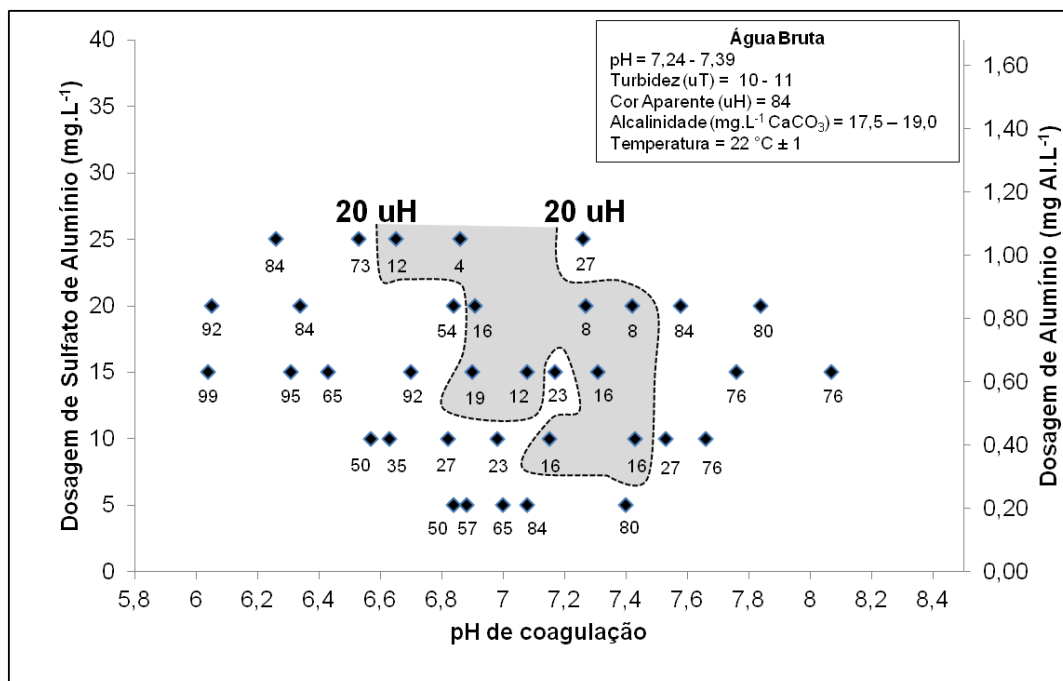


Figura 21 - Diagrama de coagulação da cor aparente com Sulfato de Alumínio, Rio Santa Maria da Vitória. Parâmetros dos ensaios: Mistura rápida:  $G = 800 \text{ s}^{-1}$  e  $t = 20 \text{ s}$ ; Floculação:  $G = 10 \text{ s}^{-1}$  e  $T = 30 \text{ min}$ ; Sedimentação:  $V_s = 1,0 \text{ cm.min}^{-1}$ .

A condição de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de sulfato de alumínio pode ser considerada eficiente para a remoção de turbidez, mas não apresentou resultados satisfatórios na remoção de cor aparente com velocidade de sedimentação de  $2 \text{ cm.min}^{-1}$ , que é a condição que mais se assemelha à Instalação Piloto.

Através dos diagramas de coagulação foi possível definir condições de aplicação no tratamento convencional associado com CAP. Estas condições foram: velocidade de sedimentação de  $2 \text{ cm.min}^{-1}$ ,  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  de sulfato de alumínio como coagulante e pH de coagulação na faixa de 6,8 a 7,2.

## **5.2. Desenvolvimento e otimização de metodologia cromatográfica**

A otimização do método forneceu resultados satisfatórios na separação cromatográfica em uma faixa de trabalho de 20 a  $150 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ . As fases móveis foram ACN e 10 mM formiato de amônio ( $\text{NH}_4\text{COOH}$ ), pH 2 ( $\pm 0,10$ ), em condições isocráticas, usando uma mistura de 47:53 v/v (ACN/10 mM  $\text{NH}_4\text{COOH}$ ) com fluxo de  $1,2 \text{ mL.min}^{-1}$ , volume de injeção de  $50 \text{ } \mu\text{L}$ , temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e detecção à 200 nm (2,4-D e 2,4-DCP) e 206 nm (2,4,5-T). Para a acidificação da fase aquosa foi utilizado ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). O tempo de análise do método é de 6 minutos.

## **5.3. Validação do método Analítico**

Para garantir a confiabilidade dos resultados, o método desenvolvido foi validado através de análise dos parâmetros descritos nos subitens abaixo.

### **5.3.1. Especificidade e seletividade**

Os parâmetros especificidade e seletividade foram obtidos analisando os espectros das injeções de três amostras da matriz (água filtrada e ultrapura) adicionada com os herbicidas 2,4-D, 2,4-DCP e o 2,4,5-T e também injetando-se os brancos de reagentes (água ultrapura, filtrada e bruta). Os cromatogramas dos brancos de reagentes estão apresentados nas Figuras 22, 23 e 24.

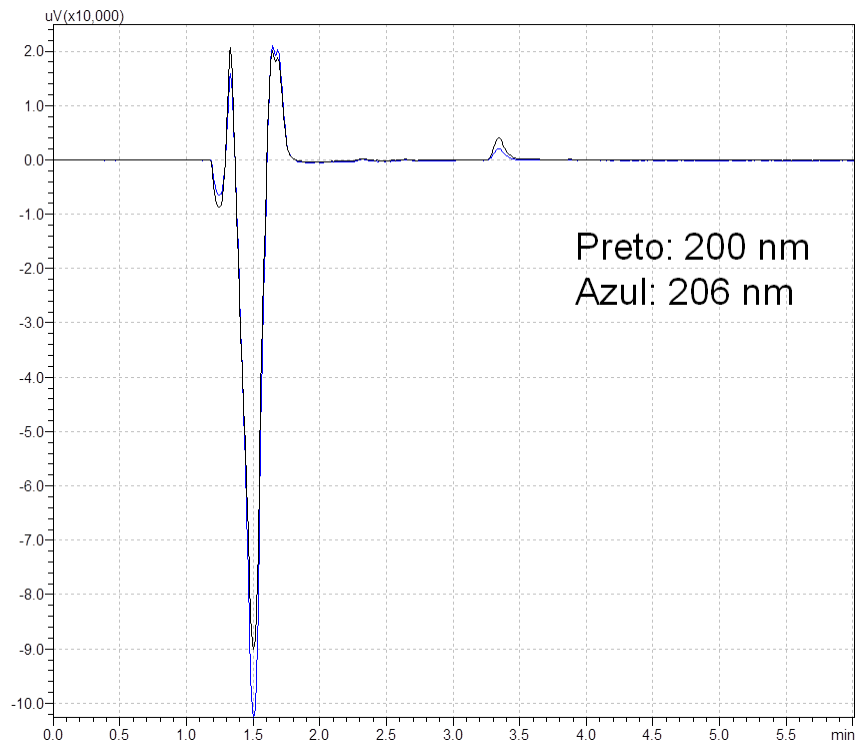


Figura 22 - Espectro do branco (água ultrapura).

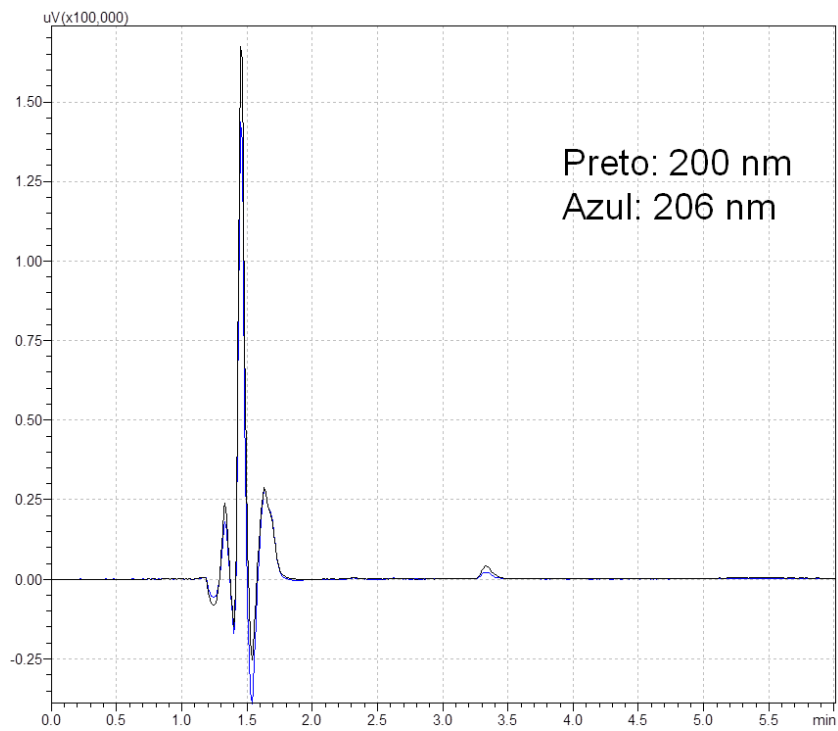


Figura 23 - Espectro do branco (água filtrada).

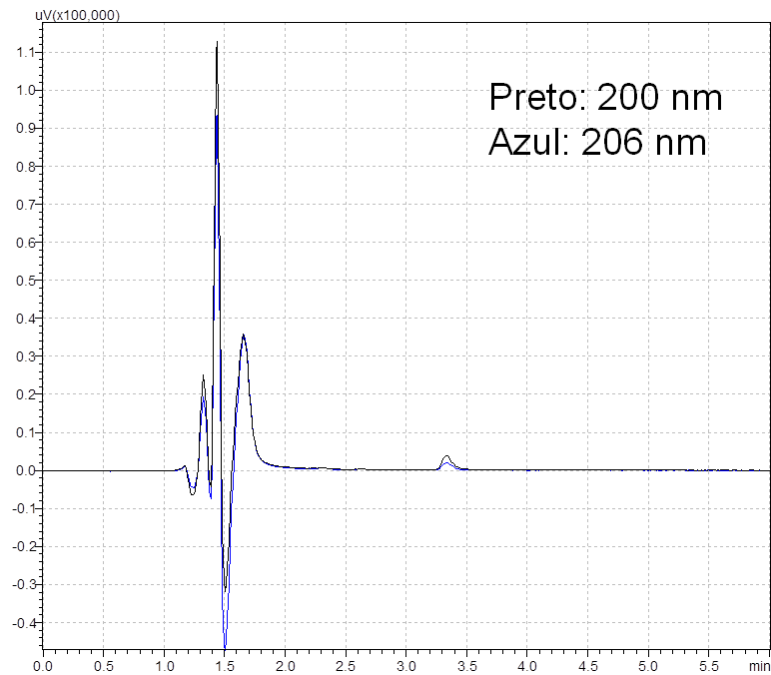


Figura 24 - Espectro do branco (água bruta).

O cromatograma das soluções individuais preparadas com os analitos na concentração de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  em água ultrapura (milli-Q) é apresentado na Figura 25.

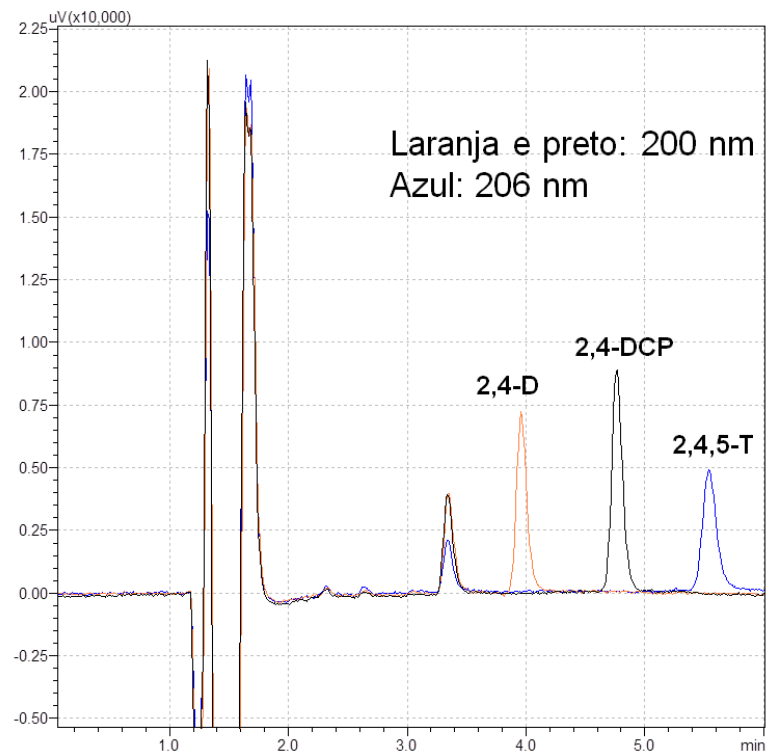


Figura 25 - Cromatograma da sobreposição dos padrões dos analitos em água ultra pura (milli-Q) na concentração de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ , preparados individualmente.

A Figura 26 apresenta o espectro de sobreposição da mistura do padrão dos analitos em água filtrada na concentração de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  para o comprimento de onda de 200 e 206 nm.

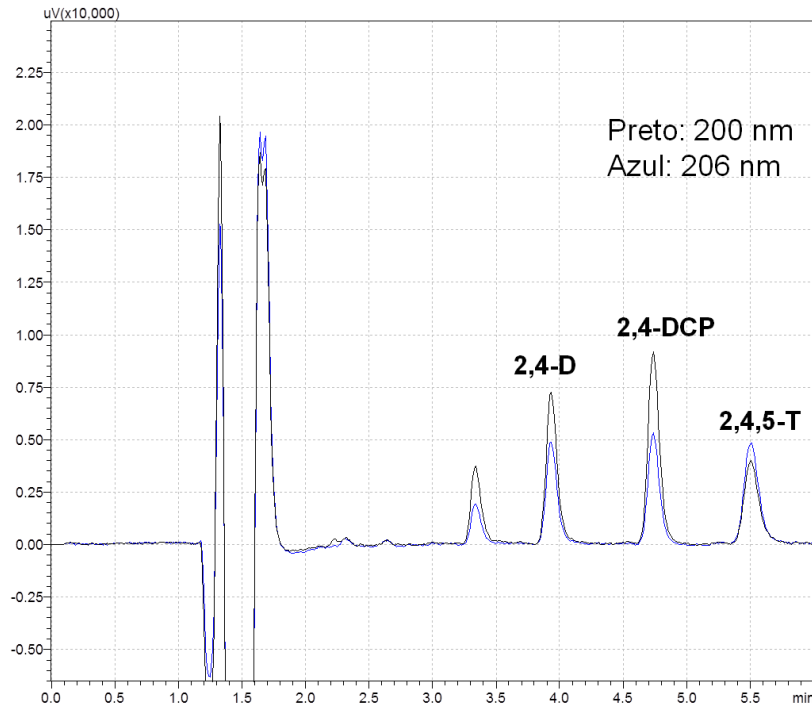


Figura 26 - Espectro de sobreposição da mistura do padrão dos analitos em água filtrada na concentração de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Comparando-se os espectros obtidos para água milli-Q (Figura 22), água filtrada (Figura 23) e água bruta (Figura 24) pode-se concluir a inexistência de componentes da matriz que interferisse na determinação do analito. Observou-se que não havia sinal na região do tempo de retenção dos compostos de interesse e as variações no tempo de retenção (tR) foram insignificantes (Figuras 25 e 26). Sendo assim, o método é específico e seletivo para os analitos em estudo atendendo aos requisitos da ANVISA, INMETRO e da NBR 14029 (ABNT, 2005). O tempo de retenção dos analitos são, 2,4-D, 2,4-DCP, e 2,4,5-T (3,92, 4,73 e 5,49 minutos) respectivamente.

É importante destacar que em todas as análises cromatográficas foi realizada a análise da água bruta isenta dos analitos e de uma solução controle para garantir que o desempenho do método.



### 5.3.2. Linearidade

Nas Figuras 27, 28 e 29, estão apresentadas as curvas de linearidade dos analitos.

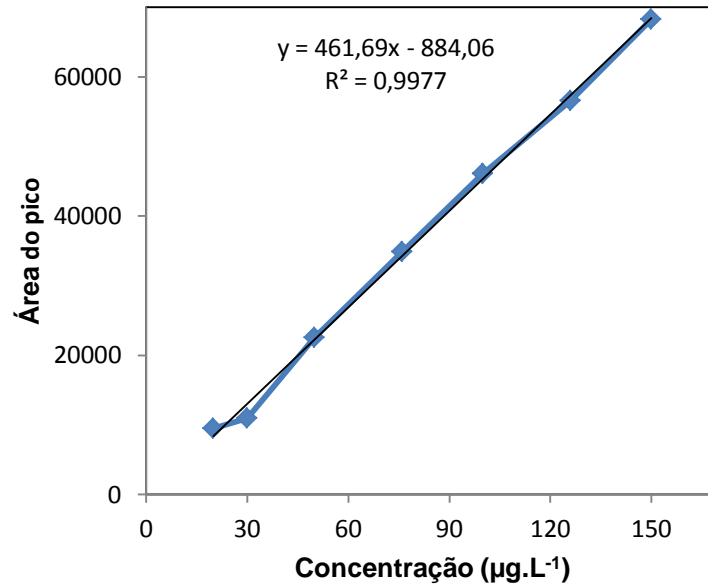


Figura 27 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4-D (eixo y) com as suas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação ( $r$ ) = 0,998.

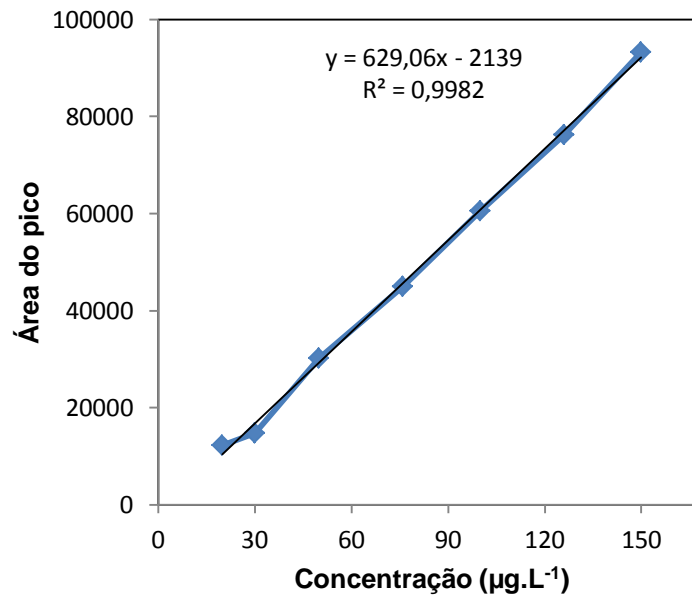


Figura 28 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4-DCP (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação ( $r$ ) = 0,998.

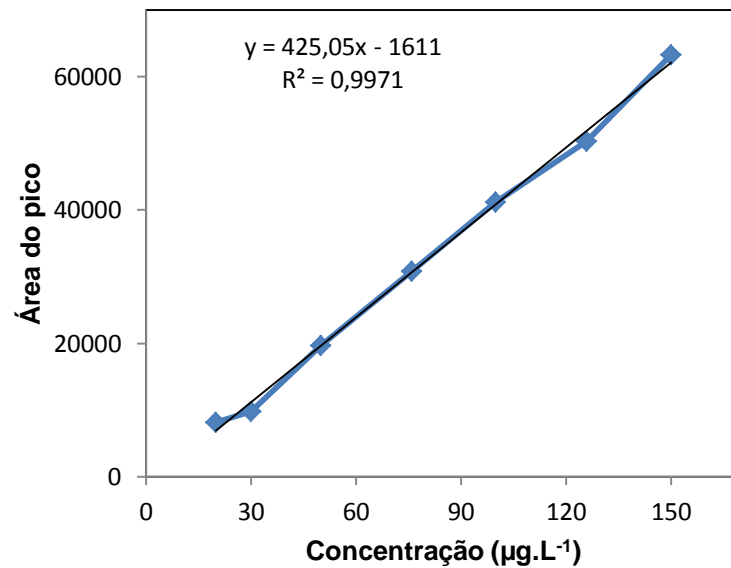


Figura 29 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4,5-T (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação ( $r$ ) = 0,999.

Os resultados apresentados indicaram uma boa resposta linear do método para os analitos, pois os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) e os de correlação ( $r$ ) são superiores a 0,99, atendendo, portanto, aos requisitos de linearidade exigidos pela ANVISA (BRASIL, 2003).

As Tabelas 14, 15 e 16 apresentam as médias dos valores das áreas e o coeficiente de variação (CV%) das réplicas das soluções padrões da curva analítica para cada um dos analitos. Os dados das respectivas áreas e seu desvio padrão estão descritos no Apêndice B.

Tabela 14 - Valores médios das áreas e o coeficiente de variação das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4-D da curva de linearidade.

<b>2,4-D - (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Área média</b>	<b>CV (%)</b>
20	9457,33	3,10
30	10916,89	5,11
50	22498,89	1,73
76	34882,63	2,09
100	46059,60	1,73
126	56588,43	1,56
150	68260,10	1,33

Tabela 15 – Valores médios das áreas e o coeficiente de variação das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4-DCP da curva de linearidade.

<b>2,4-DCP - (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Área média</b>	<b>CV (%)</b>
20	12233,67	2,87
30	14738,21	4,07
50	30149,84	2,20
76	45035,47	2,70
100	60574,30	2,63
126	76270,01	1,63
150	93268,79	1,84

Tabela 16 - Valores médios das áreas e o coeficiente de variação das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4,5-T da curva de linearidade.

2,4,5-T - ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Área média	CV (%)
20	8213,19	4,33
30	9759,67	4,39
50	19691,73	3,60
76	30848,80	2,28
100	41200,30	2,28
126	50353,90	1,73
150	63283,01	3,05

### 5.3.3. Intervalo de aplicação

A faixa linear do método foi estabelecida pela confirmação de que o método apresenta exatidão, precisão e linearidade adequados quando aplicados a amostras contendo quantidades dos analitos (2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T) no intervalo de 20 a 150  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

### 5.3.4. Sensibilidade

A sensibilidade foi obtida através dos coeficientes angulares das equações de regressão dos analitos e segundo Lanças (2009) indica a capacidade que o método possui em discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analito e quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível é o método.

A sensibilidade é apresentada em ordem crescente ao coeficiente angular, sendo assim, a sensibilidade dos analitos segue a seguinte ordem crescente: 2,4,5-T, 2,4-D e 2,4-DCP conforme seus respectivos coeficientes angulares 425,05, 461,69 e 629,06.

### 5.3.5. Exatidão

Os resultados da exatidão foram medidos através da precisão, recuperação e repetibilidade.

A Tabela 17 apresenta os resultados da avaliação da precisão medidos em três níveis, conforme Resolução n°. 899 da ANVISA (BRASIL, 2003), na qual foi avaliada através do coeficiente de variação (CV%).

Tabela 17 – Resultado da avaliação da precisão do método cromatográfico.

Analitos	Concentração adicionada (µg/L)	Concentrações obtidas			Média	DP	CV (%)
		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3			
2,4-D	20	22,59	22,54	22,65	22,59	0,06	0,24
	76	78,64	78,05	78,06	78,25	0,34	0,43
	126	123,37	129,45	130,60	127,81	3,89	3,04
2,4-DCP	20	22,69	24,02	23,51	23,41	0,67	2,87
	76	75,86	75,31	76,28	75,82	0,49	0,64
	126	118,91	124,94	128,69	124,18	4,93	3,97
2,4,5-T	20	22,47	24,80	23,66	23,64	1,17	4,94
	76	73,12	73,80	74,08	73,67	0,50	0,67
	126	120,09	123,03	121,30	121,47	1,48	1,22

Os valores do coeficiente de variação (CV%) foram menores que 5% para a área dos sinais cromatográficos e a variação dos tempos de retenção foram menores que 1%, garantindo a precisão do método de acordo com a resolução da ANVISA (BRASIL, 2003).

A precisão intermediária também foi avaliada, verificando a concordância entre os resultados obtidos em dias diferentes. O resultado foi satisfatório, pois se manteve a previsão obtida anteriormente, podendo ser observado na Figura 30.

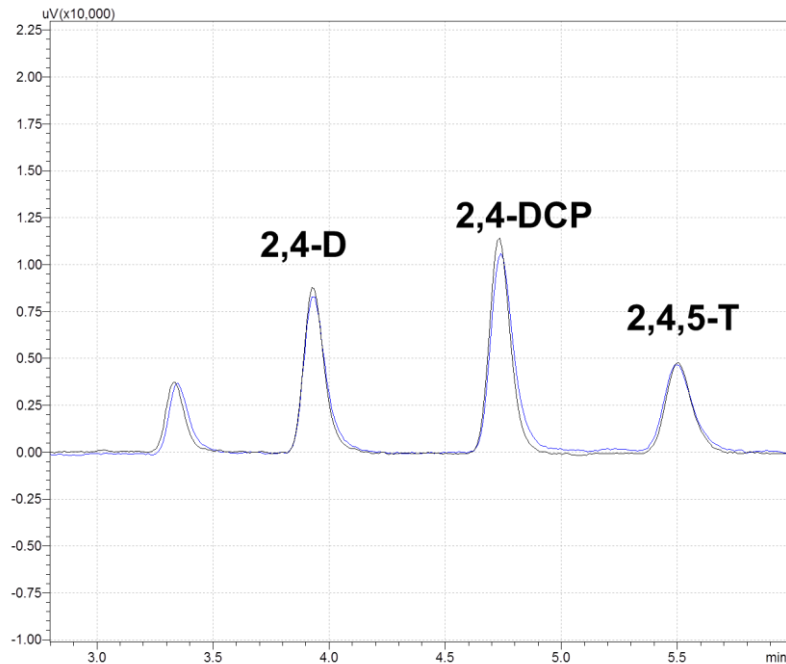


Figura 30 - Cromatograma das soluções preparadas com padrões dos analitos em diferentes dias, 06/11/2012 (preto) e 21/11/2012 (azul), para obtenção da precisão intermediária.

Os resultados da recuperação em água filtrada encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultado da avaliação da recuperação dos analitos em três níveis de concentração em amostras de água filtrada.

Analitos	Concentração adicionada (µg/L)	Média das concentrações obtidas	Desvio Padrão	CV (%)	Recuperação (%)
2,4-D	20	20,05	0,61	3,03	100,23
	76	75,33	1,11	1,48	99,12
	126	129,66	0,53	0,41	102,91
	<b>Média das recuperações</b>		<b>0,75</b>	<b>1,64</b>	<b>100,75</b>
2,4-DCP	20	20,42	0,72	3,51	102,11
	76	81,80	2,14	2,62	107,63
	126	131,68	3,08	2,34	104,51
	<b>Média das recuperações</b>		<b>1,98</b>	<b>2,82</b>	<b>104,75</b>
2,4,5-T	20	18,84	0,53	2,81	94,21
	76	81,79	2,72	3,32	107,61
	126	132,68	4,62	3,48	105,30
	<b>Média das recuperações</b>		<b>2,62</b>	<b>3,21</b>	<b>102,37</b>

Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos na literatura são geralmente entre 70 a 120%. Portanto, o método demonstra uma boa exatidão para análise de 2,4-D, 2,4,5-T e 2,4-DCP em água por CLAE/DAD atendendo aos requisitos da ANVISA (BRASIL, 2003).

### 5.3.6. Limite de detecção e quantificação

O LQ foi a menor quantidade do analito na amostra que foi determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (BRASIL, 2003), sendo o menor valor da curva de calibração,  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ , para os três compostos analisados. O cromatograma da solução padrão dos analitos na concentração de  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$  pode ser visualizado na Figura 31.

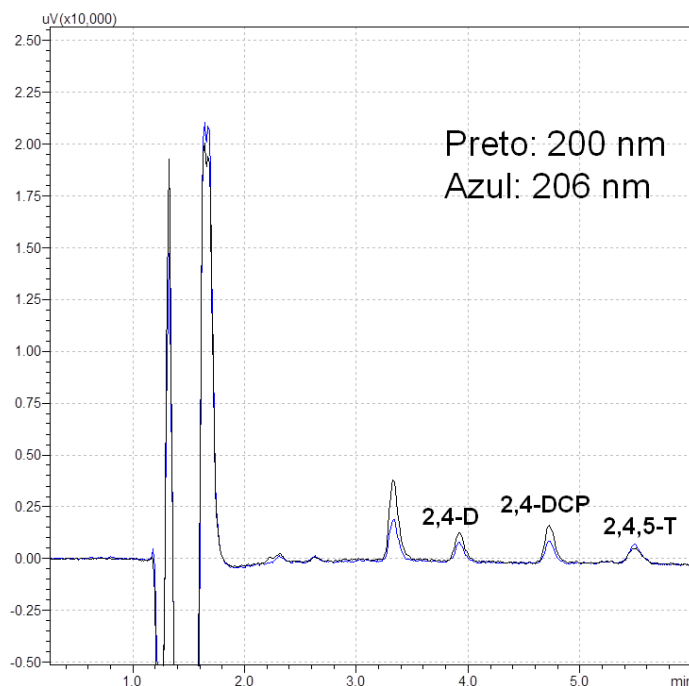


Figura 31 - Cromatograma da solução padrão dos analitos na concentração de  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$  (LQ).

O resultado do limite de detecção (LD) baseado nos parâmetros da curva analítica está descrito na Tabela 19. Para assegurar estes valores, foram preparadas soluções próximas às concentrações encontradas e analisado o método visual, sendo assim, confirmado o valor obtido através da curva de calibração, conforme sugestões da ANVISA (BRASIL, 2003).

Tabela 19 - Limites de detecção obtidos para os compostos (2,4-D, 2,4,5-T e 2,4-DCP).

	2,4-D	2,4-DCP	2,4,5-T
LD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	2,6	4,2	4,7

### 5.3.7. Estabilidade das soluções

Foi avaliada a estabilidade da substância para determinar o tempo de estocagem das amostras. As soluções estoque preparadas em acetonitrila foram analisadas em intervalos durante trinta dias e as soluções de trabalho durante sete dias.

## 5.4. Caracterização dos carvões ativados pulverizados

### 5.4.1. Área superficial específica e distribuição de volume de poros

As Figuras 32 e 33 correspondem às isotermas de adsorção de BET em  $\text{N}_2$  à 77 K para as amostras de carvões ativados pulverizados.

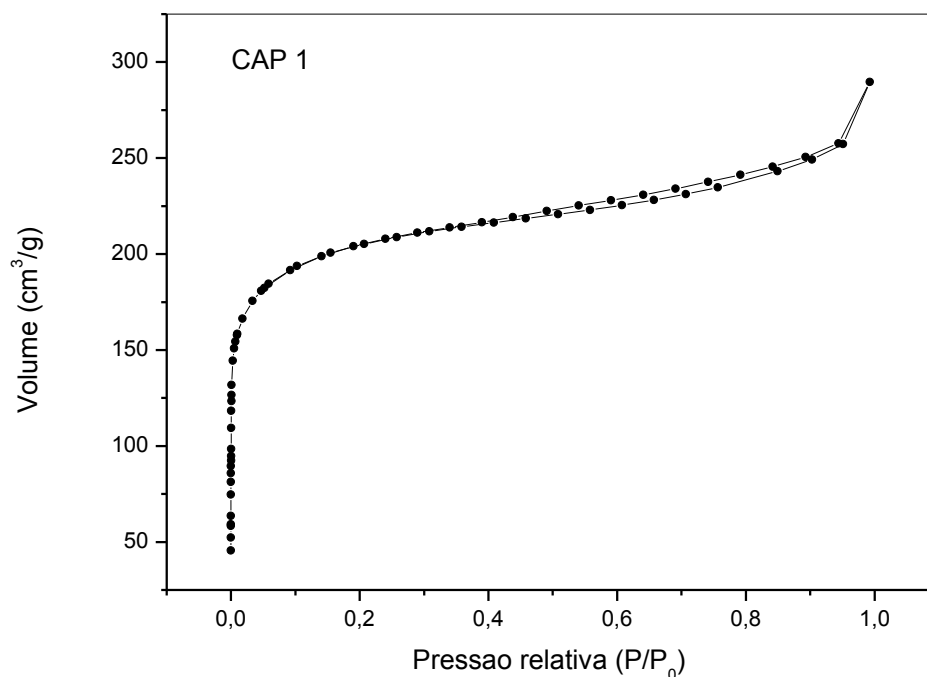


Figura 32 - Isoterma de adsorção obtida a partir do método BET  $\text{N}_2$  a 77 K para o CAP 1.



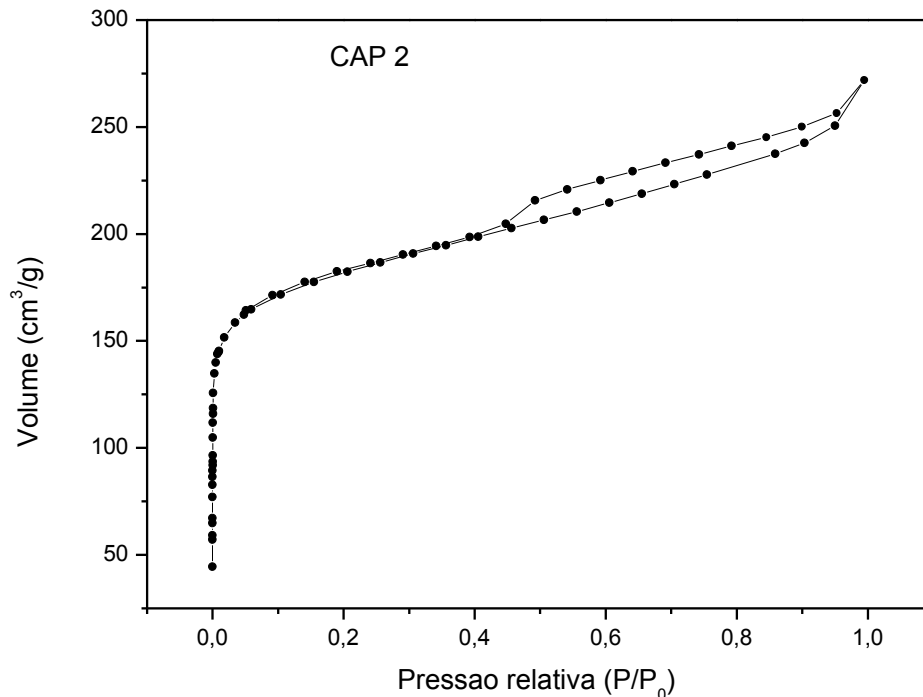


Figura 33 - Isoterma de adsorção obtida a partir do método BET  $N_2$  a 77 K para o CAP 2.

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 Júnior e outros (2007), o aumento abrupto de volume de  $N_2$  adsorvido a baixa pressão relativa é ocasionado pelo maior desenvolvimento de microporos no carvão ativado.

A comparação entre as Figuras 32 e 33, referente ao CAP 1 e CAP 2 respectivamente, mostrou que o CAP 1 possui maior número de microporos, pois o volume de  $N_2$  adsorvido a baixa pressão relativa é maior que no CAP 2. Segundo Brum e outros (2008), carvões ativados são geralmente microporosos, proporcionando alta capacidade de adsorção de moléculas de pequenas dimensões. Portanto, importantes na remoção dos herbicidas em estudo.

Pode-se perceber, também, que as isotermas de adsorção-dessorção dos carvões ativados estudados apresentam histerese que indica a presença de mesoporos, porém em pequena proporção, pois a região de histerese das isotermas é estreita

(BANSAL e GOYAL, 2005). O ciclo de histerese observado está relacionado com o mecanismo de condensação de N<sub>2</sub> nos mesoporos (IUPAC, 1982), sendo esta região no CAP 2 mais larga que no CAP 1, o que indica que o CAP 2 possui maior número de mesoporos.

A Tabela 20 mostra os valores de área superficial específica (BET) e distribuição de volume de poros determinados a partir das isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K para os carvões ativados CAP 1 e CAP 2.

Tabela 20 - Área superficial específica e distribuição de volume de poros.

CAP	Área superficial BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )			
		Volume de poros	Microporos Primários (d < 8 Å)	Microporos Secundários (8 < d < 20 Å)	Mesoporos (20 < d < 500 Å)
<b>CAP 1</b>	760,62	0.3885	0,15306 <sup>(1)</sup>	0,11765	0,11778 <sup>(3)</sup>
<b>CAP 2</b>	606,30	0.3956	0,18132 <sup>(2)</sup>	0,0459	0,168378 <sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup>: a dimensão mínima alcançada foi de 5,73 Å.

<sup>(2)</sup>: a dimensão mínima alcançada foi de 5,45 Å.

<sup>(3)</sup>: até 360,00 Å de diâmetro de poro.

<sup>(4)</sup>: até 401,76 Å de diâmetro de poro.

Para os carvões em estudo, verifica-se que o valor da área superficial específica condiz com a recomendação de Streat, Patrick e Peres (1995) que considera os carvões ativados como bons adsorventes quando possuem área superficial superior a 600 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, mas apenas o CAP 1 atende à recomendação da American Water Works Association (AWWA, 2005) que sugere que os carvões utilizados em tratamento de água possuam área superficial variando de 650 a 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

A distribuição do tamanho dos poros dos carvões apresentam contribuições de microporos (predominância) e de mesoporos, confirmando-se a interpretação da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> à 77 Kelvin (BET). Em relação ao volume de microporos em ambos os CAP's, os valores obtidos encontram-se dentro da faixa sugerida por

Bansal e Goyal (2005), que é entre  $0,15$  e  $0,70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Nas Figuras 34 e 35 encontram-se os gráficos que representam a razão entre o volume adsorvido por grama de carvão ativado em função da distribuição de porosidade.

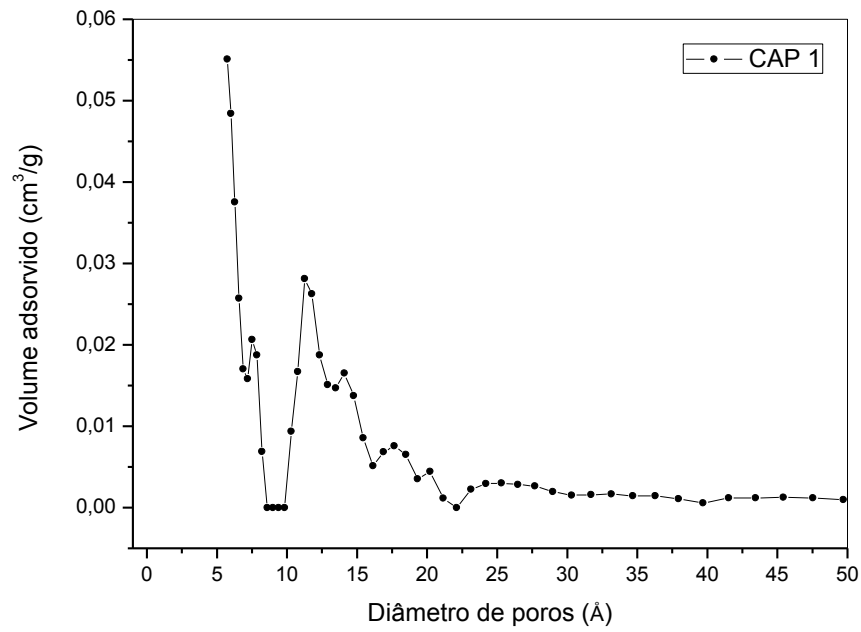


Figura 34 - Distribuição de porosidade no carvão ativado (CAP 1).

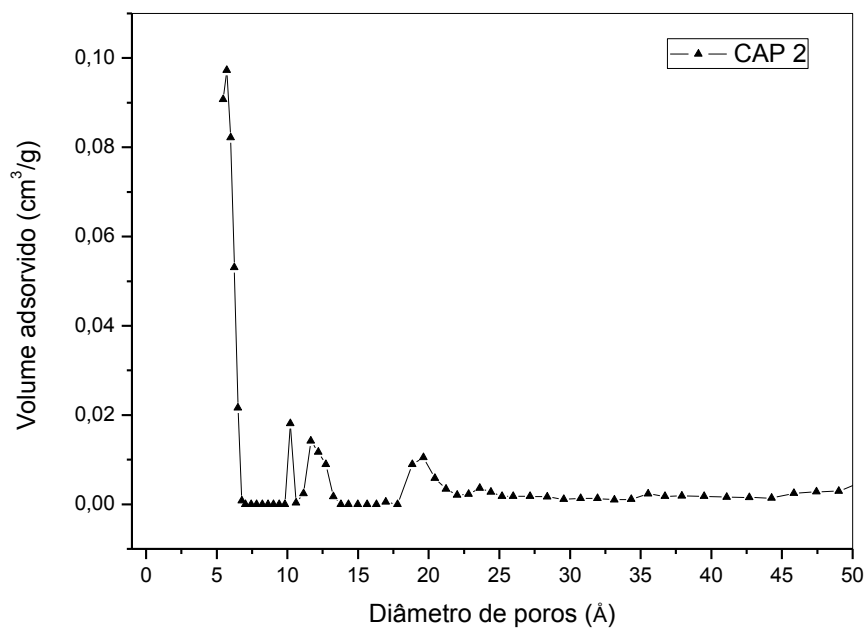


Figura 35 - Distribuição de porosidade no carvão ativado (CAP 2).

### 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 (2,074 Å) quando comparada com a de iodo, a análise desse parâmetro torna-se importante para o processo de adsorção. Na Tabela 21 são apresentados os valores de número de iodo obtidos para os carvões em estudo.

Tabela 21 - Resultados obtidos das análises de numero de iodo dos carvões ativados.

Número de Iodo (mgI/g)					
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão (s)
CAP 1	624,27	617,39	611,36	617,67	6,46
CAP 2	637,55	624,43	629,37	630,45	6,63

Verifica-se que o valores obtidos encontram-se de acordo o valor mínimo sugerido pela AWWA (2005) e pela norma EB-2133 (ABNT, 1991) para carvões a serem utilizados em ETA's: 500 e 600 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 5.4.3. Massa específica aparente

A Tabela 22 apresenta os resultados da massa específica aparente dos carvões estudados. Os valores obtidos estão de acordo com a recomendação da AWWA (2005), ou seja, superior a 0,25 g.cm<sup>-3</sup>. Atendendo também aos valores entre 0,35 e 0,75 g.cm<sup>-3</sup> descritos por DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN (2011). Este valor pode variar, pois depende do material utilizado para a produção do carvão.

Tabela 22 - Resultados obtidos das análises de densidade aparente dos carvões ativados.

<b>Massa específica aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>					
	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão (s)</b>
CAP 1	0,70	0,70	0,70	0,70	0,00
CAP 2	0,48	0,48	0,48	0,48	0,00

#### 5.4.4. Umidade

A umidade de um carvão ativado é resultante da combinação entre umidade superficial e a inerente ao produto. Na Tabela 23 encontra-se o resultado da análise de umidade do carvão ativado.

Tabela 23 - Resultados obtidos das análises de umidade dos carvões ativados.

<b>Umidade (%)</b>					
	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão (s)</b>
CAP 1	14,97	14,97	14,73	14,89	0,14
CAP 2	6,60	6,44	6,38	6,48	0,11

A AWWA (2005) recomenda que a umidade do carvão ativado não seja superior a 8%. Sendo assim, o CAP 2 está dentro do padrão recomendado pela AWWA e os resultados encontrados para o CAP 1 são superiores à esta recomendação. Embora Largosse e outros (2005) descrevem que o teor de umidade é um indicativo da hidrofília do adsorvente, com possibilidade de existência de grupamentos químicos oxidados em sua superfície, de acordo com o valor deste parâmetro e através de estudos de Bansal e Goyal (2005), verificou-se que a adsorção de compostos orgânicos em soluções aquosas também é influenciada positivamente pela presença de grupos superficiais carbono-oxigênio.

#### 5.4.5. Potencial hidrogeniônico (pH)

Conforme dados apresentados na Tabela 24, o valores de pH obtidos foram básicos, indicando que este carvões podem não apresentar grupamentos ácidos em sua superfície, tal como carboxilas. Possivelmente, devido ao pH encontrado, existe a possibilidade da existência de grupos básicos em sua superfície.

Tabela 24 - Resultados obtidos das análises de pH dos carvões ativados.

pH					
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão (s)
CAP 1	8,66	8,42	8,29	8,46	0,19
CAP 2	9,84	9,60	9,77	9,74	0,12

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.

#### 5.4.6. Curva Termogravimétrica (TG) e difratogramas de raios X

A Figura 36, curvas termogravimétricas adquiridas do CAP 1 e CAP 2, representa a razão entre a massa residual em função da temperatura. A primeira queda de massa, que ocorre em torno da temperatura de 100 °C é decorrente da perda de umidade. De acordo com a TG é possível notar que a umidade do CAP 1 (casca de coco) é superior à do CAP 2 (pinnus), reinterando os resultados de umidade apresentados na Tabela 24, utilizando o método convencional na mufla. A perda de massa referente à umidade observada na TG é de 13,05% para o CAP 1 e 6,53% para o CAP 2.

A porcentagem de cinzas obtida através da TG é de 26,6% para o CAP 1 e de 11,30% para o CAP 2.

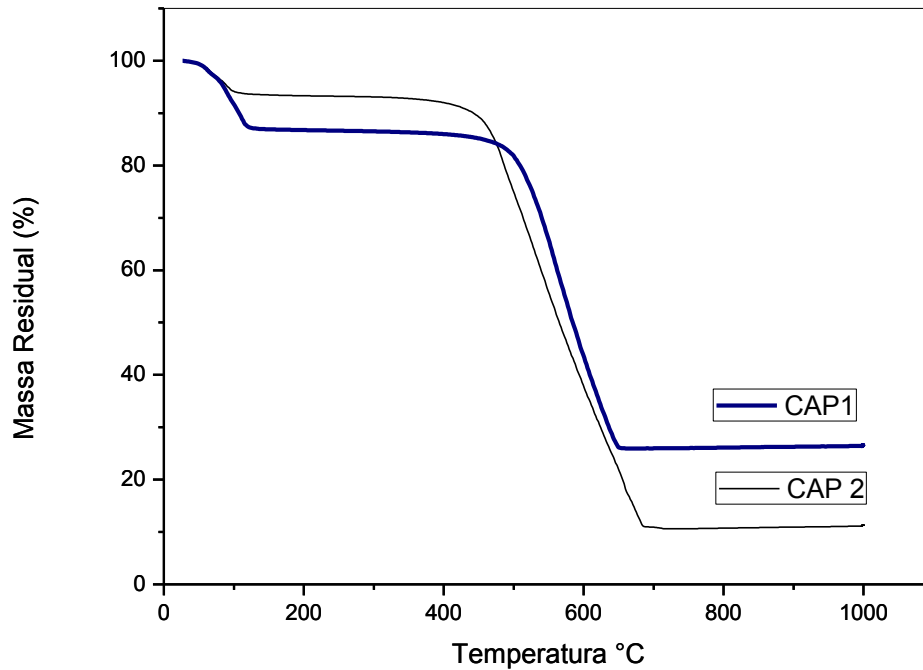


Figura 36 - Curvas de TG para as amostras dos carvões ativados.

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. Portanto, observa-se na Figura 36 que o teor de cinzas do CAP 1 é superior ao CAP 2, resultados de acordo com o dados obtidos na análise de raio X, onde o CAP 1 apresentou sinais mais intensos, que podem ser visualizados na Figura 37.

A partir dos difratogramas de raio X os sinais de maior intensidade foram comparados com as fichas do banco de dados “Powder Diffraction File” (JCPDS,1996) que identificou estes compostos cristalinos da estrutura da matriz carbonosa como dióxido de silício (sílica) na fase quartzo.

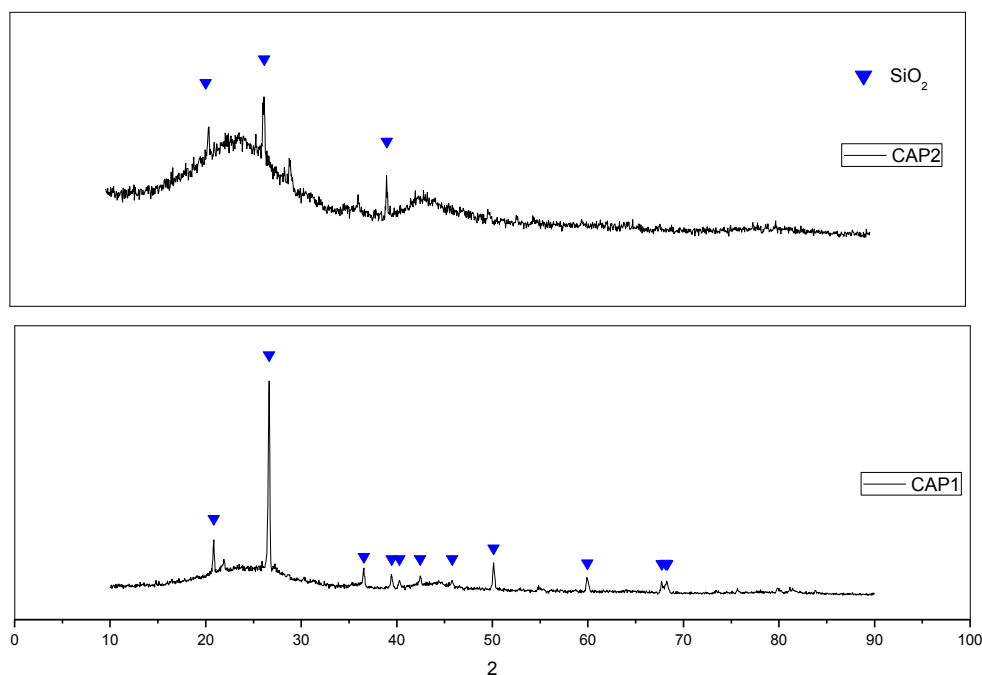


Figura 37 - Difractogramas de raios X dos carvões ativados.

#### 5.4.7. Análise elementar (CHNO)

Segundo Bansal e Goyal (2005) a presença de grupos superficiais nos carvões (C-O, C-H, OH, outros) pode explicar a adsorção do composto. Os grupamentos químicos presentes na superfície do carvão e as propriedades do adsorvato podem afetar a adsorção (LE CLOIREE e FAUR, 2006).

Através dos resultados de análise elementar, verifica-se na Tabela 25 que o CAP 1 possui o dobro da porcentagem de oxigênio e 35% a mais de hidrogênio quando comparado ao CAP 2. Este resultado pode explicar o resultado de umidade encontrado para os carvões, 14,89 % (CAP 1) e 6,48% (CAP 2), pois Largosse e outros (2005) descrevem que o teor de umidade é um indicativo da hidrofília do adsorvente com possibilidade de existência de grupamentos químicos oxidados em sua superfície, de acordo com o valor deste parâmetro. Sabe-se que carbono é hidrofóbico em caráter e a sua hidrofobicidade diminui tal como o aumento na quantidade de oxigênio associada à superfície do carvão, sendo os carvões com elevado teor de oxigênio facilmente molhados pela água. A adsorção de compostos



orgânicos em soluções aquosas também é influenciada pela presença de grupos superficiais carbono-oxigênio e depende da quantidade de grupos de oxigênio superficiais, entretanto a presença dos grupos ácidos de oxigênio suprime a adsorção de fenóis (BANSAL e GOYAL, 2005).

Tabela 25 – Resultados obtidos da análise elementar (CHNO) dos carvões ativados.

<b>Análise elementar - Percentual em massa (%)</b>					
<b>Carbono (%)</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão (s)</b>
CAP 1	59,55	59,15	59,07	59,26	0,26
CAP 2	78,26	77,08	77,84	77,73	0,6
<b>Hidrogênio (%)</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão (s)</b>
CAP 1	2,28	2,05	1,93	2,09	0,18
CAP 2	1,48	1,26	1,29	1,34	0,12
<b>Nitrogênio (%)</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão (s)</b>
CAP 1	0,48	0,47	0,46	0,47	0,01
CAP 2	0,38	0,38	0,4	0,39	0,01
<b>Oxigênio (%)</b>	<b>Análise 1</b>	<b>Análise 2</b>	<b>Análise 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão (s)</b>
CAP 1	13,36	11,25	13,54	12,72	1,27
CAP 2	7,1	6,2	5,56	6,29	0,77

#### 5.4.8. Espectroscopia no infravermelho

As bandas de adsorção variam de acordo com a matéria prima do carvão e a forma de ativação (BANSAL e GOYAL, 2005). 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. As Figuras 38 e 39 apresentam os espectros de infravermelho para os carvões utilizados neste trabalho.

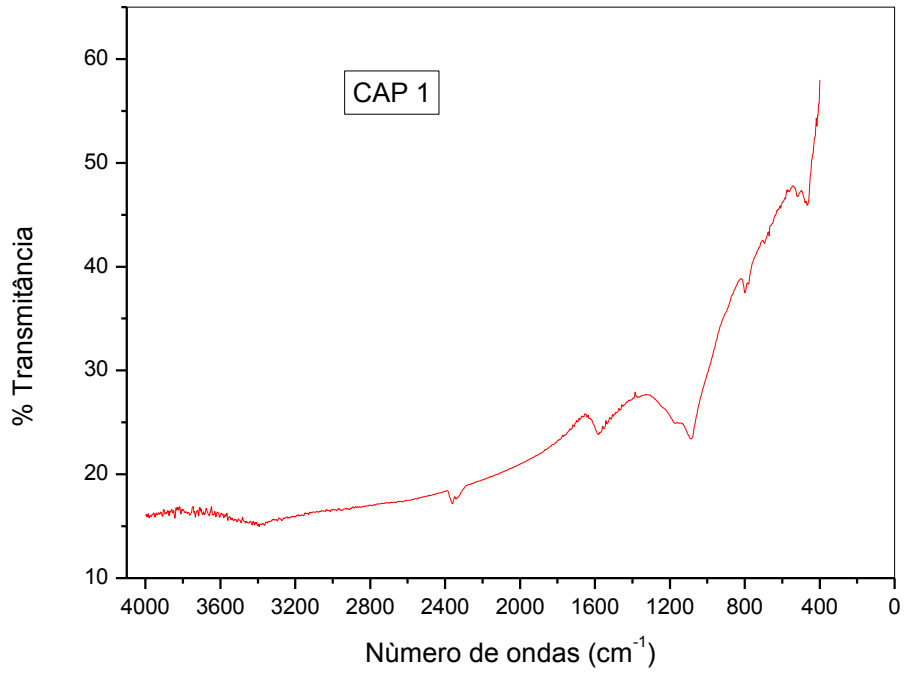


Figura 38 - Espectro de infravermelho do CAP 1.

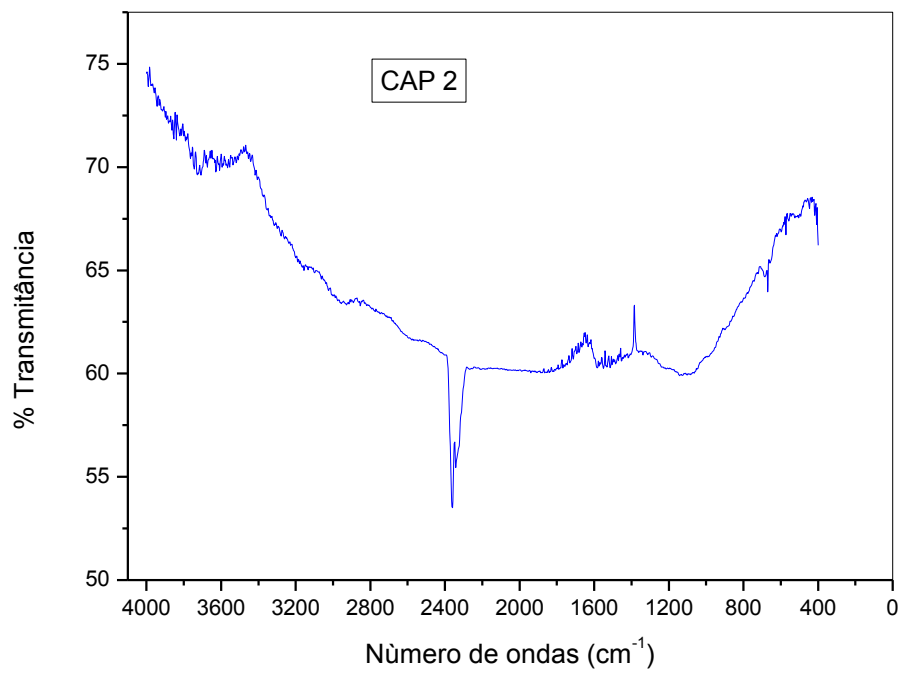


Figura 39 - Espectro de infravermelho do CAP 2.

Segundo Salman, Njoku e Hameed (2011), o sinal ao redor de  $1500-1600\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à deformação axial da ligação (C=C) de anéis aromáticos, presente com clareza no CAP 1, mas também na banda larga nesta região no CAP 2. O sinal próximo a  $2400\text{ cm}^{-1}$  é característico da vibração de tensão C≡C de grupos alcinos mais intensa no CAP 2 (NJOKU e HAMEED, 2011; SAKA, 2012).

Segundo Bansal e Goyal (2005) as bandas resultantes na região de  $1081$  a  $1085\text{ cm}^{-1}$  correspondem a estruturas fenólicas e segundo Silverstein, Webster e Kiemle (2010), banda de adsorção em  $1085\text{ cm}^{-1}$  indica a existência de vibrações resultantes de deformação axial da ligação (C-OH) de grupamentos alcóolicos ou fenólicos, presentes em ambos os carvões, sendo no CAP 2 apresentado por uma banda mais larga, podendo haver sobreposição. Considerando que alcoóis e fenóis são compostos com características básicas, esses resultados obtidos a partir do espectro do infravermelho justificam o pH básico destes carvões ativados, CAP 1 (8,46) e CAP 2 (9,74).

As regiões onde aparecem os sinais são as mesmas em ambos os carvões, mudando a intensidade em cada, portanto, não foi possível verificar através dos espectros de infravermelho ligações químicas que justificassem a adsorção do 2,4-D, além da ligação (C-OH) evidente no espectro do CAP 1.

## **5.5. Ensaios de adsorção em carvão ativado pulverizado (CAP)**

### **5.5.1. Remoção do 2,4-D**

Os resultados obtidos da caracterização da água bruta estão descritos na Tabela 26, sendo que os parâmetros turbidez, cor real e aparente, UV 254, alcalinidade, pH, temperatura e condutividade elétrica foram monitorados diariamente durante o período do experimento.

Tabela 26 - Caracterização físico-química das amostras de água bruta.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valores (mínimo e máximo)</b>
pH (adimensional)	7,32 - 7,52
Temperatura (°C)	24 - 25
Turbidez (uT)	35 - 37
Cor aparente (uH)	240 - 244
Cor real (uH)	16 - 19
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	19
Condutividade (µS.cm <sup>-2</sup> )	52,8 - 56,4
Absorbância UV <sub>-254</sub> (AU)	0,085 - 0,097
Carbono orgânico dissolvido - COD (mg.L <sup>-1</sup> )	7,1 - 8,5
2,4-D, 2,4,5-T e 2,4-DCP (µg.L <sup>-1</sup> )	ALD

ALD=Abaixo do limite de detecção, 2,4-D (2,6 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4-DCP (4,2 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4,5-T (4,7 µg.L<sup>-1</sup>).

Em todos os ensaios a água bruta foi fortificada com 60 µg.L<sup>-1</sup> do 2,4-D. As análises cromatográficas foram realizadas em duplicatas e os gráficos foram traçados com o resultado da média. Os dados podem ser visualizados no Apêndice E.

Os resultados obtidos dos ensaios de adsorção para remoção do 2,4-D estão apresentados na Figura 40. Observa-se que a remoção foi proporcional à quantidade de carvão, conforme esperado.

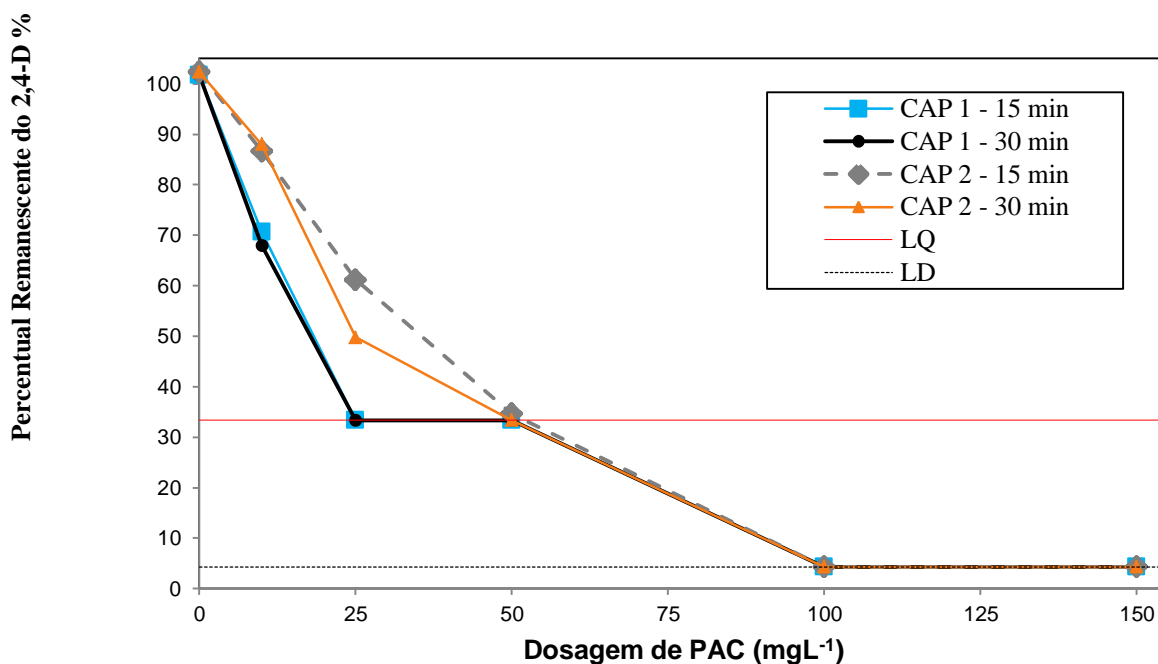


Figura 40 – Resultado da remoção do 2,4-D nos tempos de 15 e 30 minutos de adsorção. Concentração inicial do 2,4-D em água bruta: 60  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Limite de Quantificação (LQ)= 20  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ; Limite de Detecção (LD)= 2,60  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Para o CAP 1 a dosagem de 10  $\text{mg.L}^{-1}$  removeu 29% de 2,4-D no tempo de 15 minutos e 32% no tempo de 30 minutos. Remoções acima de 50%, quantidade satisfatória para atender a Portaria MS n° 2914/2011, ocorreu com dosagens acima de 25  $\text{mg.L}^{-1}$  nos dois tempos de adsorção. Com 25 e 50  $\text{mg.L}^{-1}$  de CAP 1 o 2,4-D foi removido a valores abaixo do limite de quantificação do método analítico (LQ= 20  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) com remoção superior à 66%, mas foi detectado (LD= 2,60  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) em ambos os tempos. Com 100 e 150  $\text{mg.L}^{-1}$  de adsorvente não foi detectado a presença do 2,4-D, o que mostra que a remoção foi superior à 95%.

Dosagem de 10  $\text{mg.L}^{-1}$  do PAC 2 também não removeu o 2,4-D à valores inferiores a 30  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , tendo uma remoção inferior a 14% nos dois tempos de contato. Com a dosagem de 25  $\text{mg.L}^{-1}$  de CAP 2 a remoção foi de 50% no tempo de 30 minutos. Para esta mesma dosagem o tempo de 15 minutos não foi satisfatório, pois, a remoção foi inferior a 39%. Com 50  $\text{mg.L}^{-1}$  e 15 minutos de adsorção o CAP 2 removeu 65% do herbicida e no tempo de 30 minutos removeu a valores abaixo do limite de quantificação do método analítico (LQ= 20  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), assim como com 100

mg.L<sup>-1</sup> no tempo de 15 minutos, sendo o analito detectado. Apenas quando se utilizou 150 mg.L<sup>-1</sup> do CAP 2 a presença do 2,4-D não foi detectado, o que mostra que a remoção foi superior à 95%.

Através dos dados apontados verifica-se que a adsorção do 2,4-D foi rápida (15 e 30 minutos) e favorável, estando de acordo com os resultados de Belmouden, Assabbane e Aitichou (2001). Entretanto, o CAP 1 apresentou-se mais eficiente para a remoção do 2,4-D no tempo de adsorção de 15 minutos com a dosagem de 25 mg.L<sup>-1</sup>, sendo o 2,4-D removido à valores inferiores à 30 µg.L<sup>-1</sup>, conforme estabelecido na Portaria MS nº 2914/2011. No mesmo tempo de contato, o CAP 2 removeu ao VMP da legislação vigente quando aplicado dosagens superiores a 50 mg.L<sup>-1</sup>.

Os resultados encontrados neste trabalho com água bruta estão de acordo com as isotermas de Freundlich e de Langmuir realizadas por Loureiro (2012), onde o CAP 1 apresentou maior capacidade de adsorção do 2,4-D comparado ao CAP 2 em água destilada/deionizada e água filtrada de ETA do mesmo manancial deste estudo. Os valores da capacidade máxima adsorptiva dos carvões ( $q_{A,Máx}$ ) e da concentração máxima da fase adsorvente quando a superfície dos sítios ativos é saturada com o adsorvato ( $Q_M$ ) indicaram pelo modelo de Freundlich e de Langmuir nas águas estudadas o desempenho dos carvões estudados, pois eles estão de acordo com o que foi apresentado nos gráficos de isotermas. Os dados das isotermas de Loureiro (2012) estão descritos na Tabela 27.

Tabela 27 - Capacidade máxima adsorptiva ( $q_{A,Máx}$ ) e concentração máxima de adsorvato ( $Q_M$ ) do modelo de Freundlich e Langmuir para o CAP 1 e CAP 2.

Carvão ativado	Tipo de água	Parâmetro de Linearização do Modelo de Freundlich	Parâmetro de Linearização do Modelo de Langmuir	
		$q_{A, máx}$ (mg/g)	$Q_M$ (mg/g)	$q_{A, máx}$ (mg/g)
CAP 1	Deionizada	121,94	116,28	116,27
CAP 2	Deionizada	109,94	102,04	102,04
CAP 1	Filtrada	127,66	120,48	114,8
CAP 2	Filtrada	112,79	105,26	105,26

Fonte: Loureiro (2012).

O carvão ativado da casca de coco apresentou maior capacidade de adsorção do 2,4-D em água bruta. Resultado de acordo com o estudo de Ignatowicz (2009) que avaliou a remoção do 2,4-D e outros fenoxiacéticos em soluções aquosas utilizando carvões ativados de diferentes materiais, sendo o CAP produzido através da casca de coco o que apresentou maior remoção. Segundo Bhatnagar e outros (2010), carvões ativados de casca de coco tem-se mostrado com potencial para a remoção de poluentes fenólicos em água, incluindo o 2,4-DCP e 2,4,6-T. Sua aplicação em tratamento de águas de abastecimento e residuais está aumentando devido suas características atraentes, como a excelente capacidade de adsorção para muitos poluentes, baixo custo, não tóxico, biocompatível e além disso, contribui para uma estratégia global de redução de resíduos.

### **5.5.2. Remoção de matéria orgânica**

O tipo e a concentração de matéria orgânica natural (MON) é difícil de ser quantificada, sendo estes compostos normalmente quantificados por métodos indiretos. Segundo Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011), as substâncias húmicas são as principais responsáveis pela matéria orgânica natural na água. A MON pode ser estimada pela cor real, absorvância UV a 254 nm ou por meio da concentração de carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD).

Além da remoção do 2,4-D, foi analisada a remoção de UV 254 e carbono orgânico dissolvido (COD) nos ensaios de adsorção. Os resultados são mostrados nas Figuras 41 e 42 respectivamente.

Para dosagens de 10 e 25 mg.L<sup>-1</sup> a remoção de UV 254 foi inferior a 10%, em ambos os CAP's. Remoções maiores que 20% ocorreram com dosagens superiores a 50 mg.L<sup>-1</sup> para o CAP 1 nos dois tempos de contato, chegando a 35% no tempo de 30 minutos. Para o CAP 2 a porcentagem de remoção foi de 16% com 50 mg.L<sup>-1</sup> em 15 minutos e 31% com 30 minutos.

Comparando a remoção em função da dosagem de carvão e o tempo de contato, o CAP 1 apresentou maior capacidade de remoção de UV 254 nm, apresentando um aumento considerável na remoção quando utilizado dosagens superiores a 50 mg.L<sup>-1</sup> no tempo de contato de 30 minutos.

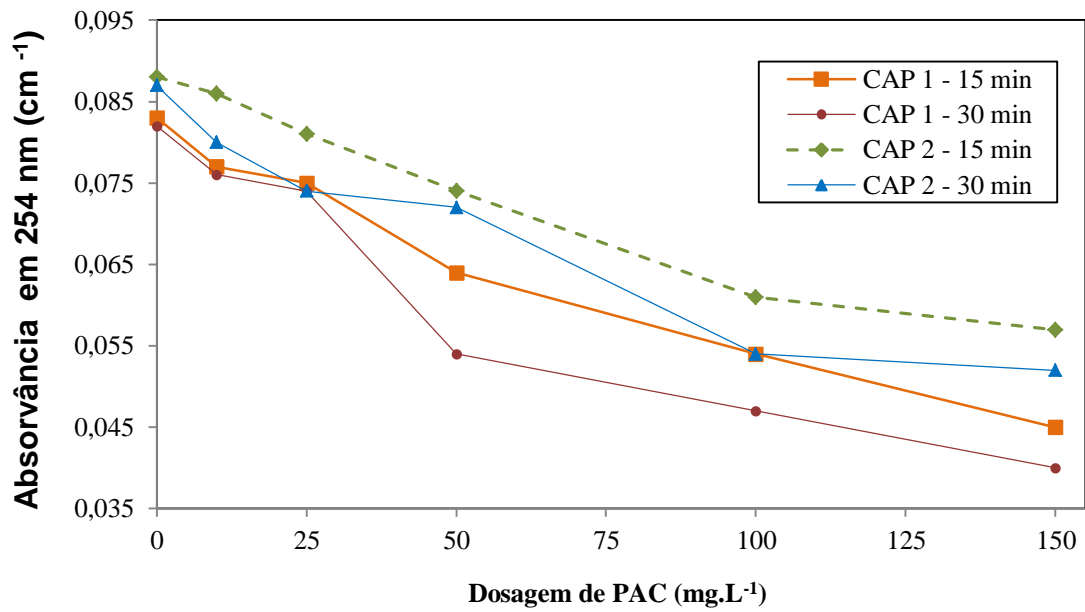


Figura 41 - Remoção de UV 254 nm em água bruta (0,085-0,097 cm<sup>-1</sup>) para o CAP 1 e CAP 2 nos tempos de 15 e 30 minutos de adsorção.

Os resultados de remoção de COD são apresentados na Figura 42.

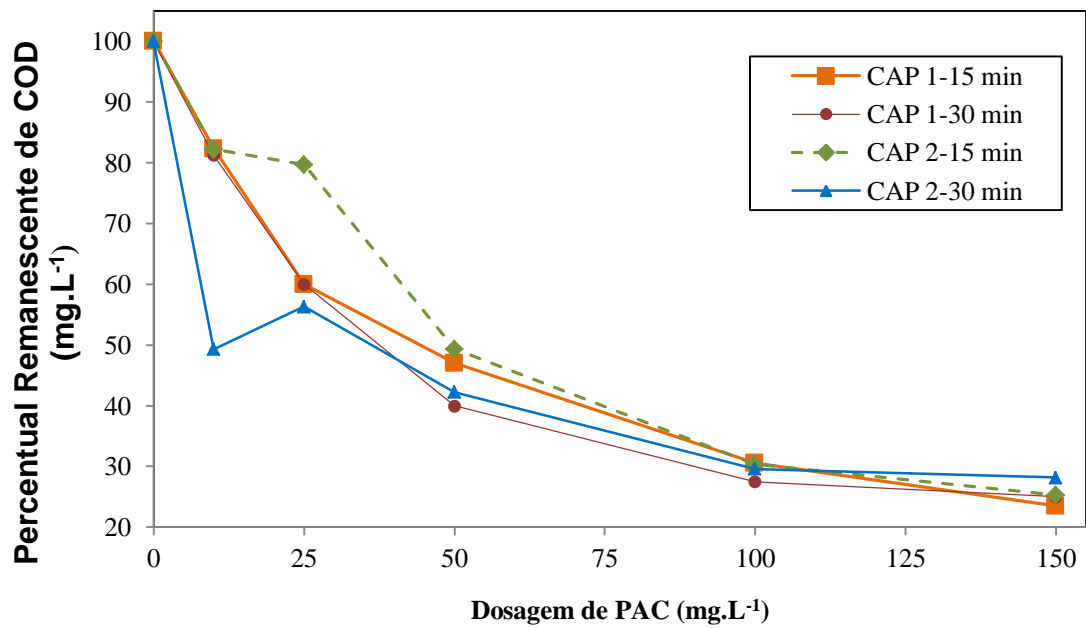


Figura 42 - Remoção de COD em água bruta para o CAP 1 e CAP 2 nos tempos de 15 e 30 minutos de adsorção. Limite de Quantificação (LQ)= 2 mg.L<sup>-1</sup>.



Através da Figura 42, observa-se que com  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de CAP a remoção de COD foi inferior à 20%, podendo observar a existência de um dado discrepante com o CAP 2 no tempo de 30 minutos, chegando à remoção de 50,70%. Para dosagens de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  as remoções foram superiores à 40%, exceto para o CAP 2 no tempo de 15 minutos que foi de 20,25%. Com  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de CAP as remoções variaram de 53 a 60%, sendo o CAP 1 no tempo de 30 minutos o que apresentou a maior capacidade de remoção de COD, assim como para dosagens de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Nas dosagens de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  os resultados obtidos foram abaixo do limite de detecção do método,  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Estudos mostram que a MON possui diferentes estruturas e tamanhos moleculares, sendo que as com baixo peso molecular são preferencialmente adsorvidas nos microporos e que carvões com maior volume de mesoporos tiveram maior capacidade de adsorção à MON com alto peso molecular (Li et. al.; 2003a, Li et. al.; 2003b). Como o CAP 1 possui maior volume de microporos, acredita-se a MON da água de estudo seja de pequeno peso molecular, pois, este foi o CAP que apresentou maior capacidade de adsorção para remoção do 2,4-D, UV 254 nm e COD. O CAP 2 possui quantidade significativa de mesoporos, quando comparado ao CAP 1, sendo este mais indicado para remoção de moléculas de grande peso molecular.

As análises de carbono orgânico dissolvido (COD) foram analisadas em triplicata, sendo o resultado apresentado a média dos valores obtidos. Os resultados de cada leitura encontram-se no Anexo C.

## **5.6. Tratamento convencional**

Os ensaios do tratamento convencional foram realizados com amostras de água bruta fortificadas com 2,4-D. A concentração de coagulante e o pH de coagulação utilizados nos experimentos foram determinadas através dos diagramas de coagulações para remoção turbidez e cor aparente remanescentes realizados neste trabalho. As condições destes ensaios estão descritos na Tabela 28.

Tabela 28 - Condições dos ensaios de tratamento convencional.

<b>Parâmetros e Reagentes</b>	<b>Condições e concentrações</b>
Volume da Solução	2 L
Solução do 2,4-D	45 e 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Sulfato de alumínio	15 $\text{mg.L}^{-1}$
Volume de alcalinizante (mL) – NaOH 2 $\text{mol.L}^{-1}$	1,00 – 1,20
Mistura Rápida	$T_{mr} = 20 \text{ s}$ e $G_{mr} = 800 \text{ s}^{-1}$
Mistura Lenta-Floculação	$T_f = 30 \text{ min}$ e $G_f = 10 \text{ s}^{-1}$
Velocidade de sedimentação - VS	2,0 $\text{cm.min}^{-1}$
Filtração	Filtro de areia - FLA
Taxa de filtração	60 $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{d}$
Tempo de filtração	20 minutos
Parâmetros de controle - Água coagulada	pH de coagulação
Parâmetros de controle - Água decantada	Turbidez e cor aparente
Parâmetros de controle – Água filtrada	Turbidez, cor aparente, cor real, $UV_{254} \text{ nm}$ , 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T

Nesta etapa, foram realizadas duas coletas de água, uma para cada concentração inicial, 45 e 60  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Os resultados da caracterização das amostras estão apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 - Caracterização físico-química das amostras de água – Tratamento convencional.

<b>Características da água bruta</b>	<b>Valores (mínimo e máximo)</b>
pH (adimensional)	7,47 - 7,49
Temperatura (°C)	21 - 22
Turbidez (uT)	23,1 - 24,6
Cor aparente (uH)	160
Cor real (uH)	19 - 23
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	19,0-24,0
Condutividade (µS.cm <sup>-2</sup> )	49,80 - 50,84
Absorbância UV <sub>-254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0,061 - 0,071
2,4-D, 2,4,5-T e 2,4-DCP (µg.L <sup>-1</sup> )	ALD

ALD=Abaixo do limite de detecção: 2,4-D (2,6 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4-DCP (4,2 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4,5-T (4,7 µg.L<sup>-1</sup>).

### 5.6.1. Concentração inicial de 45 µg.L<sup>-1</sup> do 2,4-D

Neste ensaio a água bruta foi fortificada com 45 µg.L<sup>-1</sup> do 2,4-D. Para obter pH de coagulação na região de maior remoção, conforme determinado nos diagramas de coagulação o experimento foi realizado em duas condições, variando o volume de alcalinizante sendo cada uma delas em duplicata. Na primeira condição foi utilizado 1,00 mL de alcalinizante e na segunda 1,10 mL. Os valores adicionados foram baseados nos diagramas e nos resultados da caracterização da amostra de água.

Os resultados experimentais dos parâmetros de controle na velocidade de sedimentação, após a decantação e o pH de coagulação das amostras de água estão descritos na Tabela 30.

Tabela 30 - Resultados obtidos dos parâmetros de controle após a coagulação e a decantação no tratamento convencional com adição de  $45 \mu\text{g.L}^{-1}$  do 2,4-D.

Amostras	NaOH 2 mol.L <sup>-1</sup> (mL)	pH de Coagulação	Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	2,4-DCP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Amostra 1	1,00	6,81	3,11	19	44,94	ALD
Amostra 2	1,00	6,84	2,70	19	45,68	ALD
Amostra 3	1,10	7,04	2,63	19	46,30	ALD
Amostra 4	1,10	6,92	2,41	16	45,30	ALD

ALD=Abaixo do limite de detecção: 2,4-D ( $2,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), 2,4-DCP ( $4,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), 2,4,5-T ( $4,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

A Tabela 31 apresenta os resultados dos parâmetros de controle após a filtração.

Tabela 31 – Resultados obtidos dos parâmetros de controle após a filtração no tratamento convencional com adição de  $45 \mu\text{g.L}^{-1}$  do 2,4-D.

Amostras	NaOH 2 mol.L <sup>-1</sup> (mL)	Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	Cor real (uH)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	2,4-DCP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Amostra 1	1,00	0,48	8	4	0,035	44,34	ALD
Amostra 2	1,00	0,52	8	4	0,036	43,54	ALD
Amostra 3	1,10	0,28	4	4	0,036	44,68	ALD
Amostra 4	1,10	0,47	4	4	0,034	49,90	ALD

ALD=Abaixo do limite de detecção: 2,4-D ( $2,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), 2,4-DCP ( $4,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), 2,4,5-T ( $4,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Através dos resultados, verificou-se que o tratamento convencional foi eficiente na remoção de cor aparente e turbidez, atendendo a Portaria 2914/2011, mas, não removeu o 2,4-D nas condições analisadas.

### 5.6.2. Concentração inicial de 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$ do 2,4-D

A Tabela 32 apresenta os resultados dos parâmetros de controle das amostras de águas coaguladas e decantadas. As análises cromatográficas foram realizadas em duplicata sendo apresentado o valor médio. Os dados completos podem ser visualizados no Apêndice E.

Tabela 32 - Resultados obtidos dos parâmetros de controle após a coagulação e a decantação no tratamento convencional com adição de 60  $\mu\text{g.L}^{-1}$  do 2,4-D.

Amostras	NaOH 2 mol.L <sup>-1</sup> (mL)	pH de Coagulação	Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	2,4-DCP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Amostra 1	1,10	7,15	2,25	19	59,83	ALD
Amostra 2	1,10	7,18	2,09	19	60,38	ALD
Amostra 3	1,20	7,27	2,15	16	59,92	ALD
Amostra 4	1,20	7,26	2,19	16	59,87	ALD

ALD=Abaixo do limite de detecção: 2,4-D (2,6  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), 2,4-DCP (4,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), 2,4,5-T (4,7  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

A Tabela 33 apresenta o resultado dos parâmetros da água filtrada.

Tabela 33 - Resultado dos parâmetros de controle da água filtrada no tratamento convencional com adição de 60  $\mu\text{g.L}^{-1}$  do 2,4-D.

Amostras	NaOH 2 mol.L <sup>-1</sup> (mL)	Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	Cor real (uH)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	2,4-DCP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Amostra 1	1,10	0,52	4	0	0,028	60,03	ALD
Amostra 3	1,10	0,42	4	0	0,027	60,48	ALD
Amostra 5	1,20	0,40	4	0	0,028	60,88	ALD
Amostra 6	1,20	0,41	4	4	0,026	61,81	ALD

ALD=Abaixo do limite de detecção: 2,4-D (2,6  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), 2,4-DCP (4,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), 2,4,5-T (4,7  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Nas duas condições testadas, adição de 45 e 60  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , o 2,4-D não foi removido, mantendo-se a concentração do inicial. Estes resultados reinteram os dados da literatura, pois estão de acordo com os resultados de Cardoso (2009) e Gorza (2012), no qual o tratamento convencional não removeu o 2,4-D e nas condições testadas não atenderam à Portaria MS nº 2914/2011. Logo, são necessárias tecnologias alternativas que removam este microcontaminante das águas de abastecimento, quando da presença e do risco do mesmo em mananciais.

O tratamento convencional foi eficiente na remoção de cor aparente e turbidez, atendendo a Portaria 2914/2011.

### **5.7. Tratamento convencional associado à adsorção com CAP**

Diante dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção, item 5.5, as condições estabelecidas e aplicadas no tratamento convencional associado à adsorção com CAP foram: 25  $\text{mg.L}^{-1}$  de CAP 1 no tempo de 15 minutos de adsorção para verificar se haveria a influência do coagulante na adsorção do 2,4-D. Os valores foram obtidos considerando a remoção do 2,4-D, atendendo ao VMP de 30  $\mu\text{g.L}^{-1}$  estabelecido pela Portaria MS nº 2914/2011, a economia no uso de CAP, bem como o tempo de contato necessário.

Os pontos de adição de CAP foram realizados com a simulação de diferentes cenários de aplicação, sendo aplicados na captação com 15 minutos de adsorção antes da adição do coagulante, um minuto antes e um minuto após a coagulação. As simulações foram realizadas para verificar a interferência do sulfato de alumínio durante o processo de coagulação com o CAP e a fim de se obter mais um ponto de aplicação para ETA's existentes, onde seria inviável a adsorção de 15 minutos após a captação.

Foi necessária a coleta de nova amostra de água para realizar o ensaio de adsorção associado ao tratamento convencional. Os resultados da caracterização encontram-se na Tabela 34.

Tabela 34 - Caracterização físico-química da água bruta – Tratamento convencional com CAP.

<b>Características da água bruta</b>	<b>Valores</b>
pH (adimensional)	7,65
Temperatura (°C)	24
Turbidez (uT)	27
Cor aparente (uH)	175
Cor real (uH)	19
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	19,4
Condutividade (µS.cm <sup>-2</sup> )	52,02
Absorbância UV <sub>-254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0,072
Carbono orgânico total - COT (mg.L <sup>-1</sup> )	8,7 ± 0,26
Carbono orgânico dissolvido - COD (mg.L <sup>-1</sup> )	7,9 ± 0,24
2,4-D, 2,4,5-T e 2,4-DCP (µg.L <sup>-1</sup> )	ALD

ALD= Abaixo do limite de detecção: 2,4-D (2,6 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4-DCP (4,2 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4,5-T (4,7 µg.L<sup>-1</sup>).

As condições dos ensaios estão descritos na Tabela 35.

Tabela 35 - Parâmetros adotados para o ensaio de adsorção associado ao tratamento convencional.

<b>Parâmetro</b>	<b>Condições</b>
<b>Mistura rápida</b>	G = 800 s <sup>-1</sup> e t = 20 s
<b>Floculação</b>	G = 10 s <sup>-1</sup> e t = 30 min
<b>Velocidades de sedimentação</b>	V <sub>s</sub> = 2 cm.min <sup>-1</sup>
<b>Dosagem de sulfato de alumínio</b>	15 mg.L <sup>-1</sup>
<b>Dosagem de CAP 1</b>	25 mg.L <sup>-1</sup>

Os ensaios foram realizados em duplicata e os resultados obtidos dos parâmetros de controle após a decantação estão descritos na Tabela 36. As análises cromatográficas foram realizadas em duplicata e o valor apresentado é a média dos resultados obtidos. Os dados completos podem ser visualizados no Apêndice E. Nesta etapa não foi necessária a utilização de alcalinizante.

Tabela 36- Resultados dos parâmetros de controle após a decantação.

Local de adição do CAP 1	pH de Coagulação	Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	2,4-D ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	2,4-DCP ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	2,4,5-T ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
15 minutos antes do coagulante	6,81	5	25	ALQ	ALD	ALD
15 minutos antes do coagulante	6,75	4	29	ALQ	ALD	ALD
1 minuto antes do coagulante	6,80	8	63	ALQ	ALD	ALD
1 minuto antes do coagulante	6,77	9	67	ALQ	ALD	ALD
1 minuto após o coagulante	6,60	9	78	21,19	ALD	ALD
1 minuto após o coagulante	6,67	8	61	21,46	ALD	ALD

ALD=Abaixo do limite de detecção, 2,4-D ( $2,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 2,4-DCP ( $4,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 2,4,5-T ( $4,7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

ALQ= Abaixo do limite de quantificação:  $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Observa-se que o pH de coagulação quando adicionado à 1 minutos após o coagulante foi menor que nas outras condições testadas e os residuais do 2,4-D foram superiores. Outro aspecto importante a ser considerado nos resultados é que quando a aplicação do CAP foi realizada junto à mistura rápida a qualidade da água decantada foi pior. Resultado de acordo com o encontrado por Marchetto e Filho (2005), que segundo os autores, uma vez tendo sido o CAP dosado anteriormente ao coagulante, as suas partículas são, conseqüentemente, incorporados nos flocos de hidróxido metálico formado e, desta forma, removidos por processos de sedimentação. No entanto, caso o CAP seja aplicado após a adição do coagulante, a probabilidade de que as suas partículas sejam incorporadas nos flocos de hidróxido metálico precipitado passa a ser menor, tendo, portanto, uma piora na qualidade da água decantada (turbidez e cor remanescentes).



A Tabela 37 apresenta os resultados dos parâmetros de controle da água após a filtração.

Tabela 37 - Resultados dos parâmetros de controle da água filtrada.

Local de adição do CAP 1	Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	Cor real (uH)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	COD (mg.L <sup>-1</sup> )	2,4-D (µg.L <sup>-1</sup> )	2,4-DCP (µg.L <sup>-1</sup> )	2,4,5-T (µg.L <sup>-1</sup> )
15 minutos antes do coagulante	1	6	2	0,034	5,8 ± 0,17	ALQ	ALD	ALD
15 minutos antes do coagulante	1	8	2	0,033	5,5 ± 0,16	ALQ	ALD	ALD
1 minuto antes do coagulante	1	10	2	0,031	4,2 ± 0,12	ALQ	ALD	ALD
1 minuto antes do coagulante	1	12	6	0,030	4,4 ± 0,13	ALQ	ALD	ALD
1 minuto após o coagulante	1	14	4	0,030	ALQ	21,15	ALD	ALD
1 minuto após o coagulante	1	12	4	0,029	ALQ	21,10	ALD	ALD

ALD=Abaixo do limite de detecção, 2,4-D (2,6 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4-DCP (4,2 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4,5-T (4,7 µg.L<sup>-1</sup>).

ALQ=Abaixo do limite de quantificação, COD= 2 mg.L<sup>-1</sup>.

Obs.:Turbidímetro programada para leituras de números inteiros.

Pode-se verificar através de análise da Tabela 36 e 37 que os analitos não são removidos na filtração, mantendo os resultados similares às amostras coletadas após a sedimentação.

A aplicação do coagulante, sulfato de alumínio, não influenciou na capacidade de adsorção do CAP, assim como nos estudos de Marchetto e Filho (2005) e Paschoalato e outros (2009).

Nas três condições testadas o 2,4-D foi removido a valores inferiores a  $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ , bem como a turbidez e cor aparente atenderam aos VMP's pela Portaria MS n° 2914/2011. Portanto, ETA's que não possuam condições de aplicação de CAP junto à captação, a sua dosagem não fica inviabilizada, uma vez que a mesma pode ser efetuada junto à mistura rápida e o tempo de contato entre o CAP e o 2,4-D será o existente no sistema de floculação.

A remoção de cor real, UV 254 nm e COD foram analisadas e seus resultados foram maiores quando se adicionou o CAP antes da coagulação, embora a cor real tenha sido menor na condição de 15 minutos de adsorção. Os resultados de UV 254 nm, considerando a variação nas características da água bruta, foram similares aos resultados dos ensaios de tratamento convencional sem a adição de carvão.

Não foi detectado (LD do 2,4-DCP=  $4,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) a presença do subproduto de degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em nenhum dos ensaios realizados, bem como o 2,4,5-T não foi detectado na água de estudo (LD=  $4,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

## 6. CONCLUSÕES

Através dos resultados desta pesquisa, nas condições analisadas, conclui-se que:

A faixa de pH de coagulação para a dosagem de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$ , velocidade de sedimentação de  $2 \text{ cm.min}^{-1}$  para a remoção de turbidez à 5 uT e cor aparente à 20 uH foi de 6,4 a 6,7 com o uso do coagulante PAC e de 6,8 a 7,2 com a utilização do sulfato de alumínio;

A metodologia analítica em CLAE/DAD desenvolvida mostrou-se seletiva, linear na faixa de trabalho de 20 a  $150 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  ( $r$  e  $r^2 > 0,99$ ), precisa (coeficiente de variação menor que 5%), exata (recuperação entre 94,21% e 107,63%), e sensível (LQ igual a  $20 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  e LD igual a 2,6, 4,7 e  $4,2 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  para os compostos 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T, respectivamente), com a facilidade de injeção direta, rapidez da análise em 6 minutos e atendimento aos limites estabelecidos pela Portaria MS nº 2914/2011;

Na tentativa de desenvolvimento da metodologia de extração em fase sólida (EFS) utilizando cartucho C-18 (Agilent e Chromabond) e solventes de eluição (MeOH, ACN, MeOH-ACN), o 2,4-DCP não apresentou bons resultados de recuperação e verificou-se que a perda do analito ocorreu na etapa de concentração;

Características físico-químicas dos carvões que podem explicar a maior capacidade adsorptiva do CAP 1 quando comparado ao CAP 2 são: maior área superficial específica, volume de microporos, porcentagem de oxigênio e, conseqüentemente, maior porcentagem de umidade, que é um indicativo da hidrofília do adsorvente;

O CAP 1 (casca de coco) apresentou capacidade de adsorção superior ao CAP 2 (pinnus) na remoção do 2,4-D em água bruta nos dois tempos de adsorção (15 e 30 minutos);

A remoção de MON, avaliada através de UV 254 nm e COD, maiores que 20% foi observada com dosagens de CAP superiores a  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  no tempo de 30 minutos;

O tratamento convencional não removeu o 2,4-D nas concentrações iniciais de 45 e  $60 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ;

Os resultados da remoção de cor aparente e turbidez na água decantada foram maiores quando o CAP 1 foi adicionado 15 minutos antes do coagulante. Quando o CAP foi aplicado 1 minuto antes ou 1 minuto após a adição do coagulante os valores de cor aparente e turbidez foram maiores;

A adição do coagulante sulfato de alumínio não influenciou na adsorção do 2,4-D;

Os dados apontaram a eficiência no tratamento convencional associado com a aplicação do CAP 1 (casca de coco) na remoção do 2,4-D a valores inferiores a  $30 \mu\text{g.L}^{-1}$  nas três condições analisadas, sendo, 15 minutos de adsorção antes do tratamento convencional, 1 minuto antes ou 1 minuto após a adição do coagulante em solução afluyente de  $60 \mu\text{g.L}^{-1}$ ;

O subproduto do 2,4-D, o 2,4-DCP, não foi detectado nos ensaios ( $\text{LD} = 4,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

## 7. RECOMENDAÇÕES

Desenvolver estudo de tratabilidade de água bruta através da construção de diagramas de coagulação empregando o sulfato de alumínio e policloreto de alumínio (PAC) em épocas representativas de chuvas intensas;

Aprimorar o método analítico de extração em fase sólida objetivando obter melhores resultados na recuperação de 2,4-DCP e alcançar limites de quantificação ainda menores. Recomenda-se adequar o método de CLAE na tentativa da leitura após a eluição dos analitos em EFS e testar a etapa de concentração com N<sub>2</sub> ou desenvolver novos métodos de extração empregando, por exemplo, microextração em fase sólida (MEFS), e até mesmo o emprego de CLAE/EM ou CLAE/EM/EM para a identificação da presença de possíveis subprodutos gerados pela degradação dos agrotóxicos durante o tratamento;

Testar a metodologia desenvolvida (CLAE/DAD), injeção direta, em amostras de água bruta de outros mananciais para verificar a possível interferência da matriz;

Realizar estudo de monitoramento da presença de agrotóxicos nos mananciais com risco de contaminação;

Avaliar a capacidade de remoção do CAP 1 (casca de coco) na remoção de outros agrotóxicos;

Estudar a cinética de reação do 2,4-D com variação de diferentes condições (concentrações do analito - baixa, média e alta, tempo de contato, pH, temperatura e presença de MON);

Desenvolver e validar uma metodologia de detecção e quantificação de matéria orgânica em cromatografia por exclusão molecular (CLAE - CEM) ou outra técnica que permita LQ menores e/ou identificar a MON;

Aplicar os dados obtidos a partir desta pesquisa em escalas piloto ou real.

## 8. REFERÊNCIAS

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

\_\_\_\_\_. **NBR MB 3410**. Carvão ativado pulverizado – determinação do número de iodo. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR MB 3413**. Carvão ativado pulverizado – determinação da massa específica aparente. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR 13073**. Limpeza de vidraria para uso em ensaios de produtos agrotóxicos e afins. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. **NBR 14029**. Agrotóxicos e afins – Validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, 2005.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA - ANVISA – **Monografias autorizadas, D-27- 2,4-D**. Disponível em:

<<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/bdea3b804745780e857bd53fbc4c6735/D27++24-D.pdf?MOD=AJPERES&useDefaultText=0&useDefaultDesc=0>>. Acesso em: 02 de fev. de 2012.

AMARANTE JÚNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R.; NUNES, G. S.; RIBEIRO, M. R. Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D). **Química Nova**, Vol. 26, n. 2, p. 223-229, 2003.

AMARANTE JÚNIOR, 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. 60, p. 115-121, 2003.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22<sup>nd</sup>. ed. NW, Washington, 2012.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 5373-93** - Standard Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal Test. Broughtional, 1997.

\_\_\_\_\_. **D 3838-80** - Standard Test Method for Determination of Contact pH of Activated Carbon. Broughtional, 1999.

\_\_\_\_\_. **D 3860-98** - Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. Broughtional, 2003.

\_\_\_\_. **D 2867-04** - Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon. Boroughtional, 2004.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA. **Water Treatment Plant Design**. McGraw-HILL, 4<sup>th</sup> edition, USA, 2005. 972p.

ARAÚJO, A. A. S., MERCURI, L. P., SEIXAS, S. R. S., STORPIRTIS, S., Matos, J. R. Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, vol. 42, n. 2, abr./jun., 2006.

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**. 4<sup>th</sup> ed., v.1, 2011. Disponível em: <http://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Australia/ADW%202011/ADWG%202011.pdf>. Acessado em: 07 dez. 2012.

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

BAKHTIARY, S.; HIRVANI, M.; SHARIATMADARI, H. Characterization and 2,4-D adsorption of sepiolite nanofibers modified by N-cetylpyridinium cations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 30–36, 2013.

BELMOUDEN, M.; ASSABBANE, A.; AITICHOU, Y. Removal of 2,4-dichloro phenoxyacetic acid from aqueous solution by adsorption on activated carbon. A kinetic study. **Ann. Chim. Sci. Mat.**, vol. 26 (2), p. 1048-1052, 2001.

BHATNAGAR, A., VILAR, V. J. P. V., BOTELHO, C. M. S., BOAVENTURA, R. A. R. Coconut-based biosorbents for water treatment — A review of the recent literature. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 160, p. 1–15, 2010.

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.

\_\_\_\_. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da 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.

\_\_\_\_. Resolução nº. 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 02 de jun. 2003. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: [http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899\\_03re.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm) Acesso em: 13 fev. 2012.

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.

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, n. 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.

CARDOSO, M. C. **Avaliação da remoção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (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.

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.

CIENTFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro, R.J.: Editora Interciência, 2000.

CITAC/EURACHEM GUIDE. **Guide to quality in analytical chemistry**. Eurachem guide. 2002. 57 p.

COELHO, E. R. C., DI BERNARDO. Remoção de atrazina e metabólitos pela filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular. **Eng Sanit Ambient.**, v.17, n. 3, p. 269-276, 2012.

COELHO, E. R. C., VAZZOLER, H., LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Eng Sanit Ambient.**, v.17, n. 4, p. 421-428, 2012.

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



COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS - 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: <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2001:0262:FIN:PT:PDF>> Acessado em: 14 fev. 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos.** São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011. 326 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA (Brasil). Resolução nº 357 Conama. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 17 mar. 2005.

\_\_\_\_\_. Resolução nº 430 Conama. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, 16 mai. 2011.

DANTAS, A, DI B.; PASCHOALATO, C. F. P. R., BALLEJO, R. R. DI BERNARDO, L. Pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular para remoção dos herbicidas Diuron e Hexazinona de água subterrânea. **Eng Sanit Ambient.**, v.14, n. 3, p. 373-380, 2009.

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-performance liquid chromatography. **Talanta**, n. 71, p. 25-30, 2007.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005. v.1 e 2.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D.; VOLTAN, P. E. N. **Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água.** São Carlos: LDiBe, 2011. 454 p.

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.

EUROPEAN COMMISSION – EC. **Council Directive 98/83/EC, 1998.** Disponível em: < <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF>> Acessado em: 08 nov. 2012.

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) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

FERRARI, T. N.; JULIO, M. & JULIO, T. S. Emprego do sulfato de alumínio e do cloreto de polialumínio em estudos de tratabilidade da água que abastece o município de São José dos Campos-SP. **Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal**, v. 8, n. 4, p. 118-137, 2011.

FILHO, S. S. F.; WAELKENS, B. L. Minimização da produção de lodo no tratamento de águas de abastecimento mediante uso do cloreto de polialumínio e sua disposição em estações de tratamento de esgotos. **Eng Sanit Ambient.**, v.14 n.3, p. 317-326, 2009.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, pg. 1–11, 2010.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operations.** PTR Prentice Hall, 3<sup>rd</sup> ed., Prentice-Hall, 1993.

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

HAMEED, B. H., SALMAN, J. M., AHMAD, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 121–126, 2009.

HEALTH CANADA - HC. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality.** 4<sup>th</sup> ed., v.1, 2010. Disponível em: < [http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt\\_formats/hecssesc/pdf/pubs/water-eau/2010-sum\\_guide-res\\_recom/sum\\_guide-res\\_recomeng.pdf](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecssesc/pdf/pubs/water-eau/2010-sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recomeng.pdf)> Acessado em: 07 dez. 2012.

HO, L., LAMBLING, P., BUSTAMANTE, H., DUKER, P., NEWCOMBE, G. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. **Water Research**, v. 45, p. 2954-2964, 2011.

HOLLER, F. J.; SKOONG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6. Ed. – Porto Alegre: Brookman, 2009.

IGLESIAS, S. C. **Degradation and biodegradability enhancement of 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone.** 2002. Tese (Doutorado) – Faculdade de Química, Universidade de Barcelona, 2002.

IGNATOWICZ, K. Selection of sorbent for removing pesticides during water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 953–957, 2009.

INCAPER – **A agricultura e o Espírito Santo**. Disponível em: <  
<http://www.incaper.es.gov.br/pedeag/diagnostico02.htm>> Acesso em: 14 fev. 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Indicadores de desenvolvimento sustentável**. Nº 7. Edição 2010. Disponível em:  
<http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/recursosnaturais/ids/ids2010.pdf>> Acesso em: 23 jan. 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Brasília, 2010.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL - 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:  
[http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8\\_03.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf)  
Acesso em: 13 fev. 2012.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity**. Vol.54, n. 11, pp. 2201-2218, 1982.

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.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active Carbon**, Warsaw: Simon & Schuster International Group, ed. 1, p. 279, 1991.

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.

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

KUO, W. S.; LIN, I. T. Biodegradability of chlorophenol wastewater enhanced by solar photo-Fenton PROCESS. **Water Science and Technology**, v. 59, p. 973-978, 2009.

LAGANÀ, A.; BACALONI, A.; DE LEVA, I.; FABERI, A.; FAGO, G.; MARINO, A. Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 462, p. 187-198, 2002.

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

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

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.

LI, Q.; SNOEYINK, V, L.; MARIÑAS, B.; J.; CAMPOS, C. Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and MON using model compounds. **Water Research**, v. 37, p. 773-784, 2003a.

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

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. Campinas. Editora Átomo. 2005. 444p.

LOOS, R.; GAWLIK, B. M.; LOCORO, G.; RIMAVICIUTE, E.; CONTINI, S.; BIDOGLIO, G. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 61–568, 2009.

LOPES, M. N. T.; NETTO, P. T.; LOURENCETTI, C.; MARCHI, M. R. R.; RIBEIRO, M. L. Validação e aplicação de método para análise de pesticidas em água para consumo humano de Dourados (MS) por CLAE/UV e CG/DTE. **Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente**, Curitiba, v. 21, p. 103-116, 201.

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.

MARCHETTO M.; FILHO, S. S. F. Interferência do processo de coagulação na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento mediante a aplicação de carvão ativado em pó. **Eng. Sanit. Ambient**, Vol.10 – n. 3 - jul-set 2005, 243-252.

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

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. 36, p. 3426-3431, 2002.

MARTÍN-GULLÓN, I. & FONT, R. Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. **Water Res.** v. 35, p. 516–520, 2001.

MILTNER, R. J.; BARKER D. B.; SPETH T. F.; FRONK C. A. Treatment of Seasonal Pesticides in Surface Waters. **Journal American Water Works Association - AWWA.** v. 81, n. 1, p. 43-52, 1989.

MÜLLER, C. C., RAYA-RODRIGUEZ, M. T., CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Eng Sanit Ambient.**, v.14, n. 1, p. 29-38, 2009.

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

NJOKUA, V. O.; HAMEED, B. H. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 391– 399, 2011.

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

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.

ORMAD, M. P.; MIGUEL, N.; CLAVER, A.; MATESANZ, J. M.; OVELLEIRO, J. L. Pesticides removal in the process of drinking water production. **Chemosphere**, v. 71, p. 97-106, 2008.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; DANTAS, A. Di B.; ROSA, I, D. A.; FALEIROS, R. J. R, DI BERNARDO, L. Uso de carvão ativado para remoção dos herbicidas diuron e hexadiona de água. **DAE**, v. 34, 2009.

PAVANELLI, G.; DI BERNARDO, L. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com turbidez elevada e cor verdadeira baixa. **VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Vitória. 2002.

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

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.

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. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 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, 2009.

Disponível em:

<<http://www.liberato.com.br/upload/arquivos/0120110910074119.pdf>> Acessado em: 14 fev. 2013.

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

SAKA, C. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. **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 2,4- dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, n. 174, p. 33-40, 2011.

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, n. 7, p. 1663-1668, 2007.

SENS, M. L.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; COELHO, E. R. C.; DALSSASSO, D. C.; GOIS SANTOS, D. C.; A. DI BERNARDO, D.; MARTINEZ, M. S.; CASAGRANDE, J.; L. DI BERNARDO. **Remoção e Transformação de Agrotóxicos**, In: PÁDUA, V.L. (Coordenador). Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: 2009. Cap. 6, p. 237-244.

SILVA, S. A., PRASAD, S.,CAVALHEIRO, J. M. O. Estudo termogravimétrico e calorimétrico da algaroba. **Química Nova**, Vol. 24, n. 4, 460-464, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª Ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2010.

SNOEYINK, V. L.; SUMMERS, R. S. **Adsorption of organic compounds**. In: LETTERMAN, R.D. Water Quality and treatment: a handbook of community water supplies. American Water Works Association. Fifth Edition. McGraw-Hill, INC, Nova York, 1999.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações**. Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, v. 42, 29 p., dez. 2004.

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.

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

THOMAS, W.J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design**. Elsevier Science & Technology Books, New York, USA, 1998. 271p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION – 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](http://www.epa.gov/oppfead1/trac/science/water_treatment.pdf)> Acessado em: 08 dez. 2012.

\_\_\_\_\_. **National Primary Drinking Water Regulations**, 2009. Disponível em: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf>> Acessado em: 07 dez. 2012.

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**, 2006.

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

YANG, J.; YUAN, D.; WENG, T. Pilot study of drinking water treatment with GAC, O3/BAC and membrane processes in Kinmen Island, Taiwan. **Desalination**, n. 263, p.271-278, 2010.

YE, C., WANG, D., SHI, B., YU, J. Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides: role of electrostatic patch. **Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects**, v. 294, p. 163-173, 2007.

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**. 4<sup>th</sup> ed., v.1, 2011. Disponível em: [http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf) Acessado em: 11 dez. 2012.



## APÊNDICES

### APÊNDICE A - Testes realizados em extração de fase sólida

Tabela 38 - Testes realizados em extração em fase sólida.

Testes de extração em fase sólida (EFS)							
<b>Amostra padrão com os três analitos:</b> 100 mL de solução com 3 µg/mL (ácido 2,4-D, 2,4-DCP, ácido 2,4,5-T) em água Milli-Q - 2 a 4 mL/min com bomba à vácuo no Manifold							
** Padrão do método ROZÁRIO (2012) -				FM: ACN:H <sub>2</sub> O acidificada 0,01% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (42:58)			
Teste	Cartucho	Condicionamento	Amostra	Lavagem	Eluição	Evaporação	Ressuspensão
1 **	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent - 500 mg, 6mL	10 mL ACN + 10 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	Amostra acidificada - 0,01% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL ACN	Temperatura ambiente	1 mL da FM
2	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent - 500 mg, 6mL	10 mL ACN + 10 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	Amostra acidificada - 0,01% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL <b>MeOH</b>	Temperatura ambiente	1 mL da FM
3	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent - 500 mg, 6mL	10 mL ACN + 10 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	Amostra acidificada - 0,01% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL <b>40:60 MeOH:ACN</b>	Temperatura ambiente	1 mL da FM
4	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent - 500 mg, 6mL	<b>5 mL ACN + 5 mL MeOH + 10 mL H<sub>2</sub>O</b>	Amostra acidificada - 0,01% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL <b>MeOH</b>	Temperatura ambiente	1 mL da FM
5	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent - 500 mg, 6mL	<b>5 mL ACN + 5 mL MeOH + 10 mL H<sub>2</sub>O</b>	Amostra acidificada - 0,01% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL <b>40:60 MeOH:ACN</b>	Temperatura ambiente	1 mL da FM
6	Chromabond HR-X - MN 500 mg, 6mL	<b>5 mL MeOH + 5 mL H<sub>2</sub>O 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Amostra acidificada - 0,01% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5 mL H <sub>2</sub> O:MeOH (95:5)	<b>3-3 mL MeOH</b>	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
7	Chromabond HR-X - MN 500 mg, 6mL	<b>10 mL MeOH + 10 mL H<sub>2</sub>O 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Amostra acidificada - <b>0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Sem lavagem	2-2-1 mL <b>MeOH:THF (1:1)</b>	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
8	Chromabond HR-X - MN 500 mg, 6mL	<b>6 mL MeOH + 6 mL H<sub>2</sub>O 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Amostra acidificada - <b>0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Sem lavagem	<b>2,4 mL MeOH 0,02% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
9	Chromabond HR-X - MN 500 mg, 6mL	10 mL ACN + 10 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	Amostra acidificada - <b>0,01% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL ACN	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
10	Chromabond HR-X - MN 500 mg, 6mL	10 mL ACN + 10 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	Amostra acidificada - <b>0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL ACN	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM

(Continuação)

Teste	Cartucho	Condicionamento	Amostra	Lavagem	Eluição	Evaporação	Ressus pensão
11	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent	10 mL ACN + 10 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	Amostra acidificada - <b>0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL ACN	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
12	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent	10 mL ACN + 10 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	Amostra acidificada - <b>0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q <b>0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	2-2-1 mL ACN	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
13	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent - 500 mg, 6mL	10 mL ACN + 10 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	Amostra alcalinizada - <b>2 µL NH<sub>4</sub>OH, pH~8,89</b>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL ACN	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
14	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent - 500 mg, 6mL	10 mL ACN + 10 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	Amostra acidificada - <b>0,01% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pH 2,94</b>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL ACN	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
15	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent - 500 mg, 6mL	<b>10 mL MeOH + 10 mL H<sub>2</sub>O Milli-Q</b>	Amostra alcalinizada - <b>2 µL NH<sub>4</sub>OH, pH~8,89</b>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL <b>MeOH</b>	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
16	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent - 500 mg, 6mL	<b>10 mL MeOH + 10 mL H<sub>2</sub>O Milli-Q</b>	Amostra acidificada - <b>0,01% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pH 2,94</b>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL <b>MeOH</b>	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
<b>Amostra apenas com o 2,4-DCP</b>							
17	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent - 500 mg, 6mL	<b>10 mL MeOH + 10 mL H<sub>2</sub>O Milli-Q</b>	Amostra acidificada - <b>0,02% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL <b>MeOH</b>	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
18	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent - 500 mg, 6mL	10 mL ACN + 10 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	Amostra acidificada - <b>0,02% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL ACN	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
19	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent - 500 mg, 6mL	<b>10 mL MeOH + 10 mL H<sub>2</sub>O Milli-Q</b>	Amostra alcalinizada - <b>2 µL NH<sub>4</sub>OH, pH~8,89</b>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL <b>MeOH</b>	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
20	Bond elut C <sub>18</sub> Agilent - 500 mg, 6mL	10 mL ACN + 10 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	Amostra alcalinizada - <b>2 µL NH<sub>4</sub>OH, pH~8,89</b>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL ACN	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
21	Chromabond HR-X - MN 500 mg, 6mL	<b>10 mL MeOH + 10 mL H<sub>2</sub>O Milli-Q</b>	Amostra alcalinizada - <b>2 µL NH<sub>4</sub>OH, pH~8,89</b>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL <b>MeOH</b>	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM
22	Chromabond HR-X - MN 500 mg, 6mL	<b>10 mL MeOH + 10 mL H<sub>2</sub>O Milli-Q</b>	Amostra acidificada - <b>0,02% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	5 mL H <sub>2</sub> O Milli-Q	2-2-1 mL <b>MeOH</b>	Banho-Maria 40°C	1 mL da FM

## Apêndice B – Valores das áreas obtidas para a construção das curvas de calibração em água ultrapura

Tabela 39 – Resultado da repetibilidade do 2,4-D em água ultrapura.

2,4-D - ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6	Área 7	Área média	CV (%)
20	9390,10	9208,00	9235,40	9493,80	9454,80	10078,30	9340,90	9457,33	3,10
30	11654,90	10831,10	9860,70	11032,20	10697,20	11231,80	11110,30	10916,89	5,11
50	22708,00	22015,10	23079,10	22802,90	22499,30	22092,60	22295,20	22498,89	1,73
76	35111,20	34166,40	34814,80	35973,10	35598,20	33993,20	34521,50	34882,63	2,09
100	45110,70	46064,10	47311,70	46835,50	46019,70	45863,20	45212,30	46059,60	1,73
126	56373,40	55829,70	55484,80	56284,90	57445,30	58003,00	56697,90	56588,43	1,56
150	68164,60	69533,40	68163,40	68231,80	66675,90	67960,10	69091,50	68260,10	1,33

Tabela 40 - Resultado da repetibilidade do 2,4-DCP em água ultrapura.

2,4-DCP - ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6	Área 7	Área média	CV (%)
20	12749,10	12344,00	12523,20	11906,90	11720,20	12245,90	12146,40	12233,67	2,87
30	14742,90	14381,90	15736,50	15271,30	14698,00	14389,90	13947,00	14738,21	4,07
50	30590,20	31156,90	30623,60	29724,60	30080,80	29441,20	29431,60	30149,84	2,20
76	43900,00	44037,70	46870,30	46416,30	45444,50	44239,60	44339,90	45035,47	2,70
100	60641,80	60702,30	63858,00	59927,50	60512,00	59516,60	58861,90	60574,30	2,63
126	78487,20	75944,40	75122,80	75635,00	75786,80	75399,40	77514,50	76270,01	1,63
150	96671,40	93087,30	91542,90	93159,80	91713,80	92817,50	93888,80	93268,79	1,84

Tabela 41 - Resultado da repetibilidade do 2,4,5-T em água ultrapura.

2,4-DCP - ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6	Área 7	Área média	CV (%)
20	8278,1	8787,9	8124,9	8314,7	8297,7	7591,9	8097,1	8213,19	4,33
30	9739,3	10371	10122,1	9455,9	9060,1	9869,6	9699,7	9759,67	4,39
50	19555,8	20904	19741,6	18779,9	19051,7	19592,8	20216,3	19691,73	3,60
76	31524,3	31450,6	31118,11	30789,2	30575,5	31034,4	29449,5	30848,80	2,28
100	41041,2	40173,8	41068	42084,8	41755,6	42381,6	39897,1	41200,30	2,28
126	50431,9	50827,6	50409,4	50698,9	48634,1	51416,9	50058,5	50353,90	1,73
150	66909,7	62035,8	63668,4	64514,4	61409,1	62537,4	61906,3	63283,01	3,05

### APÊNDICE C – Curvas de calibração com água filtrada de ETA e suas respectivas áreas

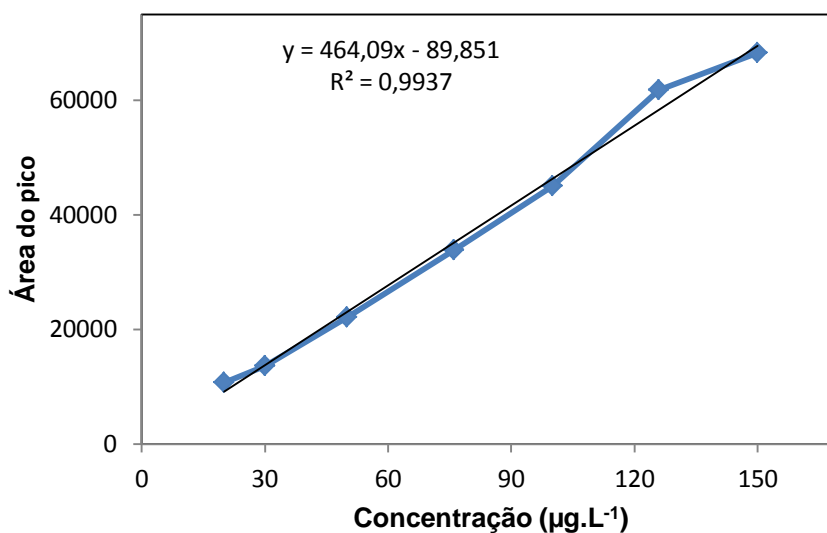


Figura 43 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4-D (eixo y) com as suas concentrações (eixo x) em água filtrada de ETA. Coeficiente de correlação ( $r$ ) = 0,997.

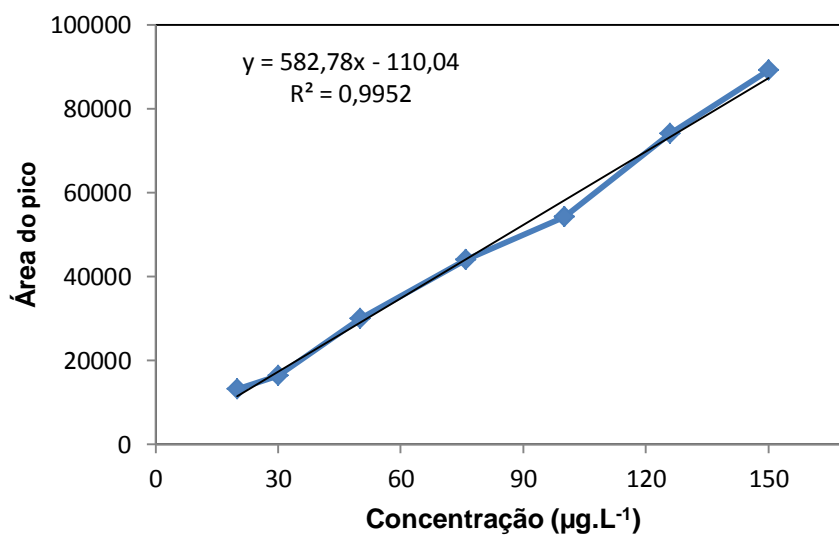


Figura 44 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4-DCP (eixo y) com as suas concentrações (eixo x) em água filtrada de ETA. Coeficiente de correlação ( $r$ ) = 0,997.

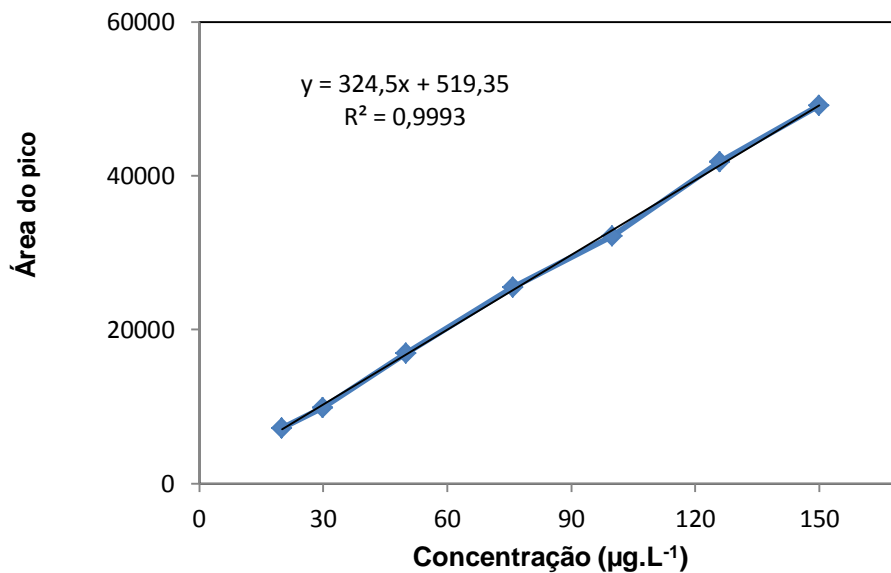


Figura 45 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4,5-T (eixo y) com as suas concentrações (eixo x) em água filtrada de ETA. Coeficiente de correlação ( $r$ ) = 0,999.

Tabela 42 – Resultado da repetibilidade do 2,4-D em água filtrada de ETA.

2,4-D - ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6	Área 7	Área média	CV (%)
20	10634,20	10940,80	10457,20	10675,50	11768,10	10250,70	10330,90	10722,49	4,81
30	13473,40	13516,10	13945,70	14034,00	12892,70	13857,40	13641,30	13622,94	2,84
50	21229,30	22057,60	22443,50	21992,80	21858,20	23112,00	22089,80	22111,89	2,59
76	33568,20	33693,70	33987,30	34339,50	34251,70	33158,70	34334,90	33904,86	1,33
100	44849,20	45081,30	45011,10	45274,30	45042,30	45046,30	45345,90	45092,91	0,37
126	61131,60	62301,30	61695,80	62311,50	61891,00	62160,30	61193,90	61812,20	0,80
150	67524,50	67991,70	68287,20	68143,10	69132,10	67284,70	69606,80	68281,44	1,22

Tabela 43 – Resultado da repetibilidade do 2,4-DCP em água filtrada de ETA.

2,4-DCP – ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6	Área 7	Área média	CV (%)
20	13850,90	13832,10	12868,00	12592,30	12482,60	13356,00	13810,10	13256,00	4,56
30	17366,20	15283,90	17308,80	16466,30	15548,20	15970,40	16344,60	16326,91	4,93
50	29335,00	29116,70	30539,70	29146,20	30871,00	30266,00	30316,00	29941,51	2,42
76	44154,20	44102,70	44268,80	45649,50	43675,90	42810,00	43680,50	44048,80	1,95
100	55297,30	53461,20	54106,60	53616,30	54323,40	55066,00	54002,60	54267,63	1,27
126	75119,30	73320,00	73994,80	73144,80	74672,60	74406,40	73451,70	74015,66	1,01
150	90972,20	89746,50	87861,90	89181,20	88612,90	89573,50	87512,50	89065,81	1,33

Tabela 44 – Resultado da repetibilidade do 2,4,5-T em água filtrada de ETA.

2,4-DCP – ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6	Área 7	Área média	CV (%)
20	7384,30	6817,90	7085,70	7382,70	7251,20	7231,10	7390,20	7220,44	2,90
30	9754,20	9726,60	9566,90	9778,10	10841,60	9423,00	10085,40	9882,26	4,75
50	16417,80	16709,50	16253,20	16381,20	16948,10	18155,70	17557,10	16917,51	4,16
76	26592,40	25954,80	25284,80	25444,30	25945,50	24289,70	25377,20	25555,53	2,82
100	33293,00	31459,00	32839,10	31932,20	32910,50	31878,90	31208,00	32217,24	2,47
126	42027,50	42891,90	41783,10	40833,20	41725,20	42074,60	41375,20	41815,81	1,52
150	48440,10	50691,40	48569,40	48134,80	49793,30	49766,40	48661,90	49151,04	1,91

## Apêndice D – Característica do ensaio respectivo às amostras do ANEXO D

Tabela 45 – Características do ensaio de adsorção com CAP 1 e CAP 2.

<b>Nome da amostra</b>	<b>Carvão (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo (minutos)</b>
Jarro 1 / Análise 1 / CAP 1	0	15
Jarro 1 / Análise 2 / CAP 1	0	30
Jarro 1 / Análise 1 / CAP 2	0	15
Jarro 1 / Análise 2 / CAP 2	0	30
Jarro 2 / Análise 1 / CAP 1	10	15
Jarro 2 / Análise 2 / CAP 1	10	30
Jarro 2 / Análise 1 / CAP 2	10	15
Jarro 2 / Análise 2 / CAP 2	10	30
Jarro 7 / Análise 1 / CAP 1	25	15
Jarro 7 / Análise 2 / CAP 1	25	30
Jarro 7 / Análise 1 / CAP 2	25	15
Jarro 7 / Análise 2 / CAP 2	25	30
Jarro 3 / Análise 1 / CAP 1	50	15
Jarro 3 / Análise 2 / CAP 1	50	30
Jarro 3 / Análise 1 / CAP 2	50	15
Jarro 3 / Análise 2 / CAP 2	50	30
Jarro 4 / Análise 1 / CAP 1	100	15
Jarro 4 / Análise 2 / CAP 1	100	30
Jarro 4 / Análise 1 / CAP 2	100	15
Jarro 4 / Análise 2 / CAP 2	100	30
Jarro 5 / Análise 1 / CAP 1	150	15
Jarro 5 / Análise 2 / CAP 1	150	30
Jarro 5 / Análise 1 / CAP 2	150	15
Jarro 5 / Análise 2 / CAP 2	150	30



## Apêndice E – Resultados obtidos nas análises cromatográficas

### Ensaio de adsorção

Tabela 46 - Resultado das análises cromatográficas após etapa de adsorção com CAP 1, 15 minutos.

Dosagem de CAP 1 (mg.L <sup>-1</sup> )	2,4-D (µg.L <sup>-1</sup> )	2,4-D (µg.L <sup>-1</sup> )	Média	Resultado
0	61,04	62,57	61,80	61,80
10	40,90	43,97	42,44	42,44
25	20,06	19,71	19,89	ALQ
50	11,93	15,23	13,58	ALQ
100	ND	ND	ALD	ALD
150	ND	ND	ALD	ALD

ALQ= Abaixo do limite de quantificação, 20 µg.L<sup>-1</sup>. ALD= Abaixo do limite de detecção: 2,4-D (4,2 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4-DCP (4,2 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4,5-T (4,7 µg.L<sup>-1</sup>). Não foi detectada a presença do 2,4-DCP e 2,4,5-T.

Tabela 47 - Resultado das análises cromatográficas após etapa de adsorção com CAP 1, 30 minutos.

Dosagem de CAP 1 (mg.L <sup>-1</sup> )	2,4-D (µg.L <sup>-1</sup> )	2,4-D (µg.L <sup>-1</sup> )	Média	Resultado
0	60,42	59,12	59,77	59,77
10	41,10	40,54	40,82	40,82
25	15,77	16,35	16,06	ALQ
50	5,43	6,19	5,81	ALQ
100	ND	ND	ND	ALD
150	ND	ND	ND	ALD

ALQ= Abaixo do limite de quantificação, 20 µg.L<sup>-1</sup>. ALD= Abaixo do limite de detecção: 2,4-D (4,2 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4-DCP (4,2 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4,5-T (4,7 µg.L<sup>-1</sup>). Não foi detectada a presença do 2,4-DCP e 2,4,5-T.

Tabela 48 - Resultado das análises cromatográficas após etapa de adsorção com CAP 2, 15 minutos.

Dosagem de CAP 2 (mg.L <sup>-1</sup> )	2,4-D (µg.L <sup>-1</sup> )	2,4-D (µg.L <sup>-1</sup> )	Média	Resultado
0	62,36	62,66	62,51	62,51
10	51,51	52,54	52,03	52,03
25	36,40	37,02	36,71	36,71
50	21,20	20,36	20,78	20,78
100	ND	ND	ND	ALD
150	ND	ND	ND	ALD

ALQ= Abaixo do limite de quantificação, 20 µg.L<sup>-1</sup>. ALD= Abaixo do limite de detecção: 2,4-D (4,2 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4-DCP (4,2 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4,5-T (4,7 µg.L<sup>-1</sup>). Não foi detectada a presença do 2,4-DCP e 2,4,5-T.

Tabela 49 - Resultado das análises cromatográficas após etapa de adsorção com CAP 2, 30 minutos.

Dosagem de CAP 2 (mg.L <sup>-1</sup> )	2,4-D (µg.L <sup>-1</sup> )	2,4-D (µg.L <sup>-1</sup> )	Média	Resultado
0	61,22	61,63	61,42	61,42
10	52,08	53,56	52,82	52,82
25	29,74	29,99	29,86	29,86
50	14,14	17,35	15,74	ALQ
100	ND	ND	ND	ALD
150	ND	ND	ND	ALD

ALQ= Abaixo do limite de quantificação, 20 µg.L<sup>-1</sup>. ALD= Abaixo do limite de detecção: 2,4-D (4,2 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4-DCP (4,2 µg.L<sup>-1</sup>), 2,4,5-T (4,7 µg.L<sup>-1</sup>). Não foi detectada a presença do 2,4-DCP e 2,4,5-T.

## Ensaio de ciclo completo

Tabela 50 - Resultado das análises cromatográficas após a decantação no tratamento convencional com adição de  $60 \mu\text{g.L}^{-1}$  do 2,4-D.

<b>Amostra</b>	<b>2,4-D (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>2,4-D (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Média</b>
Amostra 1	59,91	59,75	59,83
Amostra 2	59,86	60,91	60,38
Amostra 3	59,34	60,50	59,92
Amostra 4	59,57	60,17	59,87

Tabela 51 - Resultado das análises cromatográficas após a filtração no tratamento convencional com adição de  $60 \mu\text{g.L}^{-1}$  do 2,4-D.

<b>Amostra</b>	<b>2,4-D (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>2,4-D (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Média</b>
Amostra 1	59,91	59,75	59,83
Amostra 2	59,86	60,91	60,38
Amostra 3	59,34	60,50	59,92
Amostra 4	59,57	60,17	59,87

## Ensaio de ciclo completo associado à adsorção

Tabela 52 - Resultado das análises cromatográficas após a decantação.

Local da adição do CAP 1	2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Média	Resultado
15 minutos antes do coagulante	17,30	17,41	17,36	ALQ
15 minutos antes do coagulante	17,01	15,21	16,11	ALQ
1 minuto antes do coagulante	15,83	16,19	16,01	ALQ
1 minuto antes do coagulante	17,44	17,96	17,70	ALQ
1 minuto após o coagulante	21,69	20,61	21,15	21,15
1 minuto após o coagulante	21,62	20,58	21,10	21,10

ALQ= Abaixo do limite de quantificação,  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Não foi detectada a presença do 2,4-DCP e 2,4,5-T; Limite de detecção: 2,4-DCP ( $4,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), 2,4,5-T ( $4,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Tabela 53 - Resultado das análises cromatográficas após a filtração.

Local da adição do CAP 1	2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Média	Resultado
15 minutos antes do coagulante	16,03	16,52	16,28	ALQ
15 minutos antes do coagulante	16,23	15,97	16,10	ALQ
1 minuto antes do coagulante	14,85	14,92	14,88	ALQ
1 minuto antes do coagulante	19,44	19,55	19,50	ALQ
1 minuto após o coagulante	20,97	21,41	21,19	21,19
1 minuto após o coagulante	22,21	20,71	21,46	21,46

ALQ= Abaixo do limite de quantificação,  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Não foi detectada a presença do 2,4-DCP e 2,4,5-T; Limite de detecção: 2,4-DCP ( $4,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), 2,4,5-T ( $4,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

## ANEXOS

### ANEXO A – Laudo técnico de análise do CAP 1



## LAUDO TÉCNICO DE ANÁLISES

ANÁLISE DO PRODUTO: CARVÃO ATIVADO BCarbon 125 - C

CLIENTE: UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPIRITO SANTOS-UFES.

DATA: 12/04/12

QUANTIDADE: 2Kg.

### AMOSTRA

iodo (mg/g)	800
DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> )	0,40
UMIDADE # ( % )	8,3
RETIDO #325 mesh	7%

TATIANE DE J. SANTOS  
ANALISTA RESPONSÁVEL

## ANEXO B – Laudo técnico de análise do CAP 2



Guarapuava, 08 de MAIO de 2012

**CLIENTE:** UFES/Waldiléia  
**PRODUTO:** Carvão Ativado pulverizado  
**NOTA FISCAL:**  
**TIPO:** PWI-185  
**ASPECTO:** pulverizado  
**LOTES:**  
**FABRICAÇÃO:**  
**VALIDADE DO PRODUTO:** 03 anos  
**DATA DE REMESSA:**  
**QUANTIDADE:**

**FAVOR MANTER ESTE DOCUMENTO ANEXO A NOTA FISCAL**

PARAMÊTROS	Granulom. Pass na 325 mesh %	Número de lodo, mg/g	Densidade g/cm <sup>3</sup>	Umidade %	PH	Cinzas %
<b>FAIXAS</b>	<b>90</b>	<b>600 MIN</b>	<b>0,25-0,45</b>	<b>8 Max.</b>	<b>ALC</b>	<b>10 máx</b>
	96	656	0,28	6,00	8,4	8

---

João Carlos Tannouri Pastuch  
Eng<sup>o</sup> Químico

---

Rua Manoel Alves s/ n<sup>o</sup> – Imovel Morro – Cep: 85.064-420 – Guarapuava - PR  
Tel/Fax: (42) 3624 –0936 email: COMERCIAL1@GUARAMEX.COM.BR

## ANEXO C – Relatório de ensaio – COD – Após etapa de adsorção



### CETAN - Centro Tecnológico de Análises

Av. Vitória, 3175, Bento Ferreira, Vitória-ES, CEP 29046-020  
 Tel.: 27-3345-3011, e-mail: [cetan@cetan.com.br](mailto:cetan@cetan.com.br)  
 home page: [www.cetan.com.br](http://www.cetan.com.br) CNPJ 04.927.092/0002-91

### Relatório de Ensaios CETAN Nº 0114/13

Revisão 00

<b>Cliente</b>	Waldiléia Pereira Leal	<b>Telefone</b>	
<b>Endereço</b>	, Vitória-ES	<b>Contato(s)</b>	
<b>e-mail</b>	waldileiagv@hotmail.com	<b>Fax</b>	
<b>Amostra(s)</b>	Águas	<b>Recepção</b>	20/12/12

		<b>Ensaio =&gt;</b>	Carbono orgânico dissolvido
		<b>Unidade =&gt;</b>	mg/L
		<b>Método =&gt;</b>	IT-FQ-083
		<b>LQ =&gt;</b>	2
		<b>Data do ensaio =&gt;</b>	20/12/12
Código da amostra	Nome da amostra	Data de coleta	Resultado
0114/13-01	Jarro 1 / Análise 1 / CAP 1	18/12/12	8,5 ± 0,26
0114/13-02	Jarro 1 / Análise 2 / CAP 1	18/12/12	8,0 ± 0,24
0114/13-03	Jarro 1 / Análise 1 / CAP 2	18/12/12	7,9 ± 0,24
0114/13-04	Jarro 1 / Análise 2 / CAP 2	18/12/12	7,1 ± 0,21
0114/13-05	Jarro 2 / Análise 1 / CAP 1	18/12/12	7,0 ± 0,21
0114/13-06	Jarro 2 / Análise 2 / CAP 1	18/12/12	6,5 ± 0,19
0114/13-07	Jarro 2 / Análise 1 / CAP 2	18/12/12	6,3 ± 0,19
0114/13-08	Jarro 2 / Análise 2 / CAP 2	18/12/12	3,5 ± 0,098
0114/13-09	Jarro 7 / Análise 1 / CAP 1	18/12/12	5,1 ± 0,15
0114/13-10	Jarro 7 / Análise 2 / CAP 1	18/12/12	4,8 ± 0,14
0114/13-11	Jarro 7 / Análise 1 / CAP 2	18/12/12	4,7 ± 0,14
0114/13-12	Jarro 7 / Análise 2 / CAP 2	18/12/12	4,0 ± 0,11
0114/13-13	Jarro 3 / Análise 1 / CAP 1	18/12/12	4,0 ± 0,11
0114/13-14	Jarro 3 / Análise 2 / CAP 1	18/12/12	3,2 ± 0,088
0114/13-15	Jarro 3 / Análise 1 / CAP 2	18/12/12	3,9 ± 0,11
0114/13-16	Jarro 3 / Análise 2 / CAP 2	18/12/12	3,0 ± 0,082
0114/13-17	Jarro 4 / Análise 1 / CAP 1	18/12/12	2,6 ± 0,069
0114/13-18	Jarro 4 / Análise 2 / CAP 1	18/12/12	2,2 ± 0,056
0114/13-19	Jarro 4 / Análise 1 / CAP 2	18/12/12	2,4 ± 0,063
0114/13-20	Jarro 4 / Análise 2 / CAP 2	18/12/12	2,1 ± 0,053
--	Jarros 5 e 6	18/12/12	< 2,0

#### Legenda

**R ± U:** Resultado do Ensaio (R) e sua respectiva incerteza expandida (U) baseada em uma incerteza padronizada combinada multiplicada por um fator de abrangência  $k = 2$ , para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

**IT-:** Instrução de Trabalho baseada em metodologias oficiais e validada de acordo com a norma NBR ISO/IEC 17025:2005.

**LQ:** Limite de Quantificação prático. Em ensaios químicos o Limite de Detecção (LD) =  $LQ \times 3,3$ .

#### Informações de Coleta

Coleta efetuada pelo cliente.

A descrição do material analisado é de inteira responsabilidade do cliente.

Preservação e distribuição dos itens de ensaio (por amostra)				
Código da preservação	Código do Laboratório	Descrição resumida da preservação	Quantidade aproximada	Recipiente
RV	FQ	Refrigeração	100mL	Vidro

Vitória-ES, 11 de janeiro de 2013.

Carlos Henrique P.M.Silva  
 Diretor Técnico/ART 4856  
 CRF/ES: 1075

#### Documento verificado e aprovado por meios eletrônicos

A verificação da autenticidade deste documento pode ser feita baixando o documento original em <http://www.Labwin.com.br/Cetan> usando o código LNCDZ CJF 405.

### Relatório do Controle da Qualidade Analítica na próxima página

Os resultados deste relatório se restringem às amostras ensaiadas e o mesmo somente poderá ser reproduzido em sua totalidade.  
 O prazo de guarda de contra-provas de amostras é de 07 dias após emissão do relatório de ensaios (48h para amostras perecíveis).  
 A designação do ponto de amostragem é de responsabilidade do cliente.


**CETAN - Centro Tecnológico de Análises**

Av. Vitória, 3175, Bento Ferreira, Vitória-ES, CEP 29046-020  
 Tel.: 27-3345-3011, e-mail: [cetan@cetan.com.br](mailto:cetan@cetan.com.br)  
 home page: [www.cetan.com.br](http://www.cetan.com.br) CNPJ 04.927.092/0002-91

**Relatório de Ensaios CETAN Nº 0114/13**
**Revisão 00**

<b>Cliente</b>	Waldiléia Pereira Leal	<b>Telefone</b>	
<b>Endereço</b>	, Vitória-ES	<b>Contato(s)</b>	
<b>e-mail</b>	waldileiagy@hotmail.com	<b>Fax</b>	
<b>Amostra(s)</b>	Águas	<b>Recepção</b>	20/12/12

**Controle da Qualidade Analítica**
**Prova em Branco: Brancos\_FQ**

Ensaio	LQ	Valor
Carbono orgânico total, mg/L	2	<2

\*\*\* Fim do Relatório \*\*\*



## ANEXO D – Relatório de ensaio – COD – Após etapa de adsorção com ciclo completo



### CETAN - Centro Tecnológico de Análises

Av. Vitória, 3175, Bento Ferreira, Vitória-ES, CEP 29046-020  
Tel.: 27-3345-3011, e-mail: [cetan@cetan.com.br](mailto:cetan@cetan.com.br)  
home page: [www.cetan.com.br](http://www.cetan.com.br) CNPJ 04.927.092/0002-91

### Relatório de Ensaios CETAN Nº 0900/13

Revisão 00

<b>Cliente</b>	Waldiléia Pereira Leal	<b>Telefone</b>	
<b>Endereço</b>	Vitória-ES	<b>Contato(s)</b>	
<b>e-mail</b>	waldileiaqv@hotmail.com	<b>Fax</b>	
<b>Amostra(s)</b>	Águas	<b>Recepção</b>	28/02/13

		Ensaio =>	Carbono orgânico dissolvido	Carbono orgânico total
		<b>Unidade =&gt;</b>	mg/L	mg/L
		<b>Método =&gt;</b>	IT-FQ-083	IT-FQ-083
		<b>LQ =&gt;</b>	2	2
		<b>Data do ensaio =&gt;</b>	28/02/13	28/02/13
Código da amostra	Nome da amostra	Data de coleta	Resultado	Resultado
0900/13-01	Água tratada (15' antes do coagulante-1)	21/02/13	5,8 ± 0,17	--
0900/13-02	Água tratada (15' antes do coagulante-2)	21/02/13	5,5 ± 0,16	--
0900/13-03	Água tratada (1' antes do coagulante-1)	21/02/13	4,2 ± 0,12	--
0900/13-04	Água tratada (1' antes do coagulante-2)	21/02/13	4,4 ± 0,13	--
0900/13-05	Água tratada (1' depois do coagulante-1)	21/02/13	<2	--
0900/13-06	Água tratada (1' depois do coagulante-2)	21/02/13	<2	--
0900/13-07	Água bruta	19/02/13	--	8,7 ± 0,26
0900/13-08	Água bruta (filtrada 0,45um)	19/02/13	7,9 ± 0,24	--

#### Legenda

R ± U: Resultado do Ensaio (R) e sua respectiva incerteza expandida (U) baseada em uma incerteza padronizada combinada multiplicada por um fator de abrangência k = 2, para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

IT-: Instrução de Trabalho baseada em metodologias oficiais e validada de acordo com a norma NBR ISO/IEC 17025:2005.

LQ: Limite de Quantificação praticável. Em ensaios químicos o Limite de Detecção (LD) = LQ=3,3.

#### Observações

Amostras de água tratada: filtradas com filtro 0,45um

#### Informações de Coleta

Coleta efetuada pelo cliente.

A descrição do material analisado é de inteira responsabilidade do cliente.

Preservação e distribuição dos itens de ensaio (por amostra)				
Código da preservação	Código do Laboratório	Descrição resumida da preservação	Quantidade aproximada	Recipiente
RV1	FQ	Refrigeração	100mL	Vidro

Vitória-ES, 08 de março de 2013.

Carlos Henrique P.M.Silva  
Diretor Técnico/ART 4856  
CRF/ES: 1075

#### Documento verificado e aprovado por meios eletrônicos

A verificação da autenticidade deste documento pode ser feita baixando o documento original em <http://www.Labwin.com.br/Cetan> usando o código LNCB9 CBZ 230.

### Relatório do Controle da Qualidade Analítica na próxima página

Os resultados deste relatório se restringem às amostras ensaiadas e o mesmo somente poderá ser reproduzido em sua totalidade.  
O prazo de guarda de contra-provas de amostras é de 07 dias após emissão do relatório de ensaios (48h para amostras perecíveis).  
A designação do ponto de amostragem é de responsabilidade do cliente.


**CETAN - Centro Tecnológico de Análises**

Av. Vitória, 3175, Bento Ferreira, Vitória-ES, CEP 29046-020  
 Tel.: 27-3345-3011, e-mail: [cetan@cetan.com.br](mailto:cetan@cetan.com.br)  
 home page: [www.cetan.com.br](http://www.cetan.com.br) CNPJ 04.927.092/0002-91

**Relatório de Ensaios CETAN Nº 0900/13**

Revisão 00

<b>Cliente</b>	Waldiléia Pereira Leal	<b>Telefone</b>	
<b>Endereço</b>	Vitória-ES	<b>Contato(s)</b>	
<b>e-mail</b>	waldileiagv@hotmail.com	<b>Fax</b>	
<b>Amostra(s)</b>	Águas	<b>Recepção</b>	28/02/13

**Controle da Qualidade Analítica**
**Prova em Branco: Brancos\_FQ**

Ensaio	LQ	Valor
Carbono orgânico, mg/L	2	<2

\*\*\* Fim do Relatório \*\*\*

Os resultados deste relatório se restringem às amostras ensaiadas e o mesmo somente poderá ser reproduzido em sua totalidade.  
 O prazo de guarda de contra-provas de amostras é de 07 dias após emissão do relatório de ensaios (48h para amostras perecíveis).  
 A designação do ponto de amostragem é de responsabilidade do cliente.

Página: 2/2