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

Lorena Dornelas Marsolla

Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades

Vitória / ES

2015

Lorena Dornelas Marsolla

Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades

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

Orientadora: Profª Drª. Edumar Ramos Cabral Coelho.

Vitória / ES

2015

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

Marsolla, Lorena Dornelas, 1985-
M373a Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades / Lorena Dornelas Marsolla. – 2015.
105 f. : il.

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

1. Produtos químicos agrícolas. 2. Ácido diclorofenoxiacético. 3. Carbono ativado. 4. Adsorção. I. Coelho, Edumar Ramos Cabral. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 628

“Dedico este trabalho à minha mãe Marilene e meu irmão Felipe, por todo amor e incentivo”.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela oportunidade e por estar sempre presente em minha;

À minha amada família, pelo apoio, carinho e por acreditarem em mim;

Ao Sandro, pelo carinho, companheirismo e apoio;

Ao amigo Messias, pela ajuda e orientação no desenvolvimento deste trabalho;

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

Aos amigos do LABSAN e, em especial, as amigas Andréia do Rozário, Dariene Reis, Jacqueline Guerra, Karoline Souza, Lorena Frasson, Rafaeli Brune, Renata Brega e Waldiléia Leal, pelos ensinamentos e convivência;

Ao Doutor Paulo Wagner e ao técnico Christiano Ribeiro pela ajuda com o cromatógrafo;

Aos servidores Paulo Rosa e Rose Leão, por toda ajuda concedida e atenção;

À equipe do Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) do Departamento de Física da UFES, professor Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, Ewerton Júnior e Gustavo Gonçalves pela ajuda na execução das análises dos carvões ativados e fornecimento de amostra do carvão ativado produzido no LMC;

À professora Dra. Cristina Paschoalato da Universidade de Ribeirão Preto, pela realização das análises de COT;

Às empresas Bahiacarbon e Guaramex, pela doação de amostras de carvão ativado;

Aos examinadores interno e externo pelas contribuições para a melhoria deste trabalho;

À CESAN, pelas amostras de água coletadas na ETA Carapina;

À FINEP, pelo financiamento da pesquisa;

Ao apoio institucional da UFES;

A CAPES, pela bolsa de mestrado;

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

RESUMO

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

O 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um dos herbicidas mais consumidos no Brasil e é preferencialmente usado devido a sua boa seletividade e baixo custo. Possui alta toxidade e baixa biodegradabilidade, oferecendo risco à saúde humana e ao meio ambiente, podendo ser encontrado em solos, águas superficiais e subterrâneas. Estudos mostram que o tratamento convencional da água possui baixa eficácia na remoção de microcontaminantes, com isso várias técnicas têm sido utilizadas na remoção de compostos em água, como a adsorção por carvão ativado. Apresenta-se a adsorção em carvão ativado tem se demonstrado como tecnologia eficiente na remoção de diversos contaminantes, dentre eles os agrotóxicos. Assim, o presente trabalho objetivou avaliar a adsorção do 2,4-D por três carvões ativados em pó (CAP) em água ultrapura e em água bruta do Rio Santa Maria da Vitória. A quantificação do herbicida foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência, após concentração da amostra pelo método de extração em fase sólida. Os ensaios de adsorção foram realizados com carvões ativados derivados da casca de coco (CAP-01), pinus (CAP-02) e palha de café (CAP-03), que foram caracterizados e avaliados na sua capacidade de remoção do 2,4-D nas duas matrizes de água. Dois modelos de isoterma de adsorção, Langmuir e Freundlich, foram aplicados para descrever os dados de adsorção, que indicaram o CAP-02 como o carvão que apresentou a melhor capacidade de adsorção do 2,4-D entre os carvões estudados, tanto em água ultrapura quanto em água bruta. Nos ensaios realizados em água bruta, houve redução da adsorção do 2,4-D para as três amostras de CAP, quando comparado com os ensaios realizados em água ultrapura, indicando interferência de compostos, como a matéria orgânica, no processo de adsorção.

Palavras-chave: agrotóxico, 2,4-D, carvão ativado, isoterma de adsorção.

ABSTRACT

MARSOLLA, L.D. **Evaluation of adsorption of the herbicide 2,4-D by activated carbon powder using different qualities of water**. Dissertation (Master in Environmental Engineering) - Technological Center, Federal University of Espírito Santo, 2015.

The 2,4-dichlorophenoxyacetic (2,4-D) is one of herbicides most consumed in Brazil and is preferably used due to its good selectivity and low cost. It has high toxicity and low biodegradability, posing a risk to human health and the environment and can be found in soil, surface water and groundwater. Studies show that conventional water treatment has low effectiveness in removing microcontaminants, various techniques have been used in the removal of water in compounds, such as adsorption by activated carbon. The activated carbon adsorption has been shown as an effective technology for the removal of various contaminants, including pesticides. Thus, this study aimed to evaluate 2,4-D adsorption of three activated carbons (PAC) in ultrapure water and raw water from the Rio Santa Maria da Vitória. The quantification of the herbicide was analyzed by high performance liquid chromatography after concentration of the sample by extraction in solid phase. The adsorption experiments were performed with activated carbon derived from coconut shell (PAC-01), pine (PAC-02), coffee straw (PAC-03) which were characterized and evaluated on its removal capacity of 2,4-D the two matrices of water. Two models of adsorption isotherm, Langmuir and Freundlich, were applied to describe the adsorption data, that indicated the PAC-02 as the coal that had the best 2,4-D adsorption capacity among the studied coals, both in water ultrapure as in raw water. When tested in the raw water, there was reduced 2,4-D adsorption for the three samples from PAC compared to tests performed in ultrapure water, indicating interfering compounds, such as organic matter, on the adsorption process.

Keywords: Pesticides; 2,4-D; Activated carbon; Adsorption isotherm.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

1/n - Parâmetro da intensidade de adsorção

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

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

2,4-DCP – 2,4-diclorofenol

Å – Ångström

AB – Água bruta

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Abs – Absorbância

ACN – Acetonitrila

ALD – Abaixo do limite de detecção

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

APHA – American Public Health Association

ASE – Área Superficial Específica

ASTM – American Society for Testing and Materials

AU – Água ultrapura

AWA – Australian Water Association

AWWA – American Water Works Association

b - Constante de Langmuir

BET – Brunauer, Emmett e Teller

Co – Concentração inicial do adsorvato em fase aquosa

C-18 – Octadecilsilica

CA – Carvão ativado

CAG – Carvão ativado granular

CAP – Carvão ativado em pó

Ce - Concentração de equilíbrio do adsorvato em solução

CESAN – Companhia Espírito Santense de Saneamento

CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência

COD – Carbono orgânico dissolvido

Conama – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono orgânico total

CV – Coeficiente de variação

DAD – Detector de arranjo de diodos

DL_{50} – Dose letal necessária para matar 50% dos indivíduos expostos ao agrotóxico

DP – Desvio padrão

EC – European Commission

EFS – Extração em fase sólida

ETA – Estação de tratamento de água

FM – Fase móvel

H_2SO_4 – Ácido sulfúrico

H_3PO_4 – Ácido fosfórico

HC – Health Canadá

HPLC – High Performance Liquid Chromatography

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

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IC - Inclinação da curva de calibração

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

K - Parâmetro da capacidade de adsorção de Freundlich

K_{OW} – 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

M - Massa do adsorvente

Máx. – Máximo

Mín. – Mínimo

MO – Matéria orgânica

MON – Matéria orgânica natural

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

NH_4COOH – Formiato de amônio

OMS – Organização Mundial da Saúde

OPAS - Organização Pan-Americana da Saúde

pH – Potencial hidrogeniônico

pKa – Constante de dissociação ácida

qe - Capacidade máxima adsortiva do modelo de Langmuir

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

r – Coeficiente de correlação

R^2 – Coeficiente de determinação

R_L - Indicador adimensional do processo de adsorção

rpm – Rotação por minuto

TG - Análise termogravimétrica

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

uH – Unidade Hazen

USEPA – United States Environmental Protection

uT – Unidade de turbidez

UV – Ultravioleta

UV 254 – Absorbância na região do ultravioleta em 254 nm

V – Volume da solução

WHO – World Health Organization

α – Coeficiente angular

λ – Comprimento de onda

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural plana do herbicida 2,4-D. 26

Figura 2 - Distribuição percentual dos ingredientes ativos de herbicidas comercializados no Brasil no ano de 2009. 29

Figura 3 - Classificação das isotermas de BET. 33

Figura 4 - Formas de isoterma de adsorção.....38

Figura 5 - Cromatógrafo líquido utilizado nas análises.....51

Figura 6 - Equipamento Manifold usado na técnica de extração em fase sólida (EFS) 54

Figura 7 - Preparo da solução de suspensão do CAP. 58

Figura 8 - Curva de linearidade do 2,4-D relacionando a área do pico (eixo y) com suas respectivas concentrações (eixo x). 60

Figura 9 - Cromatograma obtido para amostras não fortificadas em água ultrapura, após EFS, nos comprimentos de onda 200 nm (preto) e 206 (vermelho). 63

Figura 10 - Cromatograma obtido para amostras não fortificadas em água bruta, após EFS, nos comprimentos de onda 200 nm (preto) e 206 (vermelho). 63

Figura 11 - Cromatograma obtido para amostras fortificadas com 2,4-D em água ultrapura, após EFS, nos comprimentos de onda 200 nm (preto) e 206 (vermelho). 64

Figura 12 - Cromatograma obtido para amostras fortificadas com 2,4-D em água bruta, após EFS, nos comprimentos de onda 200 nm (preto) e 206 (vermelho). 64

Figura 13 - Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a 77K pelo método BET para o CAP-01. 66

Figura 14 - Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a 77K pelo método BET para o CAP-02. 66

Figura 15 - Distribuição da porosidade do CAP-01 68

Figura 16 - Distribuição da porosidade do CAP-02 68

Figura 17 - Isoterma de adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água ultrapura. 72

Figura 18 - Isoterma de adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água bruta. 73

Figura 19 - Isoterma de Freundlich na adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água ultrapura (AU). 75

Figura 20 - Isoterma de Langmuir na adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água ultrapura (AU). 75

Figura 21 - Isoterma de Freundlich na adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água bruta (AB). 76

Figura 22 - Isoterma de Langmuir na adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água bruta (AB). 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação ambiental dos agrotóxicos e sua periculosidade. 25

Tabela 2 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos com base na dose letal 50 (DL_{50}). 26

Tabela 3 - Propriedades do herbicida 2,4-D. 28

Tabela 4 - Valores máximos permitidos dos agrotóxicos 2,4-D, 2,4,5-T e 2,4-DCP em diferentes normatizações. 30

Tabela 5 - Principais usos, vantagens e desvantagens do CAP e CAG. 32

Tabela 6 - Classificação dos poros do carvão ativado em função do diâmetro. 33

Tabela 7 - Denominação adotada para carvão ativado, matéria-prima e fabricante. 56

Tabela 8 - Análises de caracterização do carvão ativado e suas respectivas metodologias. 56

Tabela 9 - Parâmetros físico-químicos usados na caracterização da água bruta e suas respectivas metodologias. 57

Tabela 10 - Quantidade de carvão ativado em pó utilizada nos ensaios de adsorção. 59

Tabela 11 - Tempo de retenção do 2,4-D e dados da linearidade 60

Tabela 12 - Resultados da avaliação da precisão do método cromatográfico. 61

Tabela 13 - Limite de detecção e limite de quantificação do 2,4-D. 62

Tabela 14 - Área superficial específica e volume de poros das amostras de CAP ...67

Tabela 15 - Resultados obtidos na determinação da massa específica aparente dos carvões ativados. 69

Tabela 16 - Resultados obtidos das análises de pH dos carvões ativados. 70

Tabela 17 - Resultados do teor de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas nas amostras de carvão ativado. 70

Tabela 18 - Característica físico-química das amostras de água bruta. 72

Tabela 19 - Parâmetros de adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água ultrapura. 78

Tabela 20 - Parâmetros de adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água bruta. 78

Tabela 21 - Resultado do Fator RL para o CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em AU e AB. 80

Tabela 22. Comparação da capacidade de adsorção do 2,4-D por adsorventes deste trabalho e de outros estudos. 81

Tabela 23 - Massa de carvão, percentual de remoção do 2,4-D e capacidade de adsorção (qm) do CAP-01, CAP-02 e CAP-03. 84

Tabela 25 - Concentração de 2,4-D ($\mu g.L^{-1}$) empregadas no ensaio de Linearidade, suas respectivas áreas dos sinais cromatográficos, áreas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variância (CV). 100

Tabela 26 - Resultados da avaliação da recuperação 2,4-D em diferentes concentrações em amostras de água ultrapura. 101

Tabela 27 - Resultados da avaliação da recuperação 2,4-D em diferentes concentrações em amostras de água bruta. 101

Tabela 28 – Dados de isoterma de adsorção do CAP-01 em água ultrapura, com suas respectivas massas de carvão, concentrações inicial e final de 2,4-D, concentrações no equilíbrio (qe), massa adsorvida de 2,4-D, logaritmos de Ce e qe, percentual de remoção do 2,4-D e relação Ce/qe. 102

Tabela 29 - Dados de isoterma de adsorção do CAP-01 em água bruta, com suas respectivas massas de carvão, concentrações inicial e final de 2,4-D, concentrações no equilíbrio (qe), massa adsorvida de 2,4-D, logaritmos de Ce e qe, percentual de remoção do 2,4-D e relação Ce/qe. 102

Tabela 30 - Dados de isoterma de adsorção do CAP-02 em água ultrapura, com suas respectivas massas de carvão, concentrações inicial e final de 2,4-D, concentrações no equilíbrio (qe), massa adsorvida de 2,4-D, logaritmos de Ce e qe, percentual de remoção do 2,4-D e relação Ce/qe. 103

Tabela 31 - Dados de isoterma de adsorção do CAP-02 em água bruta, com suas respectivas massas de carvão, concentrações inicial e final de 2,4-D, concentrações no equilíbrio (qe), massa adsorvida de 2,4-D, logaritmos de Ce e qe, percentual de remoção do 2,4-D e relação Ce/qe. 103

Tabela 32 - Dados de isoterma de adsorção do CAP-03 em água ultrapura, com suas respectivas massas de carvão, concentrações inicial e final de 2,4-D, concentrações no equilíbrio (qe), massa adsorvida de 2,4-D, logaritmos de Ce e qe, percentual de remoção do 2,4-D e relação Ce/qe. 104

Tabela 33 - Dados de isoterma de adsorção do CAP-03 em água bruta, com suas respectivas massas de carvão, concentrações inicial e final de 2,4-D, concentrações no equilíbrio (qe), massa adsorvida de 2,4-D, logaritmos de Ce e qe, percentual de remoção do 2,4-D e relação Ce/qe. 104

Tabela 34 - Equações obtidas a partir da linearização das isotermas de Langmuir e Freundlich em água ultrapura e em água bruta para os CAP-01, CAP-02 e CAP-03. 105

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 21
2. OBJETIVOS 23
2.1. Objetivo Geral 23
2.2. Objetivos Específicos 23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 24
3.1. Agrotóxicos 24
3.1.1. Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético 26
3.1.2. Uso de Agrotóxico no Brasil 28
3.1.3. Legislações para o controle de agrotóxicos em águas de consumo humano 29
3.2. Carvão Ativado 30
3.2.1. Caracterização do carvão ativado 32
3.3. Adsorção 36
3.3.1. Isoterma de adsorção 37
3.3.2. Fatores que afetam a adsorção 42
3.3.3. Interferência da matéria orgânica na adsorção 44
3.4. Uso da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e Extração em Fase Sólida (EFS) em análise de agrotóxico 46
3.4.1. Validação de método cromatográfico 48
4. METODOLOGIA 49
4.1. Manancial de estudo 49
4.2. Etapas da pesquisa 50
4.3. Detecção e quantificação do agrotóxico 2,4-D 50
4.4. Condições cromatográficas 51
4.5. Método cromatográfico para detecção e quantificação do 2,4-D 51
4.5.1. Preparo do padrão 52
4.5.2. Linearidade 52
4.5.3. Sensibilidade 52
4.5.4. Precisão 53
4.5.5. Limite de detecção e quantificação 53
4.5.6. Recuperação 53
4.6. Extração em fase sólida (EFS) 54
4.7. Caracterização do carvão ativado em pó (CAP) 55

4.8. Coleta, armazenamento e caracterização da água bruta 56
4.9. Ensaios de Adsorção 57
5. RESULTADO E DISCUSSÃO 60
5.1. Método cromatográfico de detecção e quantificação do 2,4-D 60
5.1.1. Linearidade 60
5.1.2. Sensibilidade 61
5.1.3. Precisão 61
5.1.4. Limite de detecção e limite de quantificação 62
5.1.5. Recuperação 62
5.2. Caracterização do Carvão Ativado em Pó (CAP) 65
5.2.1. Área superficial específica e distribuição de poros 65
5.2.2. Massa Específica Aparente 69
5.2.3. Potencial Hidrogeniônico - pH 69
5.2.4. Teor de Umidade, Cinzas, Materiais Voláteis e Carbono Fixo 70
5.3. Caracterização da água 71
5.4. Ensaios de adsorção 72
5.4.1. Isoterma de Adsorção 72
6. CONCLUSÕES 88
7. RECOMENDAÇÕES 90
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 91
APÊNDICES 100

1. INTRODUÇÃO

Com o objetivo de aumentar a produtividade e a qualidade dos alimentos, o uso de agrotóxicos tem crescido consideravelmente. O Brasil se destaca como grande consumidor de agrotóxicos, assumindo em 2008, o posto de maior mercado consumidor de agrotóxico do mundo (IBGE, 2012).

Os agrotóxicos mais intensamente aplicados são os herbicidas, representando mais de 50% do total. Dentre os herbicidas mais consumidos no Brasil e no Espírito Santo destaca-se o 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) (IBGE, 2012). Conhecido comercialmente como 2,4-D, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético é um herbicida usado no controle de ervas daninhas de folhas largas em várias culturas e é preferencialmente usado devido sua boa seletividade e baixo custo. É altamente tóxico e pode provocar diversos efeitos à saúde humana, como cânceres (USEPA, 2009). Devido à sua baixa biodegradabilidade, pode ser encontrado em solos, águas superficiais e subterrâneas, sendo um risco potencial ao ambiente (HAMEED, SALMAN e AHMAD, 2009; SALMAN e HAMEED, 2010).

Considerando a contaminação das águas por agrotóxicos, principalmente quando as mesmas podem ser utilizadas como água de abastecimento público, torna-se necessário o uso de tecnologias que removam estes contaminantes de forma eficiente. Estudos mostram que o tratamento convencional da água, compreendidos pelas etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção, apresenta baixa eficácia na remoção de microcontaminantes (CARDOSO, 2009; DING, et al., 2012; GORZA, 2012).

Trabalho realizado por Leal (2013) na avaliação da remoção do herbicida 2,4-D por tratamento convencional em escala de bancada, a autora verificou que não houve remoção do 2,4-D. Cardoso (2009) avaliou a remoção de 2,4-D nas etapas de sedimentação, filtração e desinfecção no tratamento convencional da água, e concluiu que o tratamento convencional, associado ou não a pré-oxidação, também, não foi eficiente na remoção do 2,4-D. Guerra (2014) e Brega (2014) estudaram a remoção do 2,4-D por tratamento convencional em escala piloto, e constataram que

também não houve remoção do herbicida 2,4-D às concentrações abaixo do valor máximo estabelecido pela Portaria MS n° 2194/2011, de 30 $\mu g.L^{-1}$.

Várias técnicas de forma independente ou em conjunto têm sido utilizadas para remoção de compostos em água, incluindo degradação fotocatalítica, oxidação, membranas, ozônio e adsorção (GUPTA, *et al*., 2006; SALMAN, NJOKU e HAMEED, 2011).

A adsorção é um dos métodos mais aplicados, devido sua eficiência, capacidade e aplicabilidade em larga escala (SALMAN e HAMEED, 2010). A adsorção por carvão ativado é utilizada na remoção de compostos em meio aquoso, e sua eficiência está atribuída às suas propriedades físico-químicas do carvão ativado, como estrutura porosa, área superficial e estrutura química de sua superfície (AKSU e KABASAKAL, 2004; SHAARANI e HAMEED, 2010; SALMAN, NJOKU e HAMEED, 2011).

Na remoção de um composto por processo de adsorção, é importante avaliar o processo adsortivo, realizada por meio da isoterma de adsorção. A isoterma de adsorção é empregada para representar o estado de equilíbrio de um sistema de adsorção, além de fornecer informações úteis sobre o adsorvato, o adsorvente e o processo de adsorção (BANSAL e GOYAL, 2005).

A afinidade de um adsorvato por um adsorvente é quantificada usando a isoterma de adsorção, de forma a descrever a quantidade de adsorvato que pode ser adsorvido por um adsorvente em equilíbrio a uma temperatura constante (MWH, 2005). As informações obtidas podem ser usadas para comparar as performances de adsorção por diferentes adsorventes e ilustrar o comportamento da adsorção (DING, *et al*., 2012).

Logo, a proposta desse trabalho foi avaliar a adsorção do herbicida 2,4-D em água ultrapura e água bruta, de manancial superficial, por diferentes carvões ativados em pó (CAP) por meio de análises das isotermas de adsorção.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a adsorção do herbicida 2,4-D pelo carvão ativado em pó em água ultrapura e água bruta, de manancial superficial, por meio de análises de isotermas de adsorção.

2.2. Objetivos Específicos

- Confirmar grau de confiabilidade do método de detecção e quantificação do herbicida 2,4-D por cromatografia líquida de alta eficiência;
- Caracterizar o carvão ativado em pó (CAP) quanto à área superficial específica, distribuição e volume de poros, massa específica aparente, pH, umidade, teor de cinzas, teor de materiais voláteis e carbono fixo;
- Verificar efeito das características físico-químicas do CAP no processo de adsorção do 2,4-D;
- Avaliar a eficiência de adsorção dos carvões ativados em pó na remoção do 2,4-D em água ultrapura (AU) e em água bruta (AB) do Rio Santa Maria da Vitória por meio das isotermas de Freundlich e Langmuir.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Agrotóxicos

Os agrotóxicos, também conhecidos como defensivos agrícolas ou pesticidas, visam o controle de seres vivos considerados indesejáveis para outros organismos, de tal maneira que sua composição química tóxica atua na atividade biológica dos seres vivos alvos de controle (BRASIL, 1989).

A Lei Federal Brasileira nº 7.802 de 11 de julho de 1989 define agrotóxico como:

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

Considerando os organismos-alvo envolvidos os agrotóxicos são classificados em função dos diferentes modos de ação, sendo que os principais são: herbicidas (plantas), inseticidas (insetos), fungicidas (fungos), raticidas (ratos), microrganismos de solo (nematicidas), bactericidas (bactérias) e moluscocidas (moluscos) (IBAMA, 2010). Apesar do foco ser os organismos-alvo, essas substâncias são potencialmente danosas para todos os organismos expostos aos produtos.

A diversidade de agentes químicos somada ao uso intensivo de agrotóxico na agricultura tem resultado na presença de muitos agrotóxicos no meio ambiente. No estudo realizado pelo IBGE (2011) sobre saneamento no Brasil, constatou-se que diversos municípios brasileiros declararam existir poluição por agrotóxicos nos três tipos de água captada para o abastecimento urbano (superficial, poço raso e poço profundo), em destaque para a água superficial. Fato que pode ser resultado da intensa aplicação desses produtos nas lavouras, e sua proximidade dos pontos de

captação, associados às propriedades dos compostos químicos, podendo ser persistentes, móveis e tóxicos na água.

O destino do agrotóxico no ecossistema depende das características físicas e químicas dos agrotóxicos, características do solo, da tecnologia empregada na aplicação e condições ambientais. Os agrotóxicos utilizados na lavoura são comumente aplicados sobre as plantas ou no solo, e podem atingir os recursos hídricos contaminando-os.

A toxicidade de agrotóxicos e seus produtos de degradação fazem com que essas substâncias químicas exerçam um potencial risco ao meio ambiente (HAMEED, 2009). A classificação dos agrotóxicos quanto ao potencial de periculosidade ambiental é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação ambiental dos agrotóxicos e sua periculosidade.

Classificação ambiental	**Periculosidade**
I	Altamente perigoso
II	Muito perigoso
III	Perigoso
IV	Pouco perigoso

Fonte: IBGE, 2010.

A classificação geral de um produto, como a adoção de frases de advertência específicas, contribui para racionalizar o seu uso e orientar a sua utilização, de forma a evitar acidentes relativos ao uso bem como assegurar a manutenção da qualidade ambiental.

Além dos agravos ao meio ambiente os agrotóxicos também podem provocar diversos efeitos à saúde humana, tais como cânceres, problemas cardiovasculares e nos sistemas reprodutor e nervoso, além de problemas no sangue e rins (USEPA, 2009). Estudo realizado por SOUZA, *et. al.* (2011) constatou a correlação do uso do agrotóxico com doenças neurológicas, síndromes dolorosas, doenças orais, artrite reumatoide e sequelas tanto sensitivas quanto motoras. O mesmo autor acrescenta que muitos dos efeitos dos agrotóxicos permanecem no organismo por longo período mesmo após a suspensão da exposição ao produto, devido à existência de

metabólicos ativos e de sua alta lipossolubilidade que leva a depósito em tecido adiposo.

Do ponto de vista de seus efeitos à saúde humana, os agrotóxicos são classificados quanto ao grau de toxidez em função da Dose Letal (DL_{50}). A Dose Letal 50 (DL_{50}) é representada por miligramas do produto tóxico por quilo do peso corporal do organismo teste, necessários para matar 50% dos ratos ou outros animais expostos ao produto (OPAS, 1997). Vale acrescentar que na classificação toxicológica, é padronizada a classe do grau de toxidade de acordo com a rotulagem dos produtos através de cores, facilitando a visualização e identificação do produto e sua toxidez, apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos com base na dose letal 50 (DL_{50}).

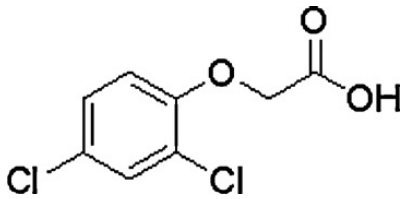
Classe	**Grau de toxidade**	**DL_{50} ($mg.kg^{-1}$)**	**Cor da faixa do rótulo**
I	Extremamente tóxico	≤ 5 $mg.kg^{-1}$	Vermelho
II	Altamente tóxico	Entre 5 e 50 $mg.kg^{-1}$	Amarelo
III	Medianamente tóxico	Entre 50 e 500 $mg.kg^{-1}$	Azul
IV	Pouco tóxico	> 500 $mg.kg^{-1}$	Verde

Fonte: OPAS, 1997.

3.1.1. Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético

Conhecido comercialmente como 2,4-D, o ácido 2,4-Diclorofenoxiacético é um herbicida pertencente ao grupo dos ácidos fenoxiacéticos e normalmente é empregado em pré e pós-emergência nas plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo. Sua forma estrutural é apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Fórmula estrutural plana do herbicida 2,4-D.



Fonte: Salman, Njoku e Hameed, 2011.

Amplamente usado no Brasil e no mundo, principalmente devido ao seu baixo custo e boa seletividade, o 2,4-D é comercializado na forma de ácido livre, alcaloide e sais de amina e formulações de éster (WHO, 2011). Sua característica pouco biodegradável o torna estável no meio ambiente, podendo ser detectado em águas superficiais e subterrâneas (CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006; HAMEED, SALMAN e AHMAD, 2009; SALMAN e HAMEED, 2010; XI, MALLAVARAPU, e NAIDU, 2010; KONER, PAL e ADAK, 2012).

De acordo com a Organização Mundial de Saúde - WHO (2011) geralmente a concentração de 2,4-D em águas é inferior a 0,5 µg. L^{-1}, embora concentrações elevadas, como 30 µg.L^{-1}, já tenham sido detectadas.

Em monitoramento realizado em dois rios, Vacacaí e Vacacaí-Mirim, localizados no estado do Rio Grande do Sul foi detectada a presença de 2,4-D nas amostras de água, com concentrações que variaram de 0,3 a 3,4 µg.L^{-1} (MARCHESAN, *et al*., 2010).

Em monitoramento realizado no Rio Iquiri, estado do Acre, para detecção do herbicida 2,4-D, utilizado na cultura de cana de açúcar, os autores verificaram a presença do 2,4-D nas amostras de água, em épocas chuvosa e de seca, nas concentrações 5,08 e 2,08 mg.L^{-1}, respectivamente (CHAIM, PLESE e CONSOLIN-FILHO, 2010).

O valor máximo permitido estabelecido pela Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde é 30 µg.L^{-1}, referente ao somatório de 2,4-D e 2,4,5-T, para água destinada ao consumo humano (BRASIL, 2011). Enquanto que a resolução CONAMA 357/2005 estabelece em 4,0 µg.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).

Segundo a ANVISA (2003) o 2,4-D possui classificação toxicológica I, ou seja, é extremamente tóxico. Para o meio ambiente, a classificação toxicológica do 2,4-D é

classe III, produto considerado perigoso. Na Tabela 3 encontram-se algumas propriedades do herbicida 2,4-D.

Tabela 3 - Propriedades do herbicida 2,4-D.

Propriedades	**2,4-D**
Nomenclatura (IUPAC)	Ácido 2,4-diclorofenóxiacético
Grupo químico	Fenoxiacético
Fórmula química	C6H6Cl2O3
Massa molar ($g.mol^{-1}$)	221,04
Largura molecular (Å)	2,074
Polaridade	Polar
Dissociação ácida (pKa)	2,73 - 2,87 (25ºC)
Ponto de fusão (ºC)	139 - 141
Ponto de ebulição (ºC)	345,6
Solubilidade em água ($mg.L^{-1}$)	596 (20ºC) - 900 (25ºC)
Tempo de meia-vida em água	29 dias
Classificação toxicológica	Classe I
Classificação ambiental	Classe III

Fonte: Souza (2014), com modificações.

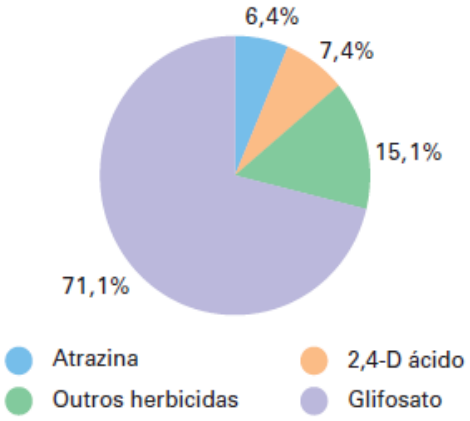
3.1.2. Uso de Agrotóxico no Brasil

O Brasil assumiu o posto, no ano de 2008, do o maior mercado consumidor de agrotóxicos no mundo. Além de representar 86% desses produtos vendidos na América Latina (IBGE, 2012).

Os agrotóxicos mais intensamente aplicados são os herbicidas, representando mais de 50% do total. Dentre os herbicidas mais consumidos no Brasil, destacam-se o glifosato, o 2,4-D e a atrazina (IBGE, 2012). No Estado do Espírito Santo os herbicidas glifosato e 2,4-D também são os mais utilizados (IBGE, 2010).

Na Figura 2 é apresentada a distribuição percentual dos ingredientes ativos de herbicidas comercializados no Brasil no ano de 2009, com evidência para o 2,4-D que assumiu um percentual de 7,4% entre os herbicidas.

Figura 2 - Distribuição percentual dos ingredientes ativos de herbicidas comercializados no Brasil no ano de 2009.



Fonte: IBGE, 2012.

O uso intensivo dos agrotóxicos está ligado aos agravos à saúde da população, tanto dos consumidores dos alimentos quanto dos trabalhadores que lidam diretamente com os produtos, à contaminação de alimentos e à degradação do meio ambiente (IBGE, 2012).

3.1.3. Legislações para o controle de agrotóxicos em águas de consumo humano

Normas internacionais e brasileiras estabelecem parâmetros de controle da qualidade da água para o consumo humano, para promoção da saúde pública e prevenção de riscos e agravos, sobretudo aqueles relacionados à transmissão hídrica.

A Organização Mundial da Saúde por meio da publicação da 4ª Edição da "*Guidelines for Drinking–Water Quality*" disponibiliza orientações para que haja acesso a uma água segura e sem risco à saúde humana, incluindo valores guias específicos para determinadas substâncias e microrganismos. Esses guias devem ser utilizados como base para a criação de padrões nacionais e regionais, sendo necessário levar em consideração os contextos locais, tais como as condições ambientais, sociais, econômicas e culturais (WHO, 2011).

As normas internacionais de controle de qualidade da água para consumo humano são regidas por diversos órgãos. Nos Estados Unidos, por exemplo, o órgão responsável é a *United States Environmental Protection* – USEPA, na Austrália é *Australian Water Association* - AWA e no Canadá é *Health Canada* – HC.

A Tabela 4 apresenta os valores máximos permitidos regulamentados pela Portaria MS nº 2914/2011 e diferentes normas internacionais sobre o agrotóxico 2,4-D.

Tabela 4 - Valores máximos permitidos dos agrotóxicos 2,4-D, 2,4,5-T e 2,4-DCP em diferentes normatizações.

	Valores máximos permitidos em $\mu g.L^{-1}$				
PARÂMETROS	**Portaria MS nº 2914 (2011)**	**WHO (2011)**	**USEPA EUA (2009)**	**HC Canadá (2010)**	**AWA Austrália (2011)**
2,4 D	30[(1)]	30	70	100	30

[(1)] Refere-se à somatória das concentrações de 2,4-D e 2,4,5-T;

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

Na Europa, os países da Comunidade Européia são mais restritivos, consideram que a concentração máxima admissível de um agrotóxico individual na água para consumo humano é de 0,1 $\mu g.L^{-1}$, com exceção das substâncias aldrin, dieldrin, heptacloro e heptacloro hepóxido (para os quais a concentração máxima é 0,030 $\mu g.L^{-1}$). Além disso, a soma de todos os agrotóxicos presentes na água não deve ser superior a 0,5 $\mu g.L^{-1}$ (EC, 1998).

3.2. Carvão Ativado

Carvão ativado consiste em um material carbônico, com estrutura porosa desenvolvida e elevada área superficial específica, que lhe atribuem capacidade de adsorção de moléculas presentes em fases líquidas e gasosas (FONSECA, 2013).

A adsorção em carvão ativado é uma das técnicas efetivas e mais utilizadas na remoção de compostos em água (AKSU e KABASAKAL, 2004; CHINGOMBE, SAHA

e WAKEMAN, 2006; HAMEED, SALMAN e AHMAD, 2009; SHAARANI e HAMEED, 2010; SALMAN, NJOKU e HAMEED, 2011).

No tratamento de água o carvão ativado pode ser utilizado na remoção de substâncias causadoras de cor, gosto, odor, mutagenicidade e toxidade, como agrotóxicos (AWWA, 1999).

Segundo Diaz-Flores, *et al*. (2006) a técnica de adsorção em carvão ativado é bastante eficiente, especialmente em água com pequenas concentrações de agrotóxicos.

A eficiência de adsorção em carvão ativado está atribuída às suas propriedades físico-químicas, como estrutura porosa, área superficial e estrutura química de sua superfície (AKSU e KABASAKAL, 2004; SHAARANI e HAMEED, 2010; SALMAN, NJOKU e HAMEED, 2011).

O carvão ativado possui uma ampla gama de tamanhos de poros, o que possibilita a acomodação de compostos sintéticos até grandes moléculas orgânicas, como a matéria orgânica (MWH, 2005). Segundo Bansal e Goyal (2005) o formato dos poros do carvão ativado torna a estrutura interna acessível aumentando a taxa de adsorção.

Sua estrutura interna formada por micro, meso e macroporos são responsáveis pela elevada área superficial, em que quanto maior o volume de microporos maior será sua área superficial (CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006).

O carvão ativado é um material carbonoso produzido a partir de diferentes matérias-primas. A distribuição do tamanho do poro no carvão ativado depende do tipo de matéria prima, do método e as condições as quais o carvão foi preparado (BANSAL e GOYAL, 2005).

O carvão ativado pode ser encontrado na forma em pó (CAP) ou granular (CAG), e seus principais usos, vantagens e desvantagens são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais usos, vantagens e desvantagens do CAP e CAG.

	CAG	CAP
Principais usos	• Controle de compostos orgânicos tóxicos presentes em águas subterrâneas; • Barreira para picos ocasionais de compostos tóxicos em águas superficiais e remoção de compostos que causam gosto e odor nas águas; • Controle dos precursores de subprodutos de desinfecção ou Carbono Orgânico Dissolvido (DOC).	• Controle sazonal de compostos causadores de gosto e odor e de agrotóxicos fortemente absorvíveis em baixas concentrações (menores que 10 $\mu g.L^{-1}$).
Vantagens	• Facilmente regenerado; • Baixa taxa de uso de carvão por volume de água tratada ao ser comparado ao CAP.	• Pode ser facilmente adicionado durante a coagulação para o controle sazonal de compostos orgânicos.
Desvantagens	• Necessidade de tubulação para distribuir o fluxo e substituir os carvões esgotados; • Compostos previamente adsorvidos podem dessorver e em alguns casos, são detectados no efluente em concentrações mais elevadas do que no afluente.	• Difícil de ser regenerado e de ser recuperado a partir de lodos provenientes do processo de coagulação; • Alta taxa de uso de carvão por volume de água tratada ao ser comparado ao CAG.

Fonte: MWH, 2005.

3.2.1. Caracterização do carvão ativado

As principais características do carvão ativado dependem do tipo de matéria-prima, a forma e as condições utilizadas durante a sua produção (BANSAL e GOYAL, 2005). A caracterização do carvão ativado é apresentada a seguir:

3.2.1.1. Área superficial específica e distribuição de poros

A área superficial especifica é uma propriedade dos sólidos e é definida como a área total por unidade de massa de adsorvente, normalmente expressa em $m^2.g^{-1}$. O cálculo da superfície especifica considera toda a superfície das partículas do adsorvente, inclusive dos poros (MURANAKA, 2010). Sendo assim, a área superficial específica está diretamente ligada à distribuição de poros. Dessa forma, um adsorvente que possui grande volume de microporos, geralmente, está relacionado a uma grande área superficial e a capacidade adsortiva de pequenas moléculas (MWH, 2005).

A distribuição do tamanho de poros é primordial no processo de avaliação da capacidade de adsorção do carvão ativado (MURANAKA, 2010). A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) classifica os poros em função do diâmetro, divididos em três grupos: macroporo, mesoporo e microporo, mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Classificação dos poros do carvão ativado em função do diâmetro.

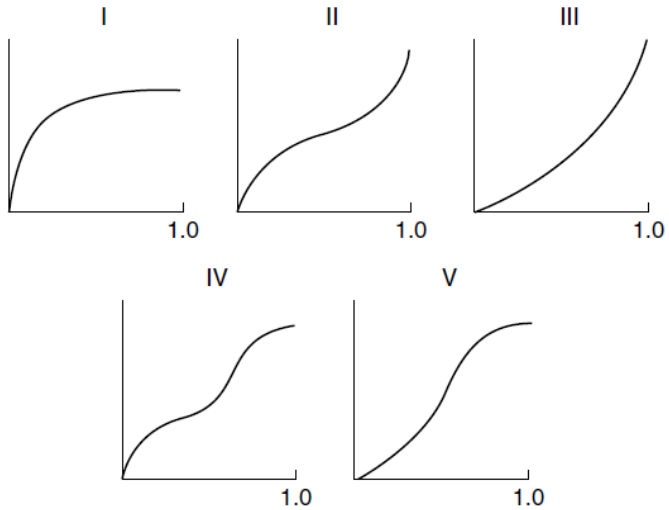
Poros	Diâmetro (Å)
Microporos	< 20
Mesoporo	20 - 500
Macroporos	> 500

Fonte: Bansal e Goyal, 2005.

Um dos métodos mais usado para obter informações sobre a porosidade do adsorvente é pelo modelo desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller, conhecido como modelo BET, importante na análise da adsorção física de gases e vapores de hidrocarbonetos porosos (BANSAL e GOYAL, 2005).

As isotermas de BET, de acordo com a classificação da IUPAC, podem ocorrer de cinco formas diferentes, conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Classificação das isotermas de BET.



Nos gráficos o eixo x é: pressão relativa – P/P0; eixo y: volume adsorvido por unidade de massa do carvão.
Fonte: BRANSAL e GOYAL, 2005.

A forma gráfica da isoterma é em função do tipo de poros do sólido, assim, a isoterma 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 característica de adsorventes com variada distribuição de tamanho de poros e por fim, a do tipo V, em que as moléculas do adsorvente têm maior interação entre elas do que com as moléculas do adsorvato.

3.2.1.2. Massa específica aparente

Segundo a NBR MB 3410 (ABNT, 1991) a massa específica aparente é dada pela divisão da massa do carvão ativado pelo volume ocupado por essa massa. No seu cálculo não é considerado o volume total dos poros do carvão ativado.

A massa específica aparente é mais utilizada em processo de adsorção com CAG, pois este valor ajuda no cálculo para determinar a massa do carvão a ser utilizada no preenchimento do volume fixo de um leito adsortivo (ROZÁRIO, 2012).

A AWWA (2005) recomenda que a massa específica aparente não seja inferior a 0,25 $g.cm^{-3}$. Di Bernardo e Dantas (2005) citam que a massa específica aparente dos carvões ativados varia de 0,35 a 0,75 $g.cm^{-3}$.

3.2.1.3. Potencial Hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico (pH) é utilizado para avaliar o grau de acidez ou basicidade de uma solução. Trata-se de uma avaliação indireta da superfície do CA, capaz de informar a respeito da natureza (ácida, básica ou neutra) e dos agrupamentos químicos ligados à superfície do carvão, podendo estes, interferir no processo de adsorção devido às interações eletrostáticas (PIZA, 2008).

3.2.1.4. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica, TG, é uma análise térmica em que a massa da amostra é monitorada continuamente em função da temperatura ou do tempo. O gráfico gerado nesta análise, o termograma, apresenta indicações de comportamento da amostra, como platôs horizontais e inclinações, em que platôs horizontais indicam

não ocorrência de mudanças na massa para aquela determinada faixa de temperatura, enquanto inclinações indicam uma variação dessa massa (SCHETTINO JR, 2004; SCHETTINO JR, *et al*., 2007).

Esta técnica permite determinar teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo em amostras de carvão ativado. Estudos mostram que resultados obtidos nas determinações dessas análises por TG são satisfatórios, como demonstrados no trabalho realizado por Karatepe e Kuçukbayrak (1993), em que os autores obtiveram resultados pelo método termogravimétrico semelhantes aos métodos das normatizações da *American Society of Testing and Materials* (ASTM), para as análises de teor de umidade, teor de cinzas, teor de materiais voláteis e carbono fixo para 24 amostras realizadas.

3.2.1.5. Teor de umidade

O teor de umidade do carvão ativado é utilizado para definir e expressar suas propriedades em relação ao peso líquido do carbono (ASTM D 2867/04). O total de água presente em amostras de carvão ativado é resultante da combinação entre umidade superficial e a inerente ao produto.

Este parâmetro 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 exceda 8%.

3.2.1.6. Teor de Cinzas

As cinzas são impurezas contidas na massa do carvão, proveniente da combinação entre materiais orgânicos e inorgânicos (PIZA, 2008). Segundo a AWWA (2005) a matéria prima utilizada e o processo de fabricação do carvão ativado influenciam diretamente no teor de cinzas. Este parâmetro indica o teor de pureza, a qualidade do carvão, e para carvões ativados comerciais o teor não deve ser superior a 15% (JAGUARIBE et al., 2005).

3.2.1.7. Teor de materiais voláteis

Os materiais voláteis do carvão ativado são resultantes das combinações de carbono com outros átomos que possibilitem a formação de gases. Parâmetro que pode afetar, diretamente, na área superficial especifica e a distribuição de porosidade do carvão ativado (ROZÁRIO, 2012; LOUREIRO, 2012).

3.2.1.8. Carbono Fixo

O teor de carbono fixo refere-se à porcentagem de carbono que permanece na amostra quando se efetua o seu aquecimento, tendo preferencia aos carbonos que possuem elevados teores de carbono fixo, sendo que esta característica é um indicador de qualidade do carvão.

3.3. Adsorção

Adsorção é o termo usado para descrever o acúmulo de moléculas de um componente presente em uma fase fluida sobre a superfície de um sólido. A molécula que acumula sobre a interface é chamada de adsorvato e o sólido, onde ocorre à adsorção, é chamado de adsorvente (AWWA, 1999).

A adsorção de moléculas pode ser representada pela interação:

$$A + B \longrightarrow AB$$

Em que:
A = Adsorvato (substância adsorvida)
B = Adsorvente
A.B = Composto adsorvido

O adsorvato é concentrado na superfície do sólido adsorvente por meio de adsorção química (quimissorção) ou por adsorção física. Na adsorção química, o adsorvato reage com a superfície do adsorvente, e possibilita a formação de uma ligação covalente ou eletrostática entre os átomos, de curto comprimento e altamente energética. As ligações do adsorvato com a superfície do adsorvente, geralmente,

não podem acumular mais de uma molécula por camada, devido à especificidade da ligação (MWH, 2005).

A adsorção física é um processo reversível e a atração entre o adsorvente e adsorvato não inclui as ligações do tipo covalentes ou eletrostáticas, os adsorventes são mantidos na superfície do adsorvente por meio de interações como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals. Em alguns casos, não é evidente a diferença entre adsorção física e a química; sendo que a adsorção física é menos específica para compostos a serem adsorvidos em sítios superficiais, apresentam forças de ligação menos intensas, menores energias e opera a longas distâncias. Vale salientar que esse tipo de adsorção é mais comum em processos de tratamento de água na adsorção de substâncias orgânicas (MWH, 2005).

Se a interação for reversível, comum em vários compostos adsorvidos em carvão ativado, as moléculas se acumulam na superfície do adsorvato até que alcancem o equilíbrio, apresentando igualdade nas velocidades da reação nos sentidos de reação direta (adsorção) e reação inversa (dessorção) (BANSAL e GOYAL, 2005; DI BERNADO e DANTAS, 2005).

3.3.1. Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção é empregada para representar o estado de equilíbrio de um sistema de adsorção, além de fornecer informações úteis sobre o adsorvato, o adsorvente e o processo de adsorção (BANSAL e GOYAL, 2005).

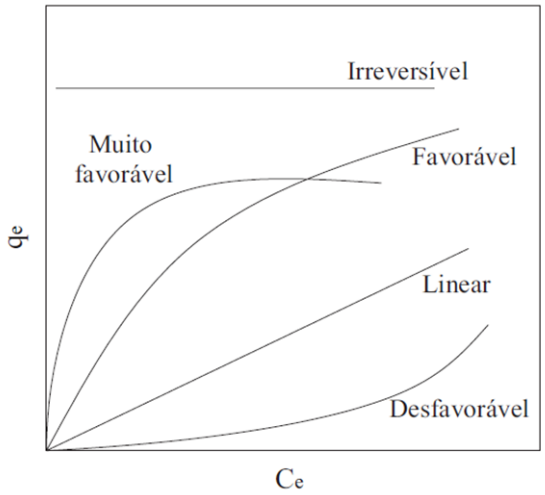
A afinidade de um adsorvato por um adsorvente é quantificada usando a isoterma de adsorção, de forma a descrever a quantidade de adsorvato que pode ser adsorvido por um adsorvente em equilíbrio a uma temperatura constante (MWH, 2005). As informações obtidas podem ser usadas para comparar as performances de adsorção por diferentes adsorventes e ilustrar o comportamento da adsorção (DING, *et al*., 2012).

Para Di Bernardo e Dantas (2005) a isoterma é o melhor indicador da potencialidade do uso de um certo tipo de carvão ativado para remoção de um composto específico

em água. Além de indicar a eficiência do carvão, a isoterma permite, ainda, estimar a viabilidade econômica de aplicação do CA em uma solução específica (NG, *et al*., 2002).

O processo de adsorção é analisado por uso de cálculos envolvendo a criação de gráficos das isotermas de equilíbrio. Esses gráficos são obtidos por meio de experimentos, sob temperatura constante. Sendo assim, a isoterma de adsorção é representada pela relação da quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (qe) e a concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (Ce) (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993). Na Figura 4 são apresentadas as formas de isoterma de adsorção.

Figura 4 - Formas de isoterma de adsorção.



No gráfico o eixo x é: Ce = concentração de equilíbrio do adsorvato (mg adsorvato/ L solução); eixo y: qe = concentração de equilíbrio da fase adsorvente (mg adsorvato/g adsorvente).

Fonte: MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993.

Isoterma de adsorção é a representação gráfica da relação da quantidade adsorvida com a massa inicial de adsorvente, a partir da concentração restante na fase fluida após o equilíbrio de adsorção.

Na remoção de um composto por processo de adsorção, é importante descrever os dados de equilíbrio. Os dados de equilíbrio são obtidos por meio de modelos matemáticos, com informações da quantidade do adsorvato adsorvido no equilíbrio em função da concentração final do adsorvato no equilíbrio (SCHNEIDER, 2008).

Após o equilíbrio da solução, a concentração final do adsorvado pode ser determinada por meio da Equação 1, apresentada a seguir:

$$qe = \frac{V}{M}(Co - Ce) \quad (1)$$

Em que:
qe = Concentração de equilíbrio da fase adsorvente (mg adsorvato/g adsorvente);
C_0 = Concentração inicial do adsorvato em solução (mg adsorvato/L solução);
Ce = Concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg adsorvato/ L solução);
V = Volume da solução (L);
M = Massa do adsorvente (g).

Existem muitos modelos matemáticos que são usados para descrever a capacidade de adsorção dos adsorventes, sendo que os modelos mais comuns são o de Langmuir e Freundlich (MULLER, 2008).

3.3.1.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de adsorção de Langmuir foi proposta por Langmuir em 1918, e foi a primeira isoterma a demonstrar a formação de uma monocamada sobre o adsorvente (BANSAL e GOYAL, 2005; SCHNEIDER, 2008). Este modelo é baseado nas seguintes hipóteses:

- Todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente;
- Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
- A energia de adsorção de cada sítio é igual;
- Quando moléculas ocupam sítios vizinhos a outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas.

Assim, o modelo de Langmuir assume que a superfície do adsorvente é perfeitamente plana e homogênea e que as interações laterais entre as entidades adsorvidas são desprezíveis (BANSAL e GOYAL, 2005).

Este modelo é útil quanto existe uma forte interação entre a superfície e o adsorvato, de modo que se forme uma única camada adsorvida (NG, *et al*., 2002).

A equação do modelo de Langmuir é apresentada pela Equação 2.

$$q_e = \frac{q_{máx}.b.C_e}{1+b.C_e} \tag{2}$$

Em que:

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

$q_{máx}$ = Concentração máxima de adsorvato quando a superfície dos sítios estão saturadas (mg adsorvato/g adsorvente);

b = Constante de Langmuir (L/mg);

C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg/L).

O rearranjo da Equação 2 é mostrado pela Equação 3, na forma linear.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{máx}.b.C_e} + \frac{1}{q_{máx}} \tag{3}$$

A isoterma de Langmuir também apresenta outra constante, denominada de fator de separação R_L, esse fator pode ser calculado pela Equação 4.

$$R_L = 1/(1 + bC_o) \tag{4}$$

Em que Co é a concentração inicial do adsorvato (mg/L) e b é a constante de Langmuir (L/mg). O fator R_L é um indicador adimensional do processo de adsorção. O valor de R_L indica se o tipo de isoterma é desfavorável (R_L>1), linear (R_L = 1), favorável (0< R_L<1) ou irreversível (R_L=0). O valore de R_L entre 0 e 1 indica adsorção favorável (SALMAN e HAMEED, 2010; KONER, PAL e ADAK, 2012; FONSECA, 2013).

3.3.1.2. Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich é muito usada para descrever dados de ensaios de adsorção (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). É um modelo aplicável a superfícies altamente heterogêneas e que apresenta bem os dados experimentais de equilíbrio de adsorção em soluções de concentrações altas (RAMALHO, 1993). Ng, *et al*. (2002) afirmam, também, que este modelo é aplicado para dados de soluções em altas concentrações, porém pode haver pequeno ajuste ao modelo para dados de soluções com baixas concentrações.

O modelo assume que a adsorção ocorre em multicamadas, podendo ocorrer adsorção de mais de uma molécula do adsorvato em um sítio, sendo que esses sítios possuem diferentes energias de adsorção (FONSECA, 2013).

A equação do modelo de Freundlich é apresentada pela Equação 5:

$$q_e = K.C_e^{1/n} \tag{5}$$

A representação linear da Equação 5 é dada pela Equação 6:

$$\log q_e = \frac{1}{n}\log C_e + \log K \tag{6}$$

Em que:
K = Parâmetro da capacidade de adsorção de Freundlich ((mg/g).(L/mg)$^{1/n}$);
1/n = Parâmetro da intensidade de adsorção;
q_e = Concentração de equilíbrio da fase adsorvente (mg adsorvato/g adsorvente);
C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg/L).

A constante K está relacionada principalmente com a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e a constante n é função da força de ligação entre os agentes da adsorção, ou seja, entre o adsorvente e o adsorvato (BRASIL e BRANSÃO, 2005).

O expoente n fornece informação se a isoterma de adsorção é favorável ou não, em que valores de n entre 1 e 10 indica que a isoterma apresenta condições favoráveis de adsorção (TONG, KASSIM e AZRAA, 2011; FONSECA, 2013).

3.3.2. Fatores que afetam a adsorção

Os principais fatores que afetam a adsorção do adsorvato no meio líquido são as características do adsorvente, características do adsorvato e as condições experimentais do processo.

A característica do adsorvente está relacionada com os grupos químicos presentes em sua superfície e a sua estrutura física, como o tamanho e formato dos poros e a área superficial. O tipo de adsorvente e seu modo de preparação e ativação (química ou física) condicionam os tipos de grupos funcionais presentes em sua superfície, afetando na capacidade de adsorção do adsorvente sobre o adsorvato (SCHNEIDER, 2008).

A área superficial e o tamanho dos poros são fatores importantes que determinam o número de sítios de adsorção e a acessibilidade dos sítios para adsorvatos, pois um adsorvente que possui grande volume de microporos, geralmente, está relacionado a uma grande área superficial e a capacidade adsortiva de pequenas moléculas, enquanto que o grande volume de mesoporos e macroporos é usualmente correlacionado com a capacidade de adsorção para grandes moléculas (BRASIL e BRANSÃO, 2005; MWH, 2005).

A elevada proporção de microporos é desejável para a adsorção de moléculas orgânicas de baixo tamanho molecular, como exemplo, a molécula de 2,4-D, que possui tamanho 2,074 Å o que possibilita o seu acesso ao interior dos microporos (diâmetros inferiores a 20 Å) do carvão ativado (CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006).

Quanto à forma dos poros, Masschelein (1992) descreve que esta é uma característica relevante no processo de adsorção, uma vez que dependendo do formato dos poros, seja forma cônica ou cilíndrica, estes poderão ser eficientes na

adsorção simultânea de partículas grandes e pequenas, ou ineficientes, devido à obstrução do poro causada por uma molécula.

Propriedades do adsorvato como o peso molecular, tamanho e geometria da molécula, polaridade e solubilidade estão relacionadas com a adsorção (BANSAL e GOYAL, 2005).

Analisando algumas propriedades do 2,4-D, tais como, a alta solubilidade em água (900 $mg.L^{-1}$ a 25ºC) 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). A mesma autora observou, em seu estudo, que o 2,4,5-T foi adsorvido preferencialmente no lugar do 2,4-D, em adsorventes hidrofóbicos, como o carvão ativado. Entretanto os dois compostos possuem propriedades diferentes, apesar de serem da mesma família dos ácidos fenoxiacéticos, o 2,4,5-T é pouco solúvel em água (278 $mg.L^{-1}$) quando comparado com o 2,4-D (900 $mg.L^{-1}$) e possui log K_{ow} igual a 4,00, o que lhe confere característica hidrofóbica, possuindo maior afinidade com o carvão ativado (para o 2,4-D o valor de log K_{ow} é 0,83).

Vale salientar que a concentração inicial de adsorvato e adsorvente também são um interferente no processo de adsorção. Estudo realizado por Hameed, Salman e Ahmad (2009), foi avaliado o pH e a concentração inicial da solução na adsorção do 2,4-D por carvão ativado. Os autores perceberam que o equilíbrio de adsorção (q_e) da solução decresceu de 100 para 30 $mg.g^{-1}$ com a variação do pH de 2 a 11. Na avaliação da variação da concentração inicial de 2,4-D, com dosagens 50 a 400 $mg.L^{1-}$, verificou-se declínio da porcentagem de remoção do 2,4-D de 91,83 para 54,14%, em que a porcentagem de remoção decresceu com a adição de dosagens do herbicida, indicando que a concentração inicial exerce um importante papel no processo de adsorção do 2,4-D.

No estudo realizado por Guerra (2014) na remoção, em escala piloto, do agrotóxico 2,4-D e 2,4-DCP em amostras de águas tratadas por adsorção em CAP associado ao tratamento convencional, a autora verificou que a remoção do 2,4-D foi eficiente a partir do incremento de massa de CAP, mantendo a mesma concentração de 2,4-D

(100 µg.L^{-1}). Para a dosagem de 42 mg.L^{-1} de CAP a remoção do herbicida foi superior valor máximo permitido (VMP) pela Portaria MS n° 2194/2011 , de 30 µg.L^{-1}. Já para a dosagem de 100 mg.L^{-1} de CAP, a adsorção do 2,4-D foi satisfatória, obtendo uma remoção abaixo de VMP pela portaria.

3.3.3. Interferência da matéria orgânica na adsorção

Outro fator que influencia no processo de adsorção é a qualidade da água. A matéria orgânica natural (MON) está presente em águas subterrâneas e superficiais, e causa efeitos adversos no tratamento da água. A MON é uma das causas de cor, sabor e odor da água, reage com desinfectantes como o cloro e ozônio e forma subprodutos de desinfecção indesejáveis, como trihalometanos, que são potenciais agentes cancerígenos e mutagênicos (DING, 2010).

A presença de compostos na água, como a matéria orgânica natural (MON), influência na capacidade de adsorção do carvão ativado, apresentando uma redução da adsorção pela presença desses compostos (LI, *et al*., 2003; DUDAMEL, *et al*. , 2004; KONER, PAL e ADAK, 2012).

Em sistemas de adsorção simultânea, a matéria orgânica não só compete com os micropoluentes pelos sítios de adsorção, mas também pode bloquear a sua passagem para os microporos, onde os micropoluentes são preferencialmente adsorvidos (EBIE, *et al.,* 2001).

Trabalho realizado por Humbert, *et al*. (2008) na avaliação de processos de adsorção simultâneos, os autores avaliaram a remoção dos agrotóxicos atrazina e isoproturon por carvão ativado em pó, conduzidos em água bruta e água ultrapura. Os autores verificaram que as taxas de remoção da atrazina e isoproturon foram menores em água bruta em relação à água ultrapura, em água ultrapura as taxas foram 82% e 90%, enquanto que em água bruta as taxas foram de 68% e 83%, respectivamente.

A redução da adsorção na presença de MON se deve pelo bloqueio dos poros ou pela competição direta com o adsorvato pelos sítios do adsorvente (Li, *et al*., 2003; MWH, 2005; MARTINS *et al*., 2009).

Ding (2010) destaca que a competição da MON e compostos alvo é determinada pelas características da MON, propriedades físicas e químicas do carvão ativado em pó e a concentração inicial do composto alvo em relação à MON.

Dentre as características da MON, a massa molecular é uma propriedade que afeta a adsorção, MON com diferentes massas moleculares têm mostrado efeitos diferentes sobre a adsorção de compostos alvo. A diferença da massa molecular da MON e os micropoluentes e a estrutura porosa do carvão ativado, são características que se relacionam no processo de adsorção, uma vez que alguns microporos que podem ser acessados por micropoluentes não são capazes de admitir a MON em sistemas de adsorção simultâneos (EBIE, *et al*., 2001).

A matéria orgânica com baixa massa molecular compete mais eficazmente com micropoluente de molécula pequena nos poros que são mais acessíveis a ambos. Moléculas maiores de matéria orgânica são adsorvidas em maiores poros e não concorrem com os mesmos poros do micropoluente. Sendo assim, grandes moléculas de matéria orgânica tendem a bloquear quando não há área disponível em grandes poros (Li, *et al*.; 2003; DING, 2010).

Estudo realizado por Li, *et al*. (2003) mostraram que carvão ativado com maior volume de mesoporos teve a capacidade aumentada para a adsorção de matéria orgânica natural de maior peso molecular. Dessa forma, os dois mecanismos de ação da MON, a competição direta pelo sitio e o bloqueio do poro, são impostos por frações de diferentes tamanhos moleculares da matéria orgânica.

Pelekani e Snoeyink (1999) avaliaram a relação do tamanho dos poros no mecanismo de competição entre a matéria orgânica natural e atrazina em água subterrânea usando carvão ativado (CA). Os autores observaram uma redução na adsorção da atrazina na presença da MON e concluíram que quando os poros do CA são grandes o suficiente para admitir o micropoluente, mas são pequenos para

admitir a MON, o mecanismo dominante é o bloqueio do poro. Por outro lado, quando os poros possuem tamanho suficiente para admitir o micropoluente e a MON, ocorre o mecanismo de competição. Sendo assim, a ampliação da distribuição do tamanho dos poros pode reduzir o nível de bloqueio dos poros pela MON, bem como reduzir o impacto na adsorção.

Ebie, *et al*. (2001) estudaram a adsorção de micropoluentes na presença de MON e avaliaram os impactos da distribuição de tamanhos dos poros do carvão ativado (CA) sobre os efeitos da competição com a MON. Foram utilizados quatro produtos químicos agrícolas e três carvões ativados com diferentes distribuições de poros, os resultados mostraram que a capacidade de adsorção dos compostos químicos foi claramente reduzida na presença de MON, e que essa redução foi mais evidente em carvão ativado com maior parcela de pequenos poros. A correlação das análises do efeito da competição da MON com a distribuição do tamanho dos poros no CA sugeriu que a seleção do CA apresenta uma ampla gama de distribuição de tamanhos de poros, especialmente com uma maior porcentagem de volume de poros acima de 30 Å, podendo atenuar o bloqueio dos poros e, consequentemente, elevar a remoção dos micropoluentes coexistente com MON em água.

Estudo realizado por Brega (2014) na remoção de 2,4-D por carvão ativado granular (CAG) em escala piloto associado ao tratamento convencional, à autora verificou que a MON afeta negativamente no equilíbrio e na cinética de adsorção do 2,4-D em leito de CAG, podendo ocorrer à saturação do CAG. De forma que, a frequência de regeneração do meio filtrante dependerá da carga orgânica sobre os filtros e do tipo de adsorvato a ser removido.

3.4. Uso da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e Extração em Fase Sólida (EFS) em análise de agrotóxico

A Cromatografia é uma técnica de separação de compostos que é realizada pela distribuição de seus componentes em duas fases: uma fixa e de grande área superficial, denominada de fase estacionária, e outra um fluido que se move através da fase estacionária, chamada de fase móvel (LANÇAS, 2009).

O processo se dá pelo transporte da amostra pela fase móvel e sua passagem é forçada através de uma coluna (fase estacionária), em que os componentes da amostra se movem em velocidades diferentes devido às forças de interação entre as fases e, consequentemente, em função dessa mobilidade ocorrerá a separação dos componentes em zonas discretas para sua posterior análise (BICUDO, 2007).

As técnicas de separação vêm se destacando na química analítica pela capacidade de permitirem análises qualitativas e quantitativas em amostras ambientais, farmacêuticas, biológicas e em alimentos, tais como: eletroforese capilar (EC), cromatografia gasosa (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (RIBANI, *et al*., 2004).

A CLAE, também conhecida pela sigla inglesa HPLC (*High Performance Liquid Chromatography),* apresenta alta capacidade de realizar análises de variados compostos com resolução, eficiência e seletividade, podendo fornecer resultados em escala de tempo de poucos minutos (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2009).

No emprego da análise cromatográfica é essencial o preparo da amostra, assim torna-se necessário a introdução de uma etapa de pré-tratamento antes da amostra ser injetada no cromatógrafo, visando à eliminação de impurezas ou interferentes (*clean up*) e o ajuste da concentração do analito (LANÇAS, 2004). Neste contexto, a técnica de extração tem sido amplamente empregada no pré-tratamento de amostras, como por exemplo, a extração em fase sólida em amostras de água com agrotóxicos.

A extração em fase sólida (EFS) é uma técnica de separação líquido-sólido baseada nos mecanismos de separação cromatográfica líquida de baixa pressão, em que é empregada uma pequena coluna aberta, usualmente denominada cartucho de extração, a qual contém uma fase sólida por onde passa a solução contendo o analito de interesse, de forma que o analito retido no cartucho é eluído com solvente de forma a coletar o analito em concentração já apropriada para análise (LANÇAS, 2004).

3.4.1. Validação de método cromatográfico

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

A geração de informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra se dá pela validação do método analítico. Os dados analíticos não confiáveis podem conduzir decisões desastrosas e prejuízos financeiros irreparáveis (RIBANI, *et al*., 2004). A validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e transferência (RIBANI, *et al*., 2004).

Para que o método seja validado existem órgãos reguladores que estabelecem diretrizes a serem adotadas no processo de validação, utilizados como guias. No Brasil, existem duas agências credenciadoras para verificar a competência de laboratórios de ensaios, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), pela Resolução nº 899/2003 (BRASIL, 2003), e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), pelo DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2010).

4. METODOLOGIA

Nesta pesquisa foram utilizadas duas águas de estudo: água ultrapura (AU) e água bruta (AB). A água ultrapura foi produzida com o sistema Mili-Q (Millipore) no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABSAN) e a água bruta (água superficial do Rio Santa Maria da Vitória), coletada na chagada à Estação de Tratamento de Água (ETA) da Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN).

As análises desta pesquisa foram realizadas em dois laboratórios da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), sendo eles: Laboratório de Saneamento (LABSAN) e Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC). As análises de carbono orgânico total (COT) da água bruta foram realizadas no Laboratório de Recursos Hídricos da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

Nos ensaios de adsorção foram utilizados três carvões ativados em pó (CAP), sendo dois comerciais (CAP-01 e CAP-02) produzidos por dois fabricantes brasileiros e um não comercial (CAP-03), produzido pelo Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) do Departamento de Física da UFES.

4.1. Manancial de estudo

A água bruta utilizada, de manancial superficial, foi coletada na Estação de Tratamento de Água (ETA) da Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN), situada em Carapina, município da Serra no estado do Espírito Santo. A ETA escolhida realiza o tratamento da água proveniente do Rio Santa Maria da Vitoria, que é o principal rio responsável pelo abastecimento da região norte de Vitória, município da Serra e distrito de Praia Grande, município de Fundão, manancial de grande importância para o Estado. Ademais, amostras de água deste manancial já foram utilizadas em estudos anteriores (CARDOSO, 2009; GORZA, 2012; LOUREIRO, 2012; ROZÁRIO, 2012; LEAL, 2013; BREGA, 2014; GUERRA, 2014; SOUZA, 2014).

4.2. Etapas da pesquisa

O trabalho foi dividido nas seguintes etapas:

Etapa 1: Verificar grau de confiabilidade do método de detecção e quantificação do agrotóxico 2,4-D por meio da CLAE/DAD e EFS;

Etapa 2: Caracterização dos carvões ativados em pó (CAP-01, CAP-02 e CAP-03) quanto à área superficial específica, distribuição e volume de poros, massa específica aparente, pH, umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo;

Etapa 3: Coleta, armazenamento e caracterização físico-química da água bruta segundo os parâmetros pH, temperatura, turbidez, temperatura, cor real e cor aparente, absorbância UV 254 nm, carbono orgânico total e 2,4-D;

Etapa 4: Realização dos ensaios de adsorção com amostras de água ultrapura (AU) e água bruta (AB) fortificadas com 2,4-D utilizando os carvões CAP-01, CAP-02 e CAP-03;

Etapa 5: Realização da extração em fase sólida para a concentração das amostras após os ensaios de adsorção;

Etapa 6: Quantificação residual do 2,4-D em AU e AB, após ensaios de adsorção, por CLAE;

Etapa 7: Tratamento dos dados e determinação das isotermas de adsorção utilizando os modelos de Freundlich e Langmuir para a AU e AB.

4.3. Detecção e quantificação do agrotóxico 2,4-D

Neste estudo, a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi utilizada para detectar e quantificar o agrotóxico 2,4-D nas amostras de água ultrapura e água bruta. O método utilizado para a quantificação dos analitos foi desenvolvido e validado por Souza (2014) e Leal (2013) e encontrava-se em uso durante o desenvolvimento deste estudo.

4.4. Condições cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Cromatografia do Laboratório de Saneamento Ambiental (LABCROM - LABSAN) da UFES, em cromatógrafo líquido da marca Shimadzu CBM-20A, com desgaseificador DGU-20AS, bombas LC-20AT, injetor automático SIL-20AHT, forno CTO-20ª e detector de arranjo de diodos (DAD) SPD-M20A (Figura 5).

Figura 5 - Cromatógrafo líquido utilizado nas análises

Fonte: elaborado pela autora.

A análise do agrotóxico em estudo foi realizada por cromatografia em fase reversa utilizando coluna C-18 (Waters XTerra® C18, 3,5 µm, 4,6 x 150mm). As fases móveis foram ACN e 10 mM formiato de amônio (NH_4COOH), pH 2 (± 0,10), em condições isocráticas, usando uma mistura de 47:53 v/v (ACN/10 mM NH_4COOH) com fluxo de 1,2 $mL.min^{-1}$, volume de injeção de 50 µL, temperatura de 30 ºC e detecção à 200 nm. Para a acidificação da fase aquosa foi utilizado ácido fosfórico (H_3PO_4). O tempo de análise do método foi de 6 minutos.

4.5. Método cromatográfico para detecção e quantificação do 2,4-D

O método cromatográfico foi desenvolvido e validado por Leal (2013) e Souza (2014). Na presente pesquisa o método foi parcialmente validado, considerando a ampliação da faixa de trabalho para 20 a 300$\mu g.L^{-1}$. A validação seguiu critérios

estabelecidos pelo DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2010) e Resolução nº 899/2003 (BRASIL, 2003) e foram adotados alguns parâmetros: linearidade, sensibilidade, precisão, limite de quantificação (LQ), limite de detecção (LD) e recuperação.

4.5.1. Preparo do padrão

No preparo da solução, foi utilizado o padrão analítico do agrotóxico da marca Sigma – Aldrich, com 99 % de pureza. A solução estoque foi preparada em acetonitrila (JT Backer grau HPLC), previamente filtrada em membrana filtrante de porosidade igual a 0,22 µm para solventes orgânicos, na concentração 0,1 $g.L^{-1}$. A solução estoque foi mantida em frascos âmbar em temperatura de 4ºC.

A partir da solução estoque, foram preparadas as soluções de trabalho em diferentes concentrações. As soluções de trabalho foram preparadas em água ultrapura, produzida pelo sistema Milli-Q (Millipore), previamente filtrada em membrana de porosidade igual a 0,45 µm.

4.5.2. Linearidade

A linearidade do método foi determinada por meio da construção de curvas de calibração analítica em água ultrapura nas concentrações de 20, 30, 50, 76, 100, 126, 150 e 300 $\mu g.L^{-1}$ para o composto 2,4-D.

A linearidade foi determinada pela análise da regressão linear entre a área do sinal e a concentração dos analitos. A partir do gráfico gerado foram calculados os seguintes parâmetros: coeficiente de correlação (r), coeficiente de determinação (R^2), intersecção com o eixo das ordenadas e coeficiente angular (α).

4.5.3. 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).

4.5.4. Precisão

A precisão do método foi avaliada por meio da análise da solução padrão preparada em triplicata com o analito em três concentrações: 20, 150 e 300 µg.L^{-1}. A partir dos resultados, calculou-se o coeficiente de variação (CV), conforme Equação 7.

$$\text{CV (\%)} = \frac{\text{desvio padrão}}{\text{concentração média determinada}} \text{ x } 100 \qquad (7)$$

4.5.5. Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD), menor quantidade do analito presente na amostra que pode ser detectada, foi determinado pela Equação 8 (BRASIL, 2003).

$$\text{LD} = \frac{\text{DPa x 3}}{\text{IC}} \qquad (8)$$

Em que:
DPa = desvio padrão do intercepto com o eixo do Y de, no mínimo, três curvas de calibração construídas contendo concentrações do analito próximas ao suposto limite de quantificação;
IC = inclinação da curva de calibração.

O limite de quantificação (LQ) foi considerado a menor quantidade do analito em uma amostra determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (BRASIL, 2003).

4.5.6. Recuperação

Para avaliação da recuperação, as amostras de água ultrapura e água bruta foram fortificadas com 2,4-D em três concentrações diferentes: 1,0; 3,0 e 5,0 µg.L^{-1}. Também foi realizada a avaliação do branco (matriz sem adição de agrotóxico) nos dois tipos de amostras de água utilizadas, com o objetivo de verificar a presença de possíveis interferentes na matriz. O procedimento foi realizado em triplicata e

submetido à EFS, seguido de análise em CLAE. A recuperação foi determinada pela Equação 9.

$$\text{Recuperação } (\%) = \frac{C1 - C2}{C3} \quad (9)$$

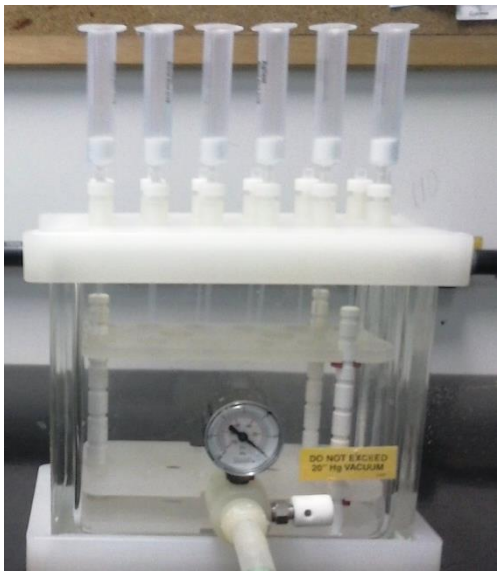
Em que:
C1 = concentração determinada na amostra fortificada;
C2 = concentração determinada na amostra não fortificada;
C3 = concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

4.6. Extração em fase sólida (EFS)

Antes da análise cromatográfica, foi necessário realizar a extração em fase sólida (EFS) nas amostras aquosas com concentração do herbicida abaixo do limite de quantificação do método, possibilitando a quantificação de baixas concentrações do analito estudado.

O procedimento de EFS das amostras foi realizado segundo metodologia proposta por Souza (2014). Foram utilizados cartuchos C-18 (marca Agilent, 500 mg, 6 mL) em sistema de extração a vácuo (Supelco ™DL Visipred) apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Equipamento Manifold usado na técnica de extração em fase sólida (EFS).



Fonte: elaborado pela autora.

As etapas do procedimento de EFS são descritas a seguir:

Preparo das amostras: amostras foram filtradas em membrana de porosidade 0,45 µm e um volume de 50 mL foi acidificado com aproximadamente 80 µL de ácido fosfórico (H_3PO_4) até atingir pH próximo a 2,0;

Condicionamento dos cartuchos: foram utilizados cartuchos C-18 (marca Agilent, 500 mg, 6 mL). Os cartuchos foram ativados pela passagem de 10 mL de acetonitrila previamente filtrada em membrana de porosidade 0,22 µm. Em seguida, o equilíbrio dos cartuchos foi feito pela passagem de 10 mL de água ultrapura filtrada em membrana de porosidade 0,45 µm;

Adição da amostra: forçou-se a passagem da amostra (50 mL) pelo cartucho com auxílio de uma bomba de vácuo com vazão entre 2 e 4 $mL.min^{-1}$;

Lavagem do cartucho: os cartuchos foram lavados com a passagem de 5 mL de água ultrapura filtrada em membrana de porosidade 0,45 µm. O eluato foi descartado e secou-se o leito sorvente pela passagem de ar durante 10 minutos;

Eluição do analito: o analito foi eluído com 1 mL de acetonitrila filtrada em membrana de porosidade 0,22 µm. A este volume foi adicionado 1 mL de água ultrapura filtrada em membrana de porosidade 0,45 µm. Os extratos concentrados resultantes da EFS foram transferidos para vials e analisados em CLAE.

4.7. Caracterização do carvão ativado em pó (CAP)

Neste estudo foram utilizados três tipos de carvão ativado em pó, todos de origem vegetal, sendo dois comerciais CAP-01 e CAP-02, produzidos a partir da casca de coco e pinnus, respectivamente. O carvão não comercial (CAP-03) foi produzido a partir da palha de café pelo Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) do Departamento de Física da UFES.

Na Tabela 7 é apresentada a denominação adotada para cada carvão, a matéria-prima e o fabricante.

Tabela 7 - Denominação adotada para carvão ativado, matéria-prima e fabricante.

Denominação adotada	Matéria-prima	Fabricante
CAP-01	Casca de coco	Fabricante 1
CAP-02	Pinus	Fabricante 2
CAP-03	Palha de café	LMC

Os carvões ativados foram caracterizados, e os parâmetros utilizados e as metodologias empregadas são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Análises de caracterização do carvão ativado e suas respectivas metodologias.

Parâmetros	Métodos
Área superficial especifica ($m^2.g^{-1}$)	BET-N_2 77 K
Distribuição de porosidade	QSDFT
Massa específica aparente ($g.cm^{-3}$)	ABNT MB 3413
Potêncial hidrogeniônico - pH	ASTM D 3838/80
Teor de umidade (%)	Análise termogravimétrica (TG)
Teor de cinzas (%)	Análise termogravimétrica (TG)
Teor de materiais voláteis (%)	Análise termogravimétrica (TG)
Carbono fixo (%)	Análise termogravimétrica (TG)

As análises de área superficial específica e distribuição de porosidade foram realizadas no equipamento Quantachrome Autosorb Automed Gas Sorption da Quantachrome Instruments e a Análise termogravimétrica (TG) no equipamento TGA-50-Shimadzu. Ambas realizadas no Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) do Departamento de Física da UFES. As análises de massa específica aparente e pH foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABSAN) da UFES.

4.8. Coleta, armazenamento e caracterização da água bruta

A água bruta, proveniente do Rio Santa Maria da Vitória, foi coletada junto ao ponto de chegada à Estação de Tratamento de Água em Carapina, município da Serra – ES. As coletas foram realizadas quinzenalmente no período de novembro de 2013 a fevereiro de 2014, até a finalização dos ensaios de adsorção.

A amostra de água foi transportada até o LABSAN, onde foi armazenada e caracterizada por meio de análises físico-químicas. O armazenamento da água foi feito em recipiente plástico com tampa, mantida na ausência de luz e em ambiente refrigerado a uma temperatura próxima a 25ºC. Após cada coleta foi realizada a caracterização físico-química da água bruta. Os parâmetros analisados e suas respectivas metodologias e equipamentos são descritos na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros físico-químicos usados na caracterização da água bruta e suas respectivas metodologias.

Parâmetro	Equipamento	Metodologia/ Referência
Temperatura (°C)	Termômetro de mercúrio	-
pH	PHmetro digital de bancada - Denver Instrument UB-10	4500 B / (APHA, 2012)
Turbidez (uT)	Turbidímetro - HACH - 2100 P	2130 B (APHA, 2012)
Cor Aparente e Real	Espectrofotômetro UV –VIS SPECTRO 580UVP-Marte	2120 C (APHA, 2012)
Absorbância (UV-254nm)	Espectrofotômetro UV -VIS SPECTRO 580UVP-Marte	5910 B (APHA, 2012)
Carbono Orgânico Total ($mg.L^{-1}$)	Analisador de Carbono Orgânico Total TOC-L - Shimadzu	Espectrofotométrica – Infravermelho não dispersivo - NPOC
2,4-D	Shimadzu CBM-20A/DAD	Leal (2013) e Souza (2014)

4.9. Ensaios de Adsorção

Os ensaios de adsorção com carvão ativado em pó foram desenvolvidos no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABSAN) da UFES e baseados na norma 3860-98 (ASTM, 2003); no entanto, foram feitas algumas modificações para melhor ajuste dos dados e atendimento aos objetivos do presente trabalho.

Inicialmente, foi preparada solução estoque em água ultrapura fortificada com 2,4-D (padrão de pureza 97%, marca Sigma - Aldrich) na concentração 0,01 $g.L^{-1}$, e mantida em vidro âmbar a 4°C. A partir da solução estoque, foi retirada pequena alíquota e preparada soluções de trabalho em amostras de água ultrapura e água bruta.

Nas soluções de trabalho, as amostras de AU e AB foram filtradas em membrana de porosidade 0,45 µm e fortificadas com 2,4-D na concentração 60 $\mu g.L^{-1}$. Essa

concentração é o dobro da concentração de 2,4-D encontrado em mananciais, que é 30 µg.L^{-1}, segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011) e sendo este o valor máximo permitido no Brasil em água de abastecimento humano para a soma de 2,4-D e 2,4,5-T, segundo Portaria MS nº 2914/2011.

Para o preparo da solução de trabalho foi adicionado à AB e AU 5 mL de solução tampão fosfato (APHA, 2012) e o pH foi ajustado para 7,0 com a adição de solução hidróxido de sódio 0,2 mol.L^{-1} ou ácido clorídrico 0,2 mol.L^{-1}.

Os adsorventes utilizados nos ensaios de adsorção foram os CAP-01, CAP-02 e CAP-03. Inicialmente, determinada quantidade das amostras de CAP (aproximadamente 50 g) foram passadas em peneira de malha 325 mesh (0,044 mm), segundo recomendação da norma 3860-98 (ASTM, 2003). Em seguida, as amostras foram secas em equipamento mufla a uma temperatura de 130 ºC por 3 horas, segundo a norma ABNT MB-3413 (ABNT, 1991), seguida de resfriamento em equipamento dessecador para posterior pesagem. Foram preparadas suspensões de CAP em água ultrapura na concentração 5 g.L^{-1} e submetidas à vácuo por 2 horas, objetivando a desgaseificação dos poros dos grãos, visto na Figura 7.

Figura 7 - Preparo da solução de suspensão do CAP.

Fonte: Elaborado pela autora.

Nos ensaios de determinação da isoterma de adsorção, volumes de 200 mL das soluções de trabalho em água ultrapura e água bruta fortificadas com 2,4-D, na concentração 60 µg.L^{-1}, foram colocados em frascos de vidro âmbar com capacidade de 250 mL em presença de diferentes massas de carvão ativado em pó. A quantidade de CAP utilizada foi determinada a partir de alíquotas retiradas das soluções de suspenção de carvão, as concentrações de CAP são apresentadas na Tabela 10. Os frascos ficaram sob agitação no equipamento *shaker* marca Braun Biotech modelo Certomat MO, a uma rotação de 100 RPM e temperatura constante de 25±2 ºC, em ambiente refrigerado, por um período de 7 dias.

Após o período do ensaio, as amostras dos frascos foram filtradas em membrana de porosidade 0,45 µm, com auxílio de bomba a vácuo, para posterior determinação residual do 2,4-D. Para isto, as amostras foram concentradas pelo método de extração em fase sólida (EFS) e a quantificação residual de 2,4-D foi realizada em triplicata por cromatografia líquida. O mesmo procedimento foi realizado para amostras de AU e AB.

Tabela 10 - Quantidade de carvão ativado em pó utilizada nos ensaios de adsorção.

Carvão Ativado	**Concentração de carvão ativado em pó (mg.L^{-1})**
CAP-01	1,25; 2,50; 3,75; 5,00; 6,25; 7,50; 10,00
CAP-02	1,25; 2,50; 3,75; 5,00; 6,25; 7,50; 10,00
CAP-03	1,25; 2,50; 3,75; 5,00; 6,25; 7,50; 10,00

5. RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1. Método cromatográfico de detecção e quantificação do 2,4-D

5.1.1. Linearidade

A linearidade do método foi determinada em água ultrapura dentro da faixa de 20 a 300 µg.L^{-1}, com a utilização de oito pontos para a construção da curva. Na Figura 8 é apresentada a curva de linearidade do 2,4-D. Na Tabela 11 encontram-se os dados obtidos para o analito 2,4-D.

Figura 8 - Curva de linearidade do 2,4-D relacionando a área do pico (eixo y) com suas respectivas concentrações (eixo x).

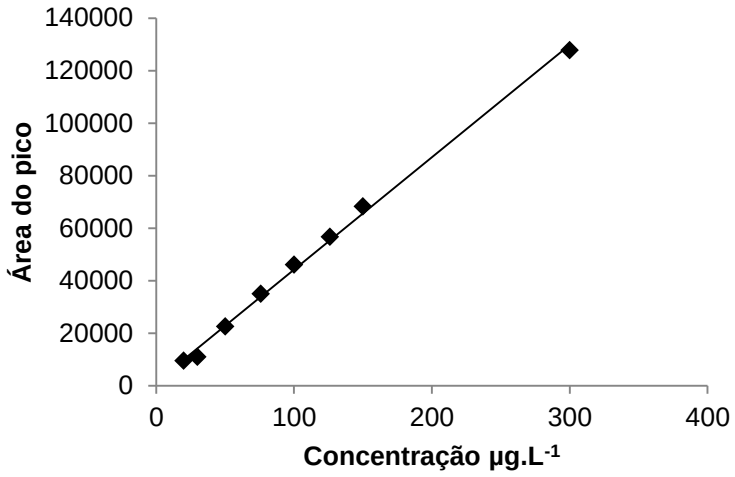


Tabela 11 - Tempo de retenção do 2,4-D e dados da linearidade

Tempo de retenção médio (min)	Comprimento de onda (nm)	Equação de regressão	R^2
3,930	200	y = 428,16 x + 1447,6	0,9973

Os resultados apresentaram boa resposta linear do método, com a obtenção do coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,99, atendendo, portanto, ao requisito de linearidade exigido pela ANVISA (BRASIL, 2003).

Os valores obtidos das áreas das réplicas da solução padrão da curva analítica, as médias, o coeficiente de variação e desvio padrão são apresentados no APÊNDICE A.

5.1.2. Sensibilidade

A sensibilidade foi obtida por meio do coeficiente angular da equação de regressão do analito. Segundo Lanças (2009) indica a capacidade que o método possui em discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analito. Quanto maior for à inclinação da reta na curva de calibração, maior a sensibilidade do método para determinação do analito. O coeficiente angular para o 2,4-D encontrado no presente trabalho foi 428,16.

Em outras literaturas consultadas, o coeficiente angular para o 2,4-D encontrado por Leal (2013) e Rozário (2012) foi de 461,69 e 206,01, respectivamente. Assim, o valor encontrado neste trabalho apresentou-se satisfatório.

5.1.3. Precisão

A precisão do método foi determinada utilizando concentrações baixa, média e alta, de 20, 150 e 300 $\mu g.L^{-1}$ do analito. Foram realizadas leituras em triplicada das amostras e calculado o coeficiente de variação do método. Os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados da avaliação da precisão do método cromatográfico.

Concentração adicionada ($\mu g.L^{-1}$)	**Concentrações obtidas ($\mu g.L^{-1}$)**				**Desvio Padrão**	**CV (%)**
	Amostra 1	**Amostra 2**	**Amostra 3**	**Média**		
20	19,45	19,55	18,15	19,05	0,78	4,09
150	157,92	154,93	159,98	157,61	2,54	1,61
300	291,79	284,57	283,01	286,46	4,68	1,64

Segundo BRASIL (2003) a precisão pode ser expressa como coeficiente de variação (CV) dos valores obtidos, não se admitindo valores superiores a 5%. Os resultados obtidos apresentaram CV abaixo de 5%, atendendo o limite estabelecido por BRASIL (2003).

5.1.4. Limite de detecção e limite de quantificação

A determinação dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram estabelecidos seguindo orientações da ANVISA (BRASIL, 2003). Os resultados encontrados para o LD e LQ do 2,4-D são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Limite de detecção e limite de quantificação do 2,4-D.

Limite de Detecção - LD ($\mu g.L^{-1}$)	Limite de Quantificação - LQ ($\mu g.L^{-1}$)
3,63	20,00

5.1.5. Recuperação

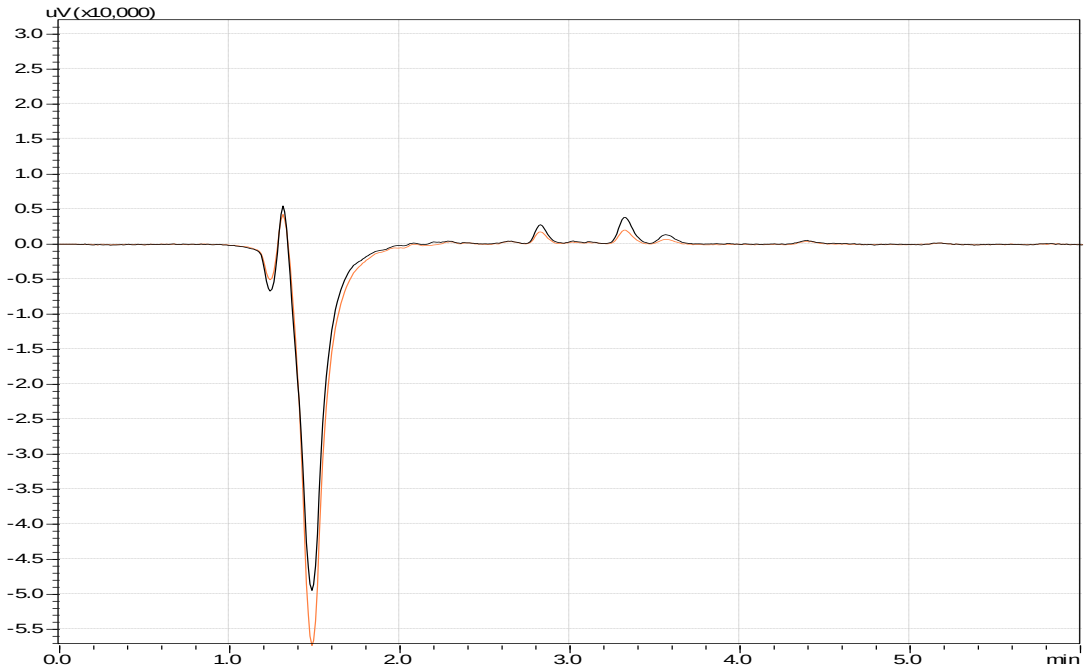
A recuperação é uma medida da eficiência do processo de isolamento do analito de interesse da matriz na qual se encontra presente (LANÇAS, 2004). Os resultados de recuperação nas amostras de água ultrapura e água bruta encontram-se no APÊNDICE A.

Os valores encontrados de recuperação obtidos para 2,4-D nas amostras de água ultrapura (99,78%) e amostra de água bruta (105,14%) estão de acordo com Ribani, *et al*. (2004), pois encontram-se dentro da faixa de 70 a 120%, aceita para a maioria dos procedimentos analíticos de validação.

Nos ensaios de recuperação, amostras de água ultrapura e água bruta não fortificadas com o 2,4-D (branco) também foram submetidas à extração em fase sólida (EFS), objetivando avaliar a presença de possíveis interferentes em regiões próximas à do analito de interesse.

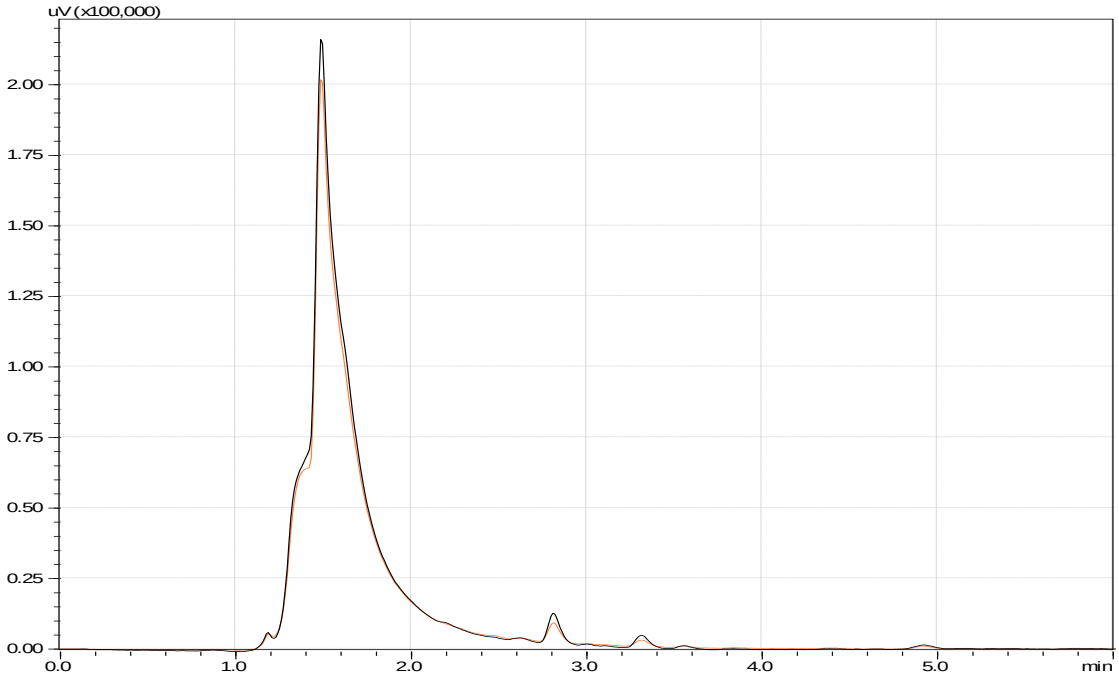
Nas Figuras 9 e 10 encontram-se os cromatogramas referentes às amostras de água ultrapura e água bruta não fortificadas após etapa de extração em fase sólida. Já a Figura 11 (água ultrapura) e Figura 12 (água bruta) apresentam os cromatogramas para as duas matrizes fortificadas com 2,4-D após a etapa de extração em fase sólida.

Figura 9 - Cromatograma obtido para amostras não fortificadas em água ultrapura, após EFS, nos comprimentos de onda 200 nm (preto) e 206 (vermelho).



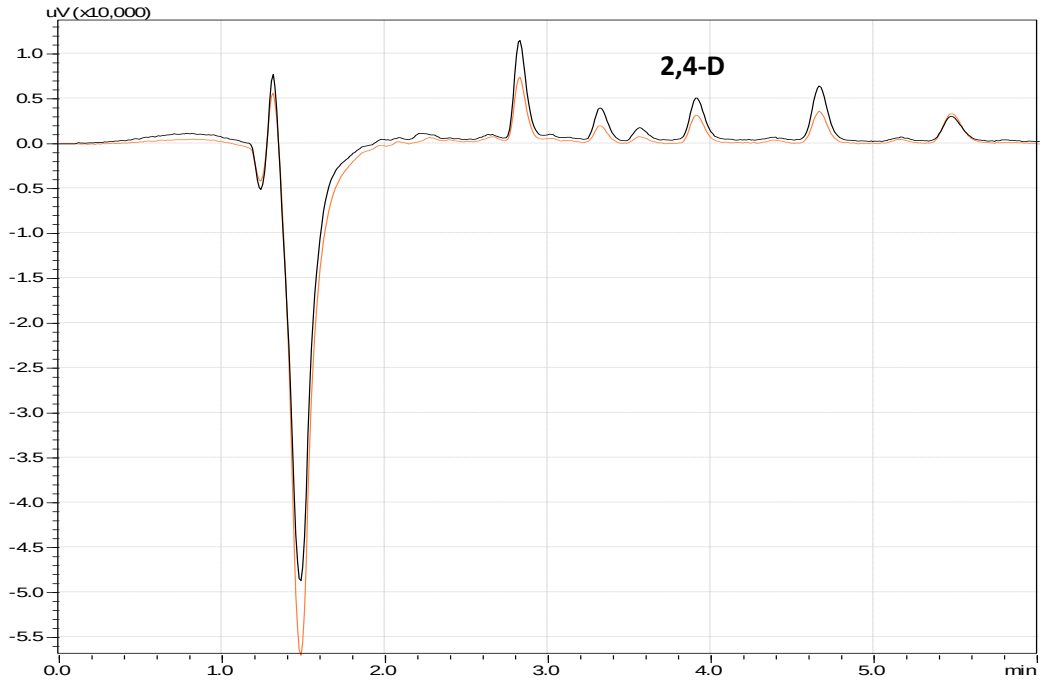
Condições cromatográficas: coluna Waters XTerra® C18, 3,5 µm, 4,6 x 150mm; FM ACN:Formiato de Amônio 10mM (pH = 2) (47:53 v/v); vazão da FM: 1,2 mL.min-1; volume de injeção: 50 µL; temperatura: 30ºC, tempo de retenção do 2,4-D 3,930 min.

Figura 10 - Cromatograma obtido para amostras não fortificadas em água bruta, após EFS, nos comprimentos de onda 200 nm (preto) e 206 (vermelho).



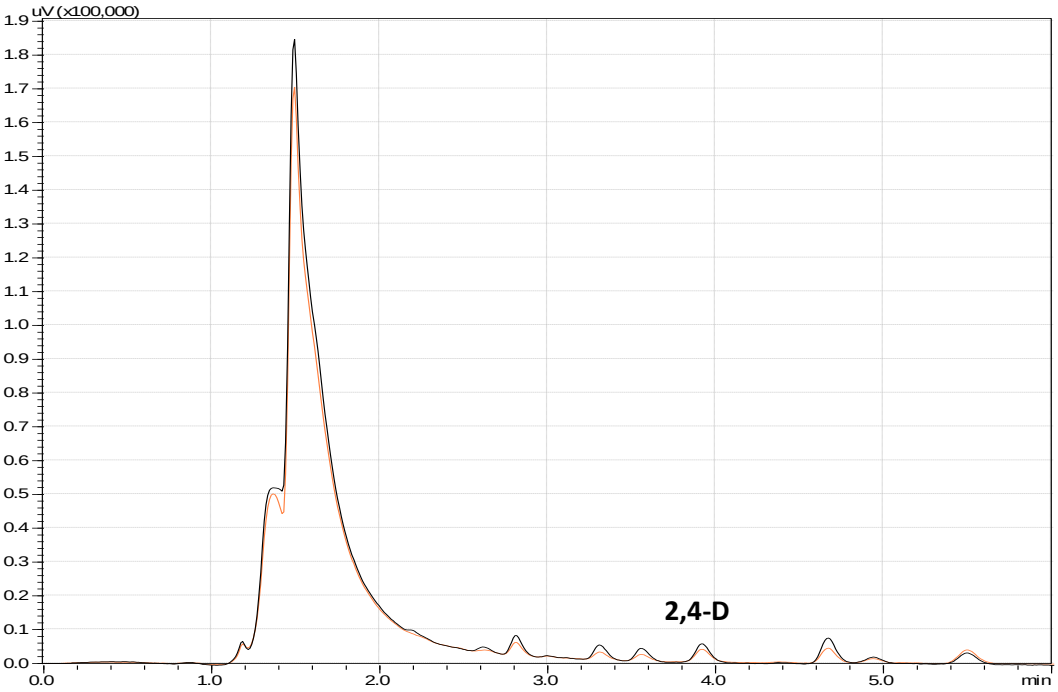
Condições cromatográficas: coluna Waters XTerra® C18, 3,5 µm, 4,6 x 150mm; FM ACN:Formiato de Amônio 10mM (pH = 2) (47:53 v/v); vazão da FM: 1,2 mL.min-1; volume de injeção: 50 µL; temperatura: 30ºC, tempo de retenção do 2,4-D 3,930 min.

Figura 11 - Cromatograma obtido para amostras fortificadas com 2,4-D em água ultrapura, após EFS, nos comprimentos de onda 200 nm (preto) e 206 (vermelho).



Condições cromatográficas: coluna Waters XTerra® C18, 3,5 µm, 4,6 x 150mm; FM ACN:Formiato de Amônio 10mM (pH = 2) (47:53 v/v); vazão da FM: 1,2 mL.min-1; volume de injeção: 50 µL; temperatura: 30ºC, tempo de retenção do 2,4-D 3,930 min.

Figura 12 - Cromatograma obtido para amostras fortificadas com 2,4-D em água bruta, após EFS, nos comprimentos de onda 200 nm (preto) e 206 (vermelho).



Condições cromatográficas: coluna Waters XTerra® C18, 3,5 µm, 4,6 x 150mm; FM ACN:Formiato de Amônio 10mM (pH = 2) (47:53 v/v); vazão da FM: 1,2 mL.min-1; volume de injeção: 50 µL; temperatura: 30ºC, tempo de retenção do 2,4-D 3,930 min.

Conforme cromatogramas apresentados observa-se que o método é eficaz na detecção e quantificação do analito, não havendo a presença de interferentes nas amostras concentradas que prejudiquem a identificação do 2,4-D.

5.2. Caracterização do Carvão Ativado em Pó (CAP)

5.2.1. Área superficial específica e distribuição de poros

As análises de área superficial e distribuição de poros foram realizadas apenas nos CAP-01 e CAP-02. Não foi possível durante o desenvolvimento desta pesquisa, a realização destas análises no CAP-03, devido a problemas no equipamento.

As Figuras 12 e 13 correspondem às isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77K pelo método BET para as amostras de carvão ativado em pó CAP-01 e CAP-02. Conforme a classificação da IUPAC (BRANSAL e GOYAL, 2005) quanto às formas gráficas das isotermas de BET (descrito no item 3.2.1.1), os gráficos obtidos se assemelham ao Tipo I, caracterizando os carvões CAP-01 e CAP-02 como predominantemente microporosos.

Nos gráficos apresentados nas Figuras 13 e 14, é possível observar isotermas de adsorção-dessorção dos carvões ativados estudados, apresentando uma histerese pequena no CAP-01 e histerese mais pronunciada no CAP-02, tendo a indicação da presença de mesoporos. O ciclo de histerese está relacionado com o mecanismo de condensação no N_2 nos mesoporos (IUPAC, 1982).

Figura 13 - Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a 77K pelo método BET para o CAP-01.

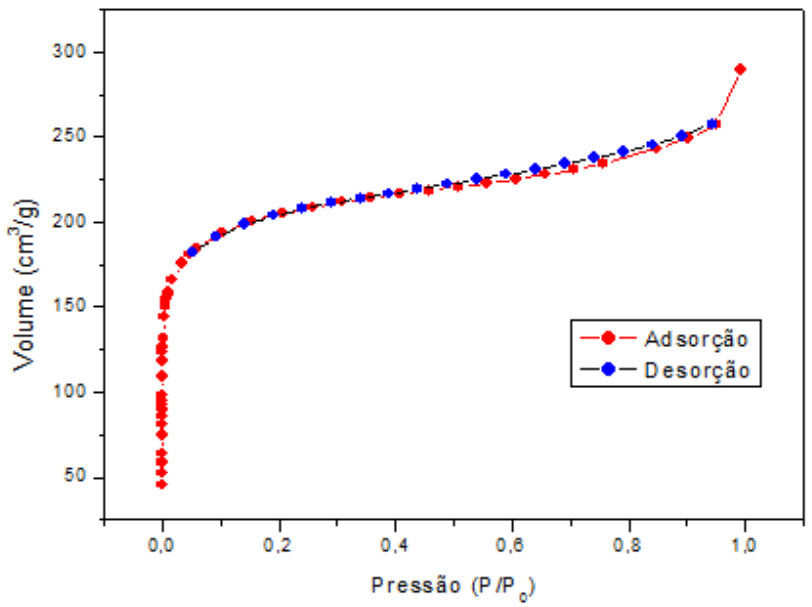
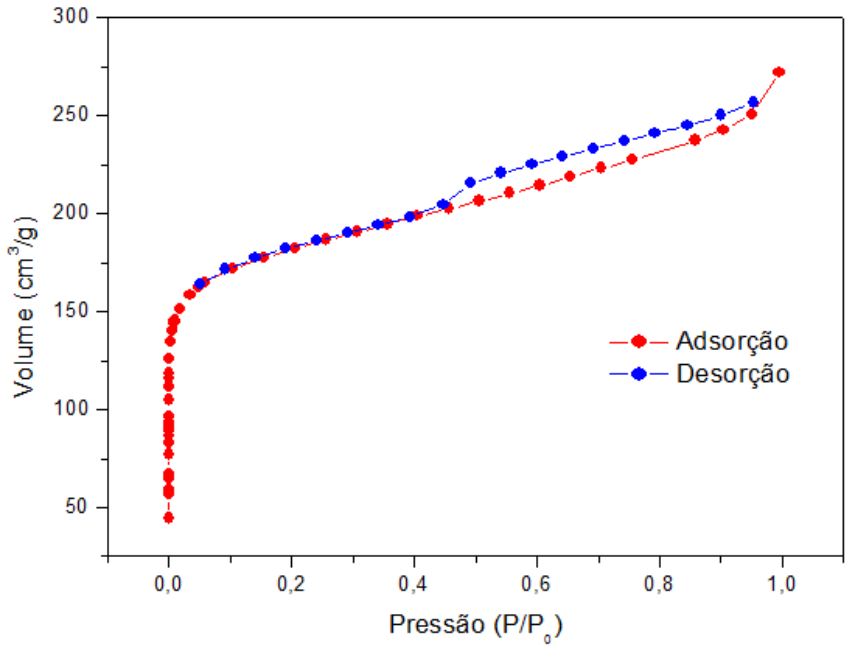


Figura 14 - Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a 77K pelo método BET para o CAP-02.



Os valores da área superficial específica (BET) e o volume de poros determinados a partir das isotermas de adsorção de N_2 a 77K para as amostras de CAP-01 e CAP-02 são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Área superficial específica e volume de poros das amostras de CAP

Carvão ativado em pó	Área superficial BET ($m^2 . g^{-1}$)	Volume de poros ($cm^3.g^{-1}$)		
		microporos (< 20 Å)	mesoporos (20 a 500 Å)	Volume acumulado
CAP-01	630	0,290	0,095	0,385
CAP-02	568	0,246	0,131	0,377

Os resultados mostram que o CAP-01 apresenta área superficial específica maior que o CAP-02, o que pode ser justificado pela predominância do volume de microporos. A área superficial específica do carvão ativado está diretamente relacionada com o volume de poros, o carvão ativado com maior área superficial específica tende a possuir maior volume de microporos. Os macroporos não contribuem de forma significativa na área superficial do carvão ativado (BRANSAL e GOYAL, 2005).

Nas amostras estudadas, o CAP-01 possui predominância de microporos, com 75,32% dos poros, enquanto que o CAP-02 possui 65,25%. Em relação ao volume de mesoporos, o CAP-01 possui 24,68% e o CAP-02, 34,75%.

O carvão com predominância de microporos proporciona alta capacidade de adsorção de pequenas moléculas, como é o caso do herbicida o 2,4-D (tamanho molecular 2,074 Å). Entretanto, moléculas grandes, como a matéria orgânica, são mais facilmente adsorvidas em mesoporos do carvão ativado, o que evidência a importância do carvão ativado apresentar distribuição de poros de tamanhos variados, favorecendo a adsorção de diferentes compostos.

Nas Figuras 15 e 16 são apresentados os gráficos da distribuição da porosidade dos CAP-01 e CAP-02, respectivamente.

Figura 15 - Distribuição da porosidade do CAP-01

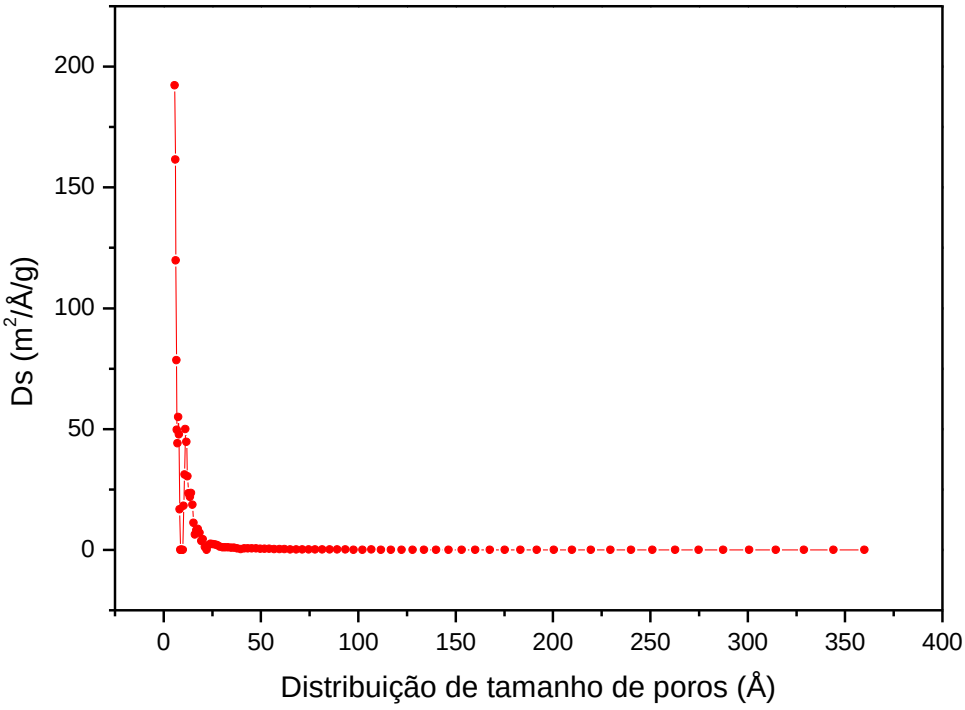
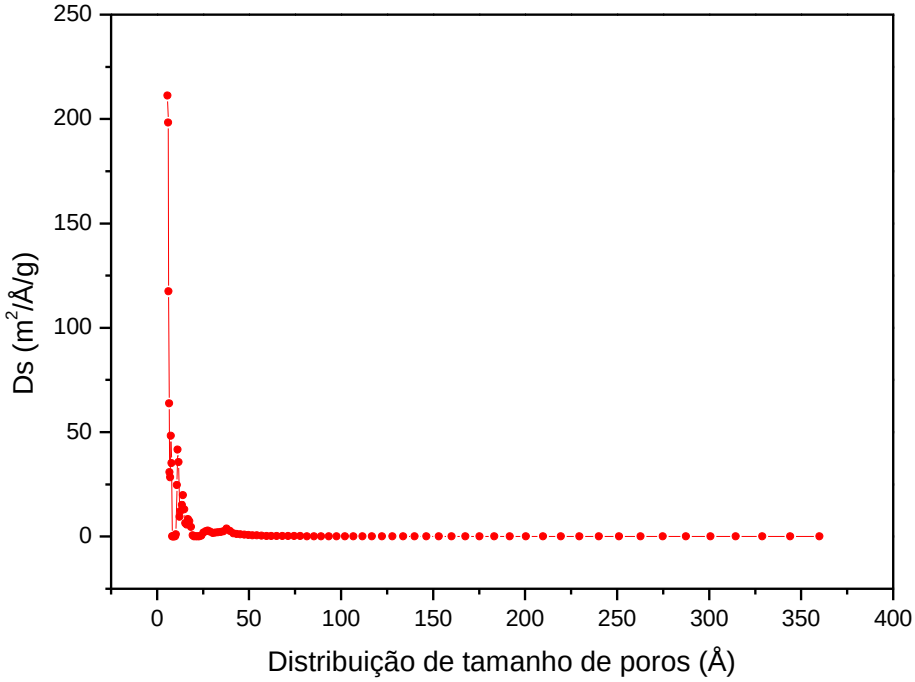


Figura 16 - Distribuição da porosidade do CAP-02



5.2.2. Massa Específica Aparente

Os resultados da massa específica aparente dos carvões estudados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados obtidos na determinação da massa específica aparente dos carvões ativados.

Carvão ativado em pó	Massa Específica Aparente ($g.cm^{-3}$)				
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão
CAP-01	0,76	0,78	0,81	0,78	0,02
CAP-02	0,40	0,49	0,45	0,45	0,05
CAP-03	0,44	0,48	0,46	0,46	0,02

Os resultados obtidos para os três carvões estão de acordo com a recomendação da AWWA (2005), ou seja, superior a 0,25 $g.cm^{-3}$. Entretanto, para a recomendação sugerida por Di Bernardo e Dantas (2005), em que massa específica aparente dos carvões ativados varia de 0,35 a 0,75 $g.cm^{-3}$, apenas o CAP-02 e CAP-03 atenderam, sendo que o CAP-01 obteve um resultado um pouco acima do recomendado, de 0,78 $g.cm^{-3}$.

5.2.3. Potencial Hidrogeniônico - pH

O potencial hidrogeniônico (pH), parâmetro utilizado para avaliar o grau de acidez ou basicidade de uma solução, poderá fornecer informações a respeito da natureza (ácida, básica ou neutra) dos agrupamentos químicos ligados à superfície do carvão, influenciando no processo adsortivo.

Conforme dados apresentados na Tabela 16, o valor do pH obtido para o CAP-01 em solução foi básico, indicando a possível existência de grupos básicos em sua superfície. Já os resultados das análises dos CAP-02 e CAP-03, indicaram que ambos os carvões possuem valores de pH ácidos em solução, e podem apresentar grupamentos ácidos em sua superfície, tal como carboxilas.

Tabela 16 - Resultados obtidos das análises de pH dos carvões ativados.

Carvão ativado em pó	Potencial Hidrogeniônico - pH				
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão
CAP-01	8,75	8,69	8,69	8,71	0,03
CAP-02	5,52	5,54	5,53	5,53	0,01
CAP-03	3,61	3,58	3,59	3,59	0,02

5.2.4. Teor de Umidade, Cinzas, Materiais Voláteis e Carbono Fixo

Os teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo foram obtidos por análise termogravimétrica (TG). O gráfico gerado por esta análise mostra a perda de massa da amostra em função da temperatura, em que é possível observar o comportamento da amostra e obter resultados de várias análises com uma só amostra. Os resultados gerados pela TG nas amostras dos carvões estudados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Resultados do teor de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas nas amostras de carvão ativado.

Carvão ativado em pó	Umidade (%)	Materiais voláteis (%)	Carbono fixo (%)	Cinzas (%)
CAP-01	5,45	5,34	54,30	34,91
CAP-02	12,36	6,11	73,67	7,86
CAP-03	13,79	24,71	32,00	29,50

Na Tabela 17 é possível observar que o teor de umidade do CAP-01 possui o menor valor, seguido pelo CAP-02 e CAP-03. A AWWA (2005) recomenda que a umidade do carvão ativado não seja superior a 8%. Sendo assim, apenas o CAP-01 está dentro do limite estabelecido pela AWWA (2005) e os resultados de CAP-02 e CAP-03 são superiores a esta recomendação.

Largosse, *et al*. (2005) descrevem que o teor de umidade é um indicativo da hidrofilia do adsorvente, com possibilidade de existência de grupamentos químicos oxidados em sua superfície.

Materiais voláteis estão relacionados com o percentual de produtos gasosos no carvão ativado. Na Tabela 17 verifica-se que o CAP-03 possui maior percentual de materiais voláteis entre os carvões estudados, cerca de 25%. Enquanto que os CAP-01 e CAP-02 apresentam 5,34% e 6,11%, respectivamente.

O teor de carbono fixo refere-se à porcentagem de carbono presente no carvão, sendo um indicador de qualidade. A porcentagem de carbono fixo é maior na amostra do CAP-02, obtendo quase 74% de carbono nesta amostra. Zago (2010) acrescenta que teores mais altos de carbono podem implicar em menores quantidades de impurezas presentes na superfície dos carvões ativados.

Outro indicativo de qualidade do carvão ativado é o teor de cinzas. A presença de grandes quantidades de cinzas pode fazer com que o carvão ativado adsorva preferencialmente a água (ZAGO, 2010).

Segundo Jaguaribe, *et al*. (2005) a porcentagem de teor de cinzas de carvão ativado comercial não deve ser superior a 15%. Os resultados de teor de cinzas mostram uma variação entre os carvões estudados. O CAP-01 e CAP-03 apresentam um alto teor de cinzas, com 34,91% e 29,50%, respectivamente. Apenas o CAP-02 (7,86%) apresentou valor semelhante àquele recomendado por Jaguaribe, *et al*. (2005), indicando que este pode ter uma maior capacidade de adsorção que os demais carvões utilizados.

5.3. Caracterização da água

Os resultados das características físico-química das amostras de água superficial do Rio Santa Maria da Vitória são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Característica físico-química das amostras de água bruta.

Parâmetros	Valores (mínimo e máximo)
pH (adimensional)	6,8 – 7,2
Temperatura	23 - 25
Turbidez (uT)	49 – 55
Condutividade (µS.cm^{-2})	49,26 – 54,19
Cor aparente (uH)	249 – 363
Cor real (uH)	105 – 141
Absorbância – 254 nm (AU)	0,11 – 0,12
Carbono orgânico total - COT (mg.L^{-1})	3,03 – 4,89
2,4-D (µg.L^{-1})	ALD*

*ALD – Abaixo do limite de detecção do método cromatográfico

5.4. Ensaios de adsorção

5.4.1. Isoterma de Adsorção

As Figuras 17 e 18 mostram a isoterma de adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água ultrapura (AU) e água bruta (AB), respectivamente.

Figura 17 - Isoterma de adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água ultrapura.

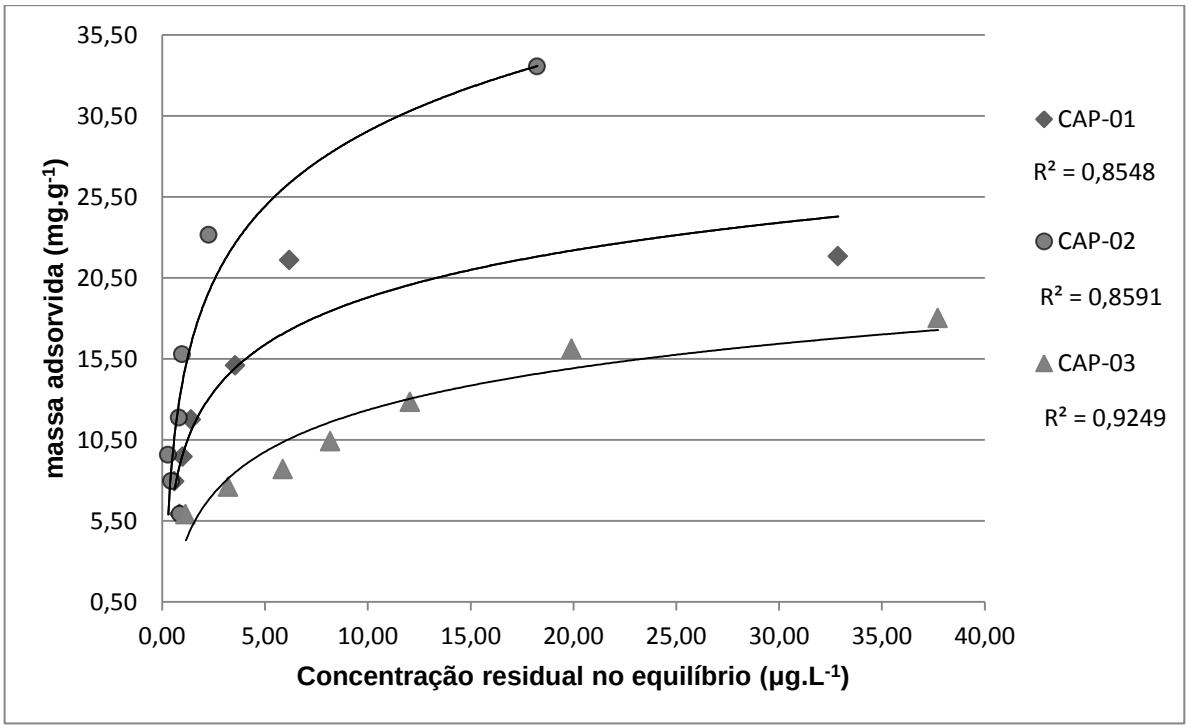
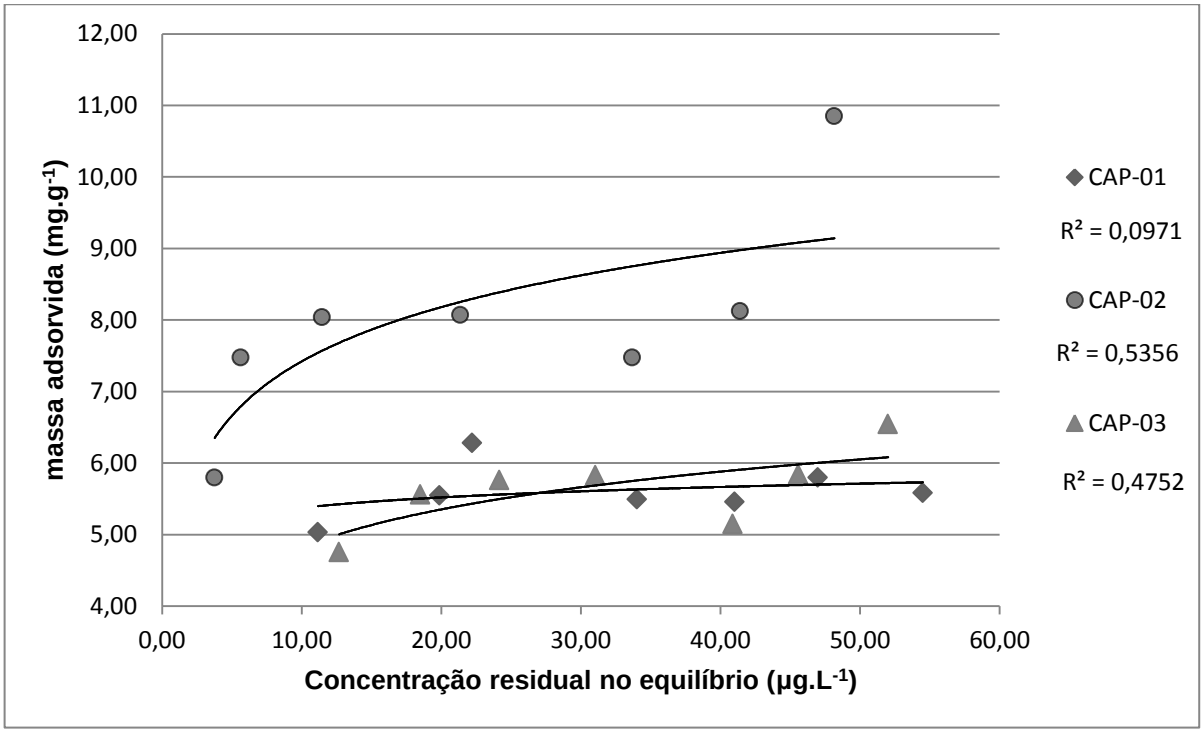


Figura 18 - Isoterma de adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água bruta.



A configuração da isoterma é o primeiro indicativo para explicar o fenômeno da adsorção (COELHO, VAZZOLER e LEAL, 2012), e esta configuração é descrita por Mccabe, Smith e Harriott (1993) e citada no item 3.3.1 deste trabalho.

As configurações dos gráficos de isoterma de adsorção do 2,4-D em água ultrapura (Figura 17) apresentaram forma côncava para os três carvões estudados, indicando que as isoterma de adsorção são favoráveis. Segundo Castilla (2004) carvões ativados que possuem grande capacidade adsortiva apresentam isotermas mais côncavas, sendo assim, pode-se dizer que o CAP-02 apresentou melhor capacidade adsortiva quando se utilizou AU, seguido pelos CAP-01 e CAP-03.

Por outro lado, na Figura 18 observa-se que a adsorção do 2,4-D em água bruta pelos carvões ativados apresentou comportamento distinto em relação à água ultrapura. Verificou-se uma pequena concavidade na isoterma de adsorção em água bruta para o CAP-02, podendo-se inferir que este carvão apresenta comportamento pouco favorável, além disso, observa-se baixo valor do coeficiente de determinação (R^2 0,5356).

Para os CAP-01 e CAP-03 a isoterma exibe característica de isoterma de adsorção não favorável, além do baixo valor de R^2. As dificuldades de ajustes podem estar relacionadas ao fato da água bruta apresentar outros componentes, além do 2,4-D, em sua composição, o que deve ter dificultado o processo de adsorção. NG, *et al.* (2002) destacam que um dos fatores que determina a forma da isoterma é o número de substâncias em solução

Resultado semelhante também foi encontrado por Silva (2005), em estudo de adsorção de saxitoxinas por cinco diferentes carvões ativado. A autora verificou, pela configuração do gráfico da isoterma, que dentre os cincos carvões estudados, três apresentaram isoterma de adsorção de comportamento não favorável e os outros dois, com comportamento inconsistente.

A gradativa perda da concavidade no formato das isotermas de adsorção realizadas em água bruta é vista claramente para os três carvões, em relação à água ultrapura. Esta perda foi também observada no trabalho realizado por Coelho, Vazzoler e Leal (2012) na adsorção de atrazina em água destilada, bruta e filtrada.

Dois modelos de isoterma, Langmuir e Freundlich, foram aplicados para descrever os dados de equilíbrio de adsorção do 2,4-D pelos carvões ativados em pó em AU e AB.

As Figuras 19 e 20 mostram as isotermas de adsorção dos modelos de Freundlich e Langmuir (forma linear), em água ultrapura para os três carvões ativados em pó. Já as Figuras 21 e 22, apresentam as isotermas obtidas em água bruta. Os parâmetros gerados pela linearização das isotermas de Langmuir e Freundlich encontram-se no APÊNDICE B.

Figura 19 - Isoterma de Freundlich na adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água ultrapura (AU).

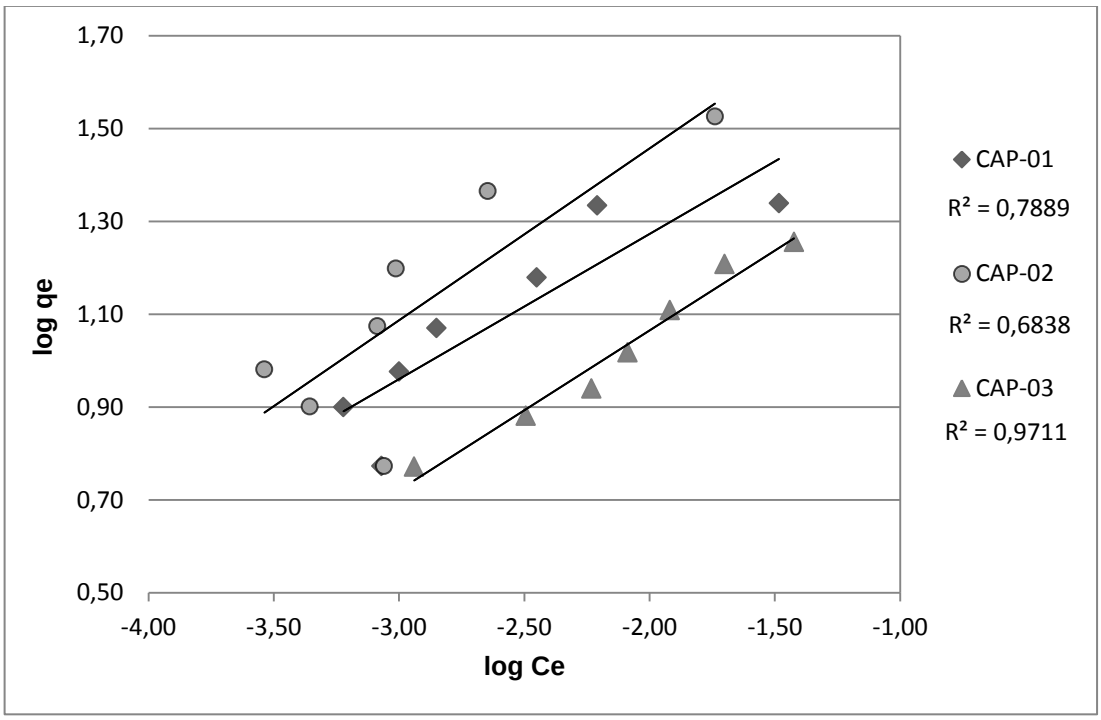


Figura 20 - Isoterma de Langmuir na adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água ultrapura (AU).

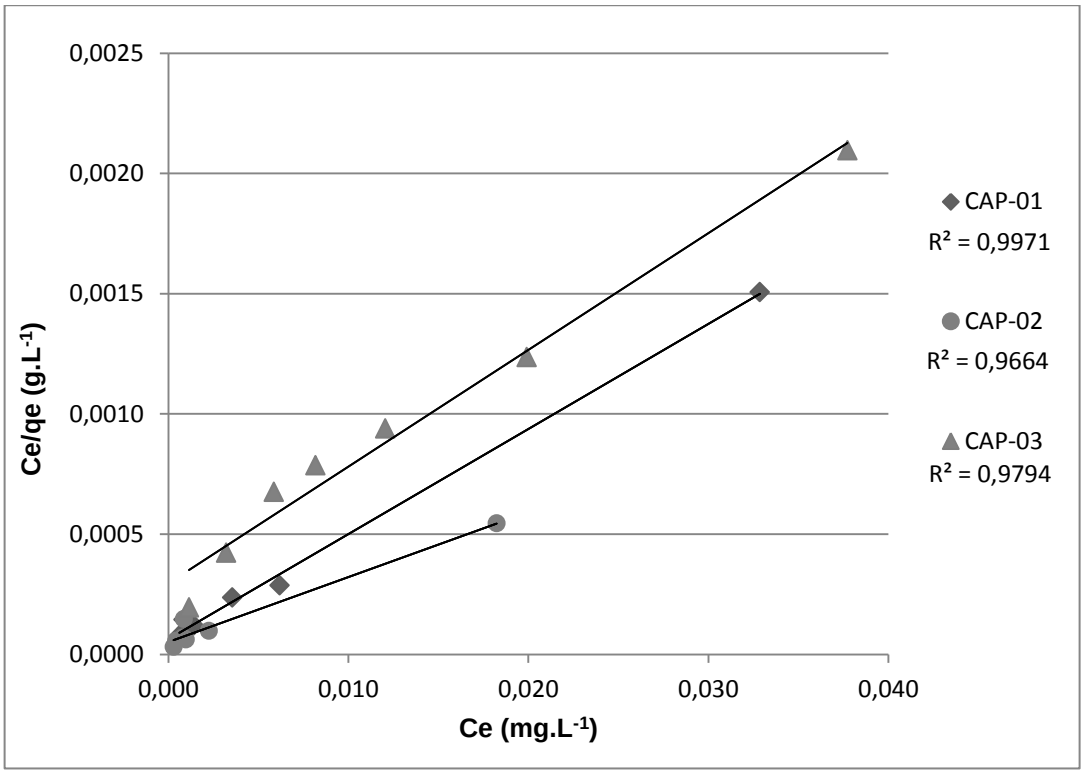


Figura 21 - Isoterma de Freundlich na adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água bruta (AB).

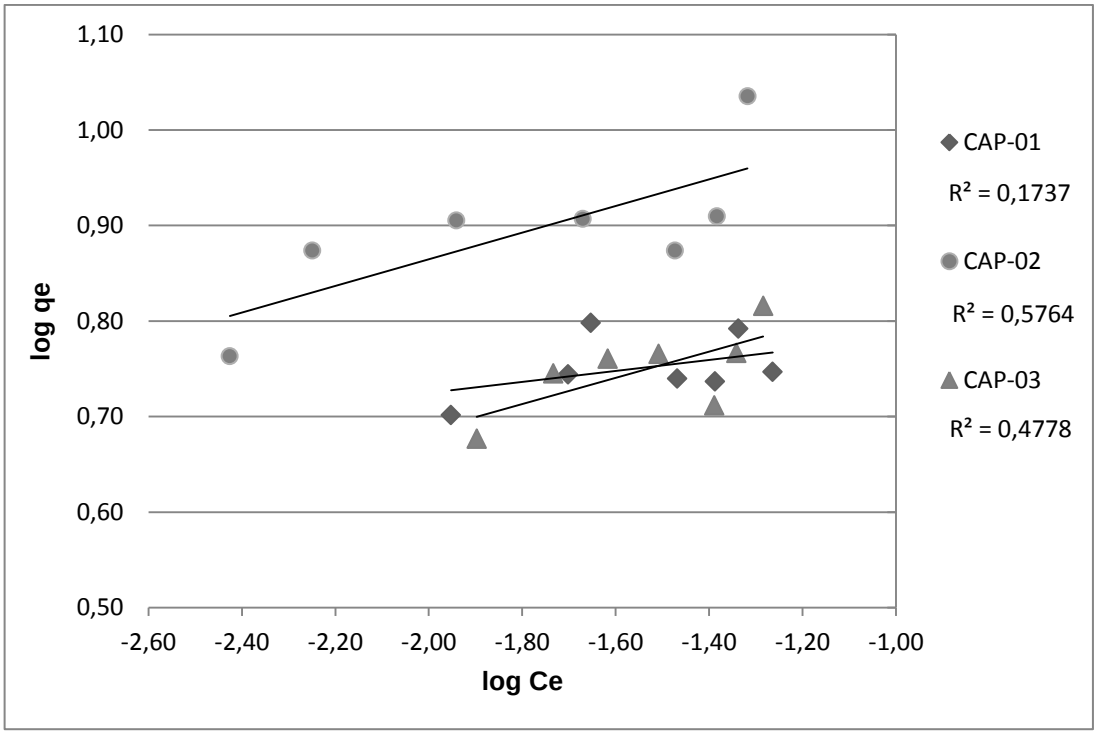
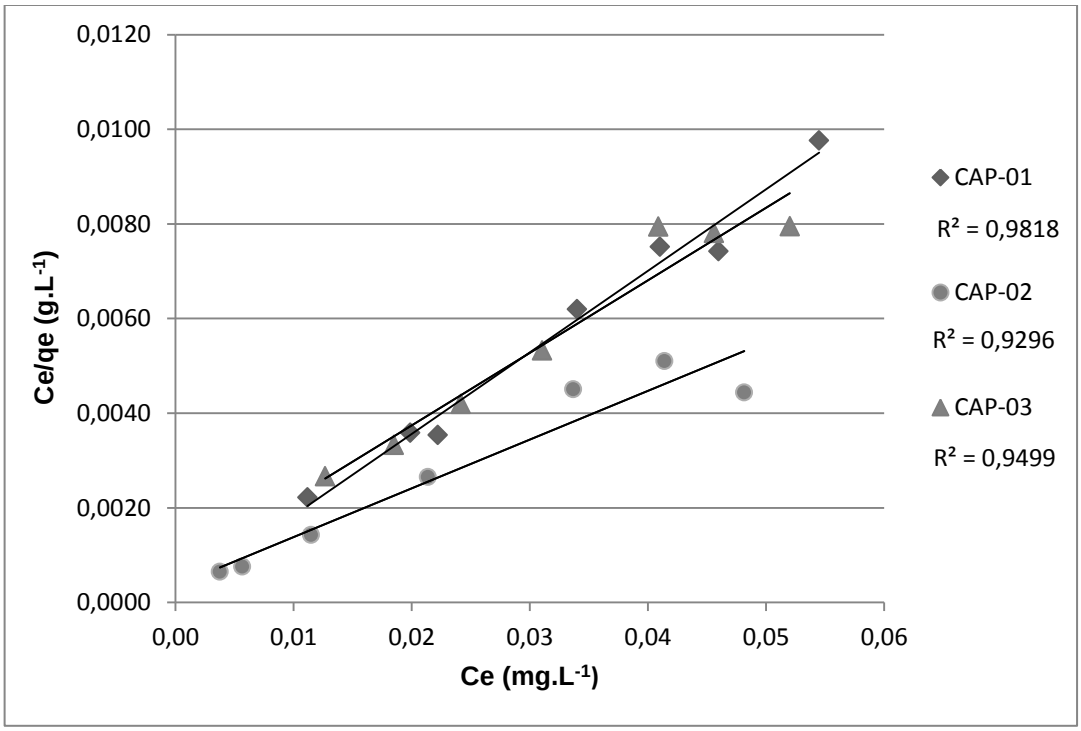


Figura 22 - Isoterma de Langmuir na adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água bruta (AB).



A aplicabilidade dos modelos de isoterma no ajuste dos dados de adsorção foi comparada por meio do coeficiente de determinação (R^2). Os valores de R^2 apresentados nas Figuras 20 a 22 indicaram que o modelo de isoterma de Langmuir se ajustou melhor à adsorção do 2,4-D para os três carvões ativados, tanto em AU quanto em AB.

O fato da isoterma de Langmuir se ajustar melhor aos dados do experimento pode ser devido à distribuição homogênea dos sítios ativos da superfície dos carvões, justificado pelo fato de que a equação de Langmuir assume que a superfície do adsorvente seja homogênea. Já a isoterma de Freundlich é uma equação empírica que descreve sistemas heterogêneos (Hameed *et al.,* 2009). Resultados similares foram obtidos em outros trabalhos, em que a isoterma de Langmuir se ajustou melhor aos dados de adsorção do 2,4-D por outros adsorventes (AYAR, BILGIN e ATUN, 2008; HAMEED, SALMAN e AHMAD, 2009; SALMAN e HAMEED, 2010; SALMAN e AL-SAAD, 2012; BAZRAFSHAN, *et al*., 2013).

Em água ultrapura os coeficientes de determinação pelo modelo de Langmuir foram de $0,9664 \leq R^2 \leq 0,9971$ e em água bruta foram de $0,9296 \leq R^2 \leq 0,9818$, representando adequadamente os dados. Já pelo modelo de Freundlich, os valores dos coeficientes de determinação foram baixos em água bruta, $0,1737 \leq R^2 \leq 0,5764$, e em água ultrapura os R^2 foram um pouco mais altos, $0,6838 \leq R^2 \leq 0,9711$.

Os gráficos gerados pelo modelo de Langmuir (Figuras 20 e 22) em AU e AB representam o desempenho dos carvões ativados. Segundo Loureiro (2012) a interpretação do gráfico do modelo de Langmuir deve ser realizada em função da razão Ce/qe, ou seja, o material mais adequado para ser utilizado no processo de adsorção é aquele que apresentar menor massa de carvão por litro de solução e, concomitantemente, conseguir a maior redução da concentração final (Ce). Logo, o carvão CAP-02 foi o carvão que apresentou melhor desempenho.

A partir da obtenção das isotermas foi possível determinar os parâmetros de adsorção em AU e AB para os carvões estudados, mostrados nas Tabelas 19 e 20.

.

Tabela 19 - Parâmetros de adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água ultrapura.

Isoterma de adsorção	Carvão ativado em pó		
	CAP-01	**CAP-02**	**CAP-03**
Langmuir			
qm ($mg.g^{-1}$)	22,88	37,04	20,62
b ($L.mg^{-1}$)	728,33	540,00	161,67
R^2	0,9971	0,9664	0,9794
Freundlich			
K $(mg/g).(L/mg)^{1/n}$	79,10	157,47	56,60
n	3,20	2,70	2,91
R^2	0,7889	0,6838	0,9711
$q_{máx}$ ($mg.g^{-1}$)	27,20	35,79	18,34

Tabela 20 - Parâmetros de adsorção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em água bruta.

Isoterma de adsorção	Carvão ativado em pó		
	CAP-01	**CAP-02**	**CAP-03**
Langmuir			
qm ($mg.g^{-1}$)	5,80	9,70	6,53
b ($L.mg^{-1}$)	1725,00	257,75	218,86
R^2	0,9818	0,9296	0,9499
Freundlich			
K $(mg/g).(L/mg)^{1/n}$	6,91	13,91	9,11
n	17,42	7,18	7,29
R^2	0,1737	0,5764	0,4778
$q_{máx}$ ($mg.g^{-1}$)	5,85	9,12	6,08

Na isoterma de Freundlich, o parâmetro n está relacionado com a força de ligação entre os agentes da adsorção, ou seja, entre o 2,4-D e o CA, enquanto que o parâmetro K está relacionado com a capacidade do CA adsorver o 2,4-D (BRASIL e BRANDÃO, 2005; DI BERNARDO e DANTAS, 2005). O expoente n é um indicativo se a isoterma é favorável ou desfavorável, valor de n entre 1 e 10 apresenta condição de adsorção favorável (TONG, KASSIM e AZRAA, 2011; FONSECA, 2013).

As Tabelas 19 e 20 mostram que os CAP-02 e CAP-03 em água ultrapura e em água bruta e o CAP-01 em água ultrapura apresentaram valores de n no intervalo de

1 a 10, caracterizando o processo de adsorção como favorável. Contudo, o valor de n para o CAP-01 em água bruta está fora deste intervalo (n=17,42), indicando a adsorção como desfavorável.

Considerando os valores de n para a adsorção favorável, o CAP-01 apresentou maior valor de n determinado em AU (Tabela 19), seguido pelos CAP-03 e CAP-02. Para os valores de n gerados em AB, desconsiderando o CAP-01 (adsorção desfavorável), o CAP-03 apresentou valor ligeiramente maior que o CAP-02. Assim, o CAP-03 apresentou um desempenho um pouco melhor em AU e AB em relação ao CAP-02. Analisando as Tabelas 19 e 20, é possível observar que os valores de n são maiores em AB do que em AU, sugerindo que a força de ligação do CA com o 2,4-D é maior em AB.

O parâmetro $q_{máx}$ da isoterma de Freundlich indica a capacidade máxima de adsorção do adsorvente pelo adsorvato. Análise de $q_{máx}$ mostrados nas Tabelas 19 e 20 indicou que o CAP-02 apresentou maior capacidade adsortiva do 2,4-D entre os carvões estudados nas duas matrizes de água. Em água ultrapura o CAP-02 apresentou capacidade máxima de adsorção 35,79 $mg.g^{-1}$ e em água bruta, 9,19 $mg.g^{-1}$.

Entretanto, para Muller (2008) o parâmetro $q_{máx}$ pode não expressar a real capacidade adsortiva dos CA analisados, uma vez que este parâmetro é calculado a partir da extrapolação da equação da isoterma de Freundlich. Assim, para análise dos resultados gerados pela isoterma de Freundlich é considerado o parâmetro K para julgar a maior capacidade adsortiva entre os carvões. Brasil e Brandão (2005) verificaram, em um de seus estudos que a capacidade adsortiva é bem representada pelo parâmetro K do que o próprio valor da capacidade adsortiva máxima ($q_{máx}$).

Para a análise dos resultados gerados pela isoterma de Freundlich foi considerado o parâmetro K para julgar a maior capacidade adsortiva entre os carvões. Sendo assim, o CAP-02 apresentou a maior capacidade adsortiva do 2,4-D entre os carvões analisados, tanto em água ultrapura (K = 157,47 $(mg/g).(L/mg)^{1/n}$) quanto em água bruta (K=13,91 $(mg/g).(L/mg)^{1/n}$).

Para descrição dos dados de equilíbrio de adsorção, também foi utilizado o modelo de isoterma de Langmuir e seus parâmetros são apresentados nas Tabelas 19 e 20. Como já mencionado, o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados de adsorção para os três carvões do presente trabalho, os quais demonstram os maiores coeficientes de correlação (R^2).

Uma característica da isoterma de Langmuir é o fator R_L, fator adimensional que expressa se a isoterma é favorável ou não. O cálculo de R_L é dada pela Equação 4, apresentada no item 3.3.1.1 da revisão bibliográfica.

Os valores de R_L entre 0 e 1 indicam adsorção favorável. Os valores de R_L encontrados no presente estudo são apresentados na Tabela 21, indicando que a adsorção do 2,4-D para os carvões CAP-01, CAP-02 e CAP-03 foram favoráveis em AU e em AB.

Tabela 21 - Resultado do Fator RL para o CAP-01, CAP-02 e CAP-03 em AU e AB.

Água	**Carvão ativado em pó**		
	CAP-01	**CAP-02**	**CAP-03**
Água ultrapura	0,0223	0,0299	0,0932
Água bruta	0,0093	0,0592	0,0706

Parâmetros gerados pela isoterma de Langmuir fornecem informações do processo de adsorção. A constante de Langmuir qm indica a quantidade máxima de 2,4-D por unidade de massa de adsorvente para formar uma única camada de recobrimento do adsorvente e b é a constante relacionada com a afinidade dos sítios de ligação (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; HAMEED, SALMAN e AHMAD, 2009).

Os valores do parâmetro qm, apresentados nas Tabelas 19 e 20, apontaram o CAP-02 como o carvão com a melhor capacidade de adsorção do 2,4-D entre os carvões analisados, tanto em AU quanto em AB. A capacidade de adsorção máxima do CAP-02 em AU foi 37,04 $mg.g^{-1}$, seguido do CAP-01 (22,88 $mg.g^{-1}$) e CAP-03 (20,62 $mg.g^{-1}$). Os experimentos conduzidos em AB houve decréscimo da capacidade de

adsorção para todos os carvões. Os valores de qm em AB para os carvões ativados foram CAP-01 (5,80 $mg.g^{-1}$), CAP-02 (9,70 $mg.g^{-1}$) e CAP-03 (6,53 $mg.g^{-1}$).

Os valores de qm representaram bem o desempenho dos carvões estudados, pois estão de acordo com os gráficos mostrados nas Figuras 20 (isoterma de Langmuir em AU) e Figura 22 (isoterma de Langmuir em AB).

A avaliação da capacidade de adsorção do 2,4-D também foi estudada em outros trabalhos encontrados na literatura. Na Tabela 22 são apresentados os valores da capacidade de adsorção (qm) do 2,4-D por vários tipos de adsorventes obtidos na literatura.

Tabela 22. Comparação da capacidade de adsorção do 2,4-D por adsorventes deste trabalho e de outros estudos.

Adsorvente	**qm ($mg.g^{-1}$)**	**Concentração de 2,4-D**	**Água**	**Referência**
CA de palmeira PFAC	352,89	50 a 300 $mg.L^{-1}$	destilada	Salman, Njoku e Hameed, 2011
CAG F300	181,82	50 a 300 $mg.L^{-1}$	destilada	Salman e Hameed, 2010
CAP-3	121,94	100 $mg.L^{-1}$	destilada	Loureiro, 2012
CAP-4	109,94	100 $mg.L^{-1}$	destilada	Loureiro, 2012
Resina Miex	46,88	2 a 20 $mg.L^{-1}$	destilada	Ding, *et al*., 2012
CAP-02	37,04	60 $\mu g.L^{-1}$	ultrapura	Este estudo
CAP-01	22,88	60 $\mu g.L^{-1}$	ultrapura	Este estudo
CAP-03	20,62	60 $\mu g.L^{-1}$	ultrapura	Este estudo
Argila OP1CEC	12,24	50 a 500 $mg.L^{-1}$	deionizada	Xi, Mallavarapu e Naidu, 2010
CAG modificado F400AN	11,76	2 a 140 $\mu g.L^{-1}$	ultrapura	Chingombe, Saha e Wakeman, 2006
Argila DP1CEC	9,14	50 a 500 $mg.L^{-1}$	deionizada	Xi, Mallavarapu e Naidu, 2010
CAG F400	8,13	2 a 140 $\mu g.L^{-1}$	ultrapura	Chingombe, Saha e Wakeman, 2006

De acordo com dados da Tabela 22 observa-se que alguns trabalhos obtiveram valores de qm acima dos valores encontrados no presente estudo. Os valores de qm

para os três CAP deste trabalho tiveram valores inferiores aos encontrados por Salman, Njoku e Hameed (2011), Salman e Hameed (2010) e Loureiro (2012), apontando os adsorventes usados por estes autores apresentaram capacidade de adsorção de 2,4-D superior ao encontrado neste estudo. Por outro lado, nos trabalhos realizados por Xi, Mallavarapu e Naidu (2010) e Chingombe, Saha e Wakeman (2006) os autores obtiveram valores da capacidade de adsorção inferiores que os valores obtidos pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03.

Embora existam variações nas condições experimentais de alguns estudos, os CAP-01, CAP-02 e CAP-03 mostraram ter boa capacidade de adsorção de 2,4-D, comparado com os outros adsorventes. A comparação dos parâmetros de adsorção não é tão simples, uma vez que há grande variabilidade, uma vez que os materiais utilizados na fabricação do adsorvente e os processos de fabricação podem influenciar na capacidade de adsorção do composto. Somados às características físico-químicas do adsorvente e às condições experimentais do processo, que também são limitantes no processo de adsorção.

Vale salientar que condições experimentais como pH, força iônica, temperatura, concentração inicial, tempo de contato, velocidade de agitação da solução e grau de competição entre os solutos pelos sítios de adsorção influenciam no processo de adsorção (NG, *et al*., 2002; BANSAL e GOYAL, 2005; MULLER, 2008; DING, et al, 2012).

As referências apresentadas na Tabela 22 mostraram variação da concentração de 2,4-D para a construção das isotermas de adsorção. Com exceção de Loureiro (2012), que fixou a concentração em 100 $mg.L^{-1}$ de 2,4-D e variou as massas de CAP de 30 a 210 mg, os demais autores variaram a concentração do 2,4-D e fixaram uma massa de adsorvente na avaliação do processo de isoterma de adsorção.

Nota-se que no trabalho de Chingombe, Saha e Wakeman (2006) os autores utilizaram baixas concentrações de 2,4-D (2 a 140 $\mu g.L^{-1}$) e obtiveram baixos valores de qm (8,13 e 11,76 $mg.L^{-1}$) . Por outro lado, Xi, Mallavarapu e Naidu (2010) utilizaram altas concentrações de 2,4-D (50 a 500 $mg.L^{-1}$) e também obtiveram

baixos valores de qm (8,13 e 12,24 $mg.L^{-1}$) . Pode-se perceber que a concentração inicial é um fator importante no processo de adsorção.

Estudos realizados mostraram que a capacidade de adsorção do adsorvente aumenta a partir do aumento da concentração inicial de 2,4-D na solução (AKSU e KABASAKAL, 2004; LEGROURI, *et al*., 2005; CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006; GUPTA, *et al*., 2006; SALMAN e HAMEED, 2010). Isto pode ser atribuído a um aumento do gradiente da força motriz pelo aumento da concentração inicial (SHAARANI e HAMEED, 2010; SALMAN, NJOKU e HAMEED, 2011; SALMAN e AL-SAAD, 2012).

Bazrafshan, *et al*. (2013) avaliaram o tempo de contato na adsorção do 2,4-D em carvão ativado em água destilada, os autores verificaram que a taxa de adsorção do 2,4-D aumentou com o tempo e em seguida atingiu o equilíbrio, mantendo-se estável, após um tempo de contato de 45 minutos. Salman e Hameed (2010) obtiveram um tempo de 3,5 horas para a solução de 2,4-D atingir o equilíbrio. Nos dois trabalhos, a capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção do 2,4-D aumentaram significativamente durante a fase inicial de adsorção. Este fato pode ser atribuído ao grande número de sítios disponíveis para a adsorção na fase inicial e, com o passar do tempo, estes sítios vão sendo ocupados até atingirem o equilíbrio de adsorção.

Na Tabela 23, é apresentada a capacidade de adsorção dos carvões (qm), assim como as massas utilizadas nos ensaios de isoterma e o percentual de remoção do 2,4-D pelos CAP-01, CAP-02 e CAP-03, com o objetivo de compará-los quanto às suas eficiências de remoção do 2,4-D.

Tabela 23 - Massa de carvão, percentual de remoção do 2,4-D e capacidade de adsorção (qm) do CAP-01, CAP-02 e CAP-03.

	Água ultrapura			Água bruta		
Carvão	Massa de carvão (mg)	Remoção (%)	qm ($mg.g^{-1}$)	Massa de carvão (mg)	Remoção (%)	qm ($mg.g^{-1}$)
CAP-01	0,25	45,36	22,88	0,25	11,36	5,80
	0,50	89,73		0,50	25,20	
	0,75	94,10		0,75	33,28	
	1,00	97,66		1,00	44,67	
	1,25	98,34		1,25	63,87	
	1,50	99,00		1,50	67,68	
	2,00	98,59		2,00	81,84	
CAP-02	0,25	69,68	37,04	0,25	21,97	9,70
	0,50	96,24		0,50	32,91	
	0,75	98,39		0,75	45,44	
	1,00	98,64		1,00	65,39	
	1,25	99,52		1,25	81,43	
	1,50	99,27		1,50	90,88	
	2,00	98,55		2,00	93,92	
CAP-03	0,25	37,37	20,62	0,25	13,59	6,53
	0,50	66,93		0,50	24,26	
	0,75	79,98		0,75	32,08	
	1,00	86,42		1,00	48,43	
	1,25	90,26		1,25	59,84	
	1,50	94,67		1,50	69,28	
	2,00	98,09		2,00	78,95	

A Tabela 23 mostra as massas de carvão utilizadas nos ensaios de adsorção em AU e em AB, que variaram de 0,25 a 2,00 mg para cada carvão estudado. O percentual de remoção em AU mostrou-se variável para as massas menores de carvão e tornando-se mais estável com o incremento de massa.

Em água ultrapura o percentual de remoção do CAP-01 tornou-se mais estável a partir da massa 0,75 mg, atingindo o percentual de remoção de 94,10%. Com o CAP-02 verificou-se estabilidade do percentual de remoção a partir da massa 0,50 mg, tendo a remoção de 96,24%. Quanto ao CAP-03, o percentual de remoção tornou-se estável com massa de 1,25 mg obtendo-se remoção de 90,26%. Percebe-se que o CAP-02 foi o carvão que requereu a menor massa de carvão para atingir um percentual de remoção do 2,4-D cerca de 97%.

Para os ensaios realizados em água bruta, o percentual de remoção do 2,4-D não foi estável como em água ultrapura. O percentual de remoção superior a 90% foi apenas conseguido com o CAP-02, com o uso de massas a partir de 1,50 mg. O máximo percentual de remoção do 2,4-D pelo CAP-01 foi de 81,84%, 93,92% com o CAP-02 e 78,95% com o CAP-03, com o uso de 2,00 mg de carvão ativado.

A Tabela 23 mostra que o CAP-02 apresentou maior capacidade de adsorção (qm) em AU e em AB, quando comparados com os CAP-01 e CAP-03. Em AU, o valor de qm para o CAP-02 foi de 37,04 $mg.g^{-1}$ e em AB, 9,70 $mg.g^{-1}$. Observa-se que há um decréscimo na capacidade em adsortiva do carvão quando os ensaios são realizados em AB, e esse decréscimo também é observado para os CAP-01 e CAP-03.

A diminuição da capacidade adsortiva dos carvões ativados também foi representada em percentual de remoção do 2,4-D. Nos experimentos conduzidos em água ultrapura, com o uso de massa de carvão de 2,00 mg, as taxas de remoção do 2,4-D para o CAP-01, CAP-02 e CAP-03 foram 98,59%, 98,55% e 98,09%, enquanto que em água bruta as taxas foram 81,84%, 93,92% e 78,95%, respectivamente.

Resultados semelhantes foram encontrados na literatura, acerca da interferência de outros compostos no processo de adsorção. Autores verificaram redução da adsorção do composto alvo quando há presença de matéria orgânica na solução (PELEKANI e SNOEYINK, 1999; MATSUI, *et al*., 2003; DUDAMEL, *et al*., 2004; HUMBERT, *et al.,* 2008; KONER, PAL e ADAK, 2012; ZHANG, *et al*., 2013).

A redução da adsorção do 2,4-D pode ser devido à interferência de outros compostos presentes na água bruta, como a matéria orgânica, que são adsorvidos simultaneamente, podendo competir pelos mesmos sítios de adsorção ou bloquear o acesso do composto alvo aos poros do carvão ativado. Estudo realizado por Ebie, *et al*. (2001) demonstrou que o bloqueio dos poros do carvão ativado e competição entre os compostos são mecanismos que dependem das características do carvão ativado e composto alvo e da relação da concentração do composto alvo e a matéria orgânica.

Características do carvão ativado, como área superficial e distribuição da porosidade foram avaliadas no trabalho desenvolvido por Quinlivan, Li e Knappe (2005). Os autores verificaram que a área superficial específica BET não é o melhor indicador para avaliar a capacidade de um adsorvente remover micropoluente em água bruta, visto que o carvão que apresenta a menor área superficial específica foi o carvão que apresentou a maior capacidade de adsorção.

No presente trabalho, o CAP-02 foi o carvão que apresentou a melhor capacidade de adsorção, porém a área superficial específica BET do CAP-02 (568 $m^2.g^{-1}$) é menor que a do CAP-01 (630 $m^2.g^{-1}$). Tais resultados também são semelhantes ao trabalho de Loureiro (2012).

Quanto à distribuição da porosidade dos carvões estudados, o CAP-02 apresentou predominância de mesoporos, com 34,75% do volume total dos poros, enquanto que o CAP-01 apresentou uma porcentagem de mesoporos de 24,68%. O volume de mesoporos do CAP-02 foi um fator relevante na adsorção do 2,4-D em AB, a matéria orgânica presente na AB foi mais facilmente adsorvida nos poros maiores do CA, aumentando a adsorção do composto alvo. Segundo Quinlivan, Li e Knappe (2005) o carvão que possuir ampla gama de poros nos carvão leva à diminuição do impacto da matéria orgânica no processo de adsorção.

A capacidade adsortiva do carvão ativado também pode ser influenciada por suas características físico-químicas, além da porosidade e área superficial específica. No presente trabalho, observou-se que características como materiais voláteis, carbono fixo e teor de cinza foram significantes no processo de adsorção.

O CAP-02, apontado como o carvão com a maior capacidade de adsorção, possui baixo percentual de materiais voláteis (6,11%), quando comparado com o CAP-03 com 24,71%. O que pode justificar a baixa capacidade de adsorção do CAP-03, que apresentou menor valor de qm entre os carvões estudados.

O teor de carbono fixo refere-se à quantidade de carbono contido na amostra do CA, sendo um indicador de qualidade, tendo preferencia de uso para fins de adsorção o CA com elevado teor de carbono fixo. O CAP-02 apresentou percentual bastante

elevado, de 73,67%, enquanto que os CAP-01 e CAP-03 apresentaram teores de 54,30% e 32,00%, respectivamente. Valores estes que estão relacionados com a capacidade de adsorção dos carvões, que apresentam o desempenho CAP-02 > CAP-01 > CAP-03.

Em relação ao teor de cinzas, que também é um indicador de qualidade, de forma que o carvão que possuir menor percentual de teor de cinzas poderá ser o CA de melhor uso para processos de adsorção. Dessa maneira, o CAP-02 foi o carvão que apresentou o menor percentual de teor de cinzas (7,86%), e os CAP-01 e CAP-03 apresentaram elevados teores, de 34,91% e 29,50%, respectivamente. A boa capacidade adsortiva do CAP-02 também pode ser justicada devido ser o único carvão que apresentou valores semelhantes àqueles atribuídos por Jaguaribe, *et al*. (2005) como recomendáveis em processos de adsorção, em que o teor de cinzas não deve ser superior a 15%.

6. CONCLUSÕES

As metodologias de CLAE/DAD e EFS apresentaram resultados satisfatórios de linearidade, sensibilidade, precisão, limites de detecção e quantificação e recuperação, permitindo a detecção e quantificação do 2,4-D em baixas concentrações em água ultrapura e água bruta;

Características do carvão ativado em pó como teor de materiais voláteis, carbono fixo e teor de cinzas influenciaram na capacidade de adsorção do 2,4-D. O carvão ativado em pó que apresentou melhor resultado para estas características, também foi o CAP que apresentou melhores resultados de adsorção do 2,4-D em água ultrapura e água bruta;

As configurações dos gráficos de isoterma de adsorção do 2,4-D em água ultrapura indicaram isotermas de adsorção favoráveis. Em água bruta, a forma da isoterma de adsorção do CAP-02 apresentou comportamento pouco favorável e para os CAP-01 e CAP-03 apresentou adsorção não favorável;

O modelo de isoterma de Langmuir se ajustou melhor aos dados de adsorção do 2,4-D para os três carvões ativados em pó, tanto em AU quanto em AB, em relação ao modelo de isoterma de Freundlich;

Os parâmetros gerados pela isoterma do modelo de Langmuir apontaram o CAP-02 como o carvão com melhor capacidade de adsorção do 2,4-D entre os carvões estudados, para as duas matrizes de água (AU e AB);

Os ensaios de adsorção realizados em água bruta, os carvões ativados obtiveram redução da capacidade adsortiva do 2,4-D, quando comparados com os ensaios realizados em água ultrapura. Essa redução da adsorção pode ser devido à interferência de compostos, como a matéria orgânica, causada pela competição pelos mesmos sítios de adsorção ou pelo bloqueio da MO no acesso do 2,4-D aos poros do carvão ativado em pó;

O volume de mesoporos do CAP-02 contribuiu para a adsorção do 2,4-D em AB, uma vez que a matéria orgânica presente em AB é mais facilmente adsorvida pelos poros maiores do CAP. Devido ao 2,4-D possuir tamanho molecular pequeno (2,074 Å) este adsorvente é preferencialmente adsorvido pelos microporos (< 20 Å), diminuindo a competição entre a MO e o 2,4-D;

Para as condições utilizadas nesse trabalho o CAP-02 poderia ser utilizado para remoção do 2,4-D em sistemas de tratamento de água, considerando que apresentou remoção inferior ao valor determinado na Portaria MS nº 2914/2011, que é de 30 $\mu g.L^{-1}$.

7. RECOMENDAÇÕES

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

- Avaliar a remoção do 2,4-D na presença de outros agrotóxicos;

- Realizar isoterma de adsorção em diferentes condições experimentais, como a variação do pH para verificar a faixa de pH ideal na adsorção de 2,4-D pelos CA e a variação da concentração inicial do 2,4-D na solução;

- Avaliar a adsorção do 2,4-D por diferentes tipos de adsorventes;

- Realizar isoterma de adsorção em diferentes qualidades de água;

- Identificar a matéria orgânica natural presente na água bruta e avaliar sua influência na remoção do 2,4-D;

- Desenvolver metodologia de detecção e quantificação de matéria orgânica em cromatografia por exclusão molecular ou outra técnica que permita melhor caracterização da MO.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Consulta Pública nº 5, de 31 de março de 2003. **Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil**, Brasília, 02 de abril de 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Resolução RE nº 899 de 29 de maio de 2003.

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

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

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

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

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. American Water Works Association, Water Environmental Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed., Washington, 2012.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS – ASTM. D 3838-80 - Standard Test Method for Determination of Contact pH of Activated Carbon. Boroughtional, 1999.

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

ANDRADE, F.R. **Determinação eletroanalítica dos herbicidas 2,4-D e metribuzin em amostras de solo utilizando um eletrodo compósito de grafite-poliuretana**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Carlos, SP, 2008.

AUSTRALIAN WATER ASSOCIATION - AWA. **Australian Drinking Water Guidelines**. 4th ed., v.1, 2011. Disponível em: <http://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Australia/ADW%202011/ADWG%202011.pdf>. Acessado em: 28 jan. 2013.

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

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

AYRANCI, E.; HODA, N. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. **Chemosphere**, n 60, p. 1600–1607, 2005.

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

BAZRAFSHAN, E.; MOSTAFAPOUR, F.K.; FARIDI, H.; FARZADKIA, M; SARGAZI, S.; SOHRADI, A. Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) from aqueous environments using single-walled cardon nanotubes. **Health Scope**; 1 (2), 2013.

BICUDO, R.C. **Avaliação de Sistemas de Cromatografia Líquida Uni e Bidimensional Acoplados a Espectrometria de Massas na Análise do Proteoma dos Corpos Protéicos do Milho**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Carlos, SP, 2007.

BRANDÃO, C. C. S., SILVA, A. S. **Remoção de Cianotoxinas por Adsorção em Carvão Ativado**. In: Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. ABES, Rio de Janeiro, 2006. p. 415-465.

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 da outras providencias. **Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil,** Brasília, 12 de julho de 1989. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm >. Acesso em: 02 abr.2012.

_____. 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 n°. 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 Acesso em: 13 fev. 2012.

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

BREGA, R.S. **Remoção do Herbicida 2,4-D por meio do Tratamento Convencional da Água e Adsorção em Carvão Ativado Granular em Escala**

Piloto. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

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

CARNEIRO, F.F.; PIGNATI, W.; RIGOTTO, R.M.; AUGUSTO, L.G.S.; RIZOLLO, A.; MULLER, N.M.; ALEXANDRE, V.P.; FRIEDRICH, K. & MELLO, M.S.C. **Dossiê ABRASCO - Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Associação Brasileira de Saúde Coletiva: Rio de Janeiro, 1ª Parte, 98p, abril 2012.

CHAIN, C.F.; PLESE, L.P.M.; CONSOLIN-FILHO, N. **Monitoramento do Rio Iquiri no Município de Capixaba/AC do herbicida 2,4-D utilizado na cultura da cana de açúcar**. V Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. Maceió, 2010.

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. **Journal of Colloid and Interface Science**, n 297, p. 434–442, 2006.

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

DIAZ-FLORES, P.E.; LEYVA-RAMOS, R.; RANGEL-MENDEZ, J.R.; ORTIZ, M.M., GUERREIRO-CORONADO, R.M. e BARRON-MENDOZA, J. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution on activated carbon cloth. **Journal of Environmental Engineering and Management**, v 16, n 4, p. 249-257, 2006.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2 ed, v 2. São Paulo: Rima, 2005.

DING, L. **Mechanisms of competitive adsorption between trace organic contaminants and natural organic matter on activated carbon**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). University of Illinois at Urbana, Champaign, 2010.

DING, J.; LU, X.; DENG, H.; ZHANG, X. Adsorptive Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) from Aqueous Solutions Using MIEX Resin. **Industrial & Eng. Chemistry Research**, n 51, p. 11226−11235, 2012.

DUDAMEL, W.; CAZEAUDMEC, Y.; WOLBERT, D.; LAPLANCHE, D.W. Reducción de los pesticidas del agua en presencia de materia orgânica - Modelado de la adsorción sobre carbón activado. **Ingeniería Química**, p. 161-175, 2004.

EBIE, K.; LI, F.; AZUMA, Y.; YUASA, A.; HAGISHITA, T. Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. **Wat. Res**. v. 35, n. 1, p. 167-179, 2001.

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.

FONSECA, A.C.C. **Produção de carvão ativado utilizando como precursor borra de café e sua aplicação na adsorção de fenol**. 51f. Monografia (Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais) - Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

GARCIA, E.G. **Avaliação das conseqüências da "lei dos agrotóxicos" nas intoxicações e nas classificações toxicológica e de potencial de periculosidade ambiental no período de 1990 a 2000**. 202f. Tese (Doutorado em Saúde Ambiental), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

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.

GUPTA, V.K.; SUHAS, I.A.; SAINI, V.K. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. **Journal of Colloid and Interface Science**, n 299, p. 556–563, 2006.

GUERRA, J.F. **Remoção do Herbicida 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4-D) no Tratamento Convencional de Água e Associado à Adsorção em Carvão Ativado em Pó (CAP) em Escala Piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

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**. 4th 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 >. Acessado em: 28 jan. 2013.

HUMBERT, H.; GALLARD, H.; SUTY, H.; CROUE, J. Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC). **Water Research**, n 42, p. 1635 – 1643, 2008.

IBAMA. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Brasília: Ibama, 84 p., 2010.

IBGE. **Atlas de saneamento 2011**. Rio de janeiro, 268 p., 2011.

IBGE. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável.** nº 7. 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/recursosnaturais/ids/ids2010.pdf>. Acessado em: 08 jun. 2014.

IBGE. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável.** nº 9. 2012. Disponível em: <ftp://geoftp.ibge.gov.br/documentos/recursos_naturais/indicadores_desenvolvimento_sustentavel/2012/ids2012.pdf>. Acessado em: 08 jun. 2014.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA - IPEA. **Radar: Tecnologia, produção e comércio exterior**. Diretoria de Estudos e Políticas Setoriais de Inovação, Regulação e Infraestrutura. n. 20, Brasília, jun. 2009.

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. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf Acesso em: 14 fev. 2014.

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.** v..54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.

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

KARATEPE, N.; KUÇUKBAYRAK, S. Proximate analysis of some Turkish lignites by thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, 212, p. 147-150, 1993.

KONER, S.; PAL, A.; ADAK, A. Use of Surface Modified Silica gel factory Waste for Removal of 2,4-D Pesticide from Agricultural Wastewater: A case study**. Int. J. Environ. Res**., n 6, v 4, p. 995-1006, 2012.

KURODA, E.K.; ALBUQUERQUE JÚNIOR, E.C.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J.C. **Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas**. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

LANÇAS, F.M. **Extração em Fase Sólida (SPE)**. São Carlos, SP: RiMa, 2004, 96p.

LANÇAS, F. M. **Cromatogafia líquida moderna: HPLC/CLAE.** Campinas, SP: 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.

LEAL, W.P. R**emoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por adsorção em carvão ativado pulverizado associado ao tratamento convencional de água para consumo humano.** 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

LEGROURI, A.; LAKRAIMI, M.; BARROUG, A.; DE ROY, A.; BESSE, J.P. Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc–aluminium–chloride layered double hydroxides. **Water Research**, n. 39, p. 3441–3448, 2005.

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

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

LOUREIRO, L.F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de analises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. Dissertação (Mestrado Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, ES, 2012.

MARCHESAN, E.; SARTORI, G.M.S.; AVILA, L.A.; MACHADO, S.L.O.; ZANELLA, R.; PRIMEL, E.G.; MACEDO, V.R.M.; MARCHEZAN, M.G. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, v.40, n. 5, p. 1053-1059, 2010.

MARTINS , T.D.; SEOLATTO, A.A.; CANEVESI, R.; VEIT, M.T.; SILVA, E.A. **Aplicação das teorias de adsorção ideal e real na modelagem da biossorção da mistura cr2+-ni2+ pela alga marinha *Sargassum filipendula*.** Anais do I Seminário Internacional de Ciência, Tecnologia e Ambiente. Cascavel, PR, abril 2009.

MASSCHELEIN, W. J. **Unit Processes in Drinking Water Treatment**. Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA, 1992.

MATSUI, Y.; FUKUDA, Y.; INOUE, T.; MATSUSHITA, T. Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. **Water Research**, n 37, p. 4413–4424, 2003.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw-Hill International Editions, 5 ed., 1993.

MENDONÇA, R.L. **Determinação de aleloquímicos por HPLC/UV-vis em extratos aquosos de sementes de c*anavalia ensiformis* e estudo da atividade alelopática**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

MULLER, C.C. **Avaliação da utilização de carvão ativado em pó na remoção de microcistina em água para abastecimento público**. Dissertação (Mestrado em Ecologia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2008.

MURANAKA, C.T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

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

NEWCOMBE, G. Activated carbon and soluble humic substances: adsorption, desorption, and surface charge effects. **J. Colloid Interface Sci**. 164, 452-462, 1994.

NG, C.; LOSSO, J.N.; MARSHALL, W.E.; RAO, R. M. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. **Bioresource Technology,** n 85, p. 131-135, 2002.

NJOKU, V.O.; HAMEED, B.H. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H3PO4 for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption. **Chemical Engineering Journal**, n 173, p. 391– 399, 2011.

OPAS - ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE. **Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos**. Ministério da Saúde. Brasília, 1997.

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V.L. Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. **Wat. Res**. v. 33, n. 5, p. 1209-1219, 1999.

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

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

QI, S.; SCHIDEMAN, L.C. An overall isotherm for activated carbon adsorption of dissolved natural organic matter in water. **Water Research**, n 42, p. 3353 – 3360, 2008.

QUINLIVAN, P.A.; LI, L.; KNAPPE, D.R.U. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. **Water Research**, n. 39, p. 1663-1673, 2005.

RAMALHO, E.M.R. **Adsorção multicomponente de fenóis.** Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Portugal, 1993.

RANGEL, C.F.; ROSA, A.C.S.; SARCINELLI, P.N. Uso de agrotóxicos e suas implicações na exposição ocupacional e contaminação ambiental. Rio de Janeiro, **Cad. Saúde Colet**., v. 19, n. 4, p. 435-442, 2011.

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

ROSA, A.A. **Pré-cloração associada à adsorção em carvão ativado em pó e flotação por ar dissolvido na remoção de microcistina presente em três diferentes concentrações em águas provenientes de reservatório eutrofizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade de São Paulo. São Carlos, SP, 2008.

ROZÁRIO, A**. Avaliação da remoção do acido 2,4-diclorofenoxiacetico (2,4-D) em águas através do uso de carvão granular (CAG) em pequenas colunas (escala experimental)**. 208 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

SALMAN, J.M.; AL-SAAD, K.A. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto date seeds activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, **International Journal of Chemical Sciences**, 10 (2), p. 677-690, 2012.

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

SCHETTINO JR, M.A. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH**. 79f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2004.

SCHETTINO JR, M.A.; FREITAS, F.C.C.; CUNHA, A.G.; EMMERICH, F.G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007.

SCHNEIDER, E.L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 93 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.

SHAARANI, F.W.; HAMEED, B.H. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste. **Desalination**, n 255, p. 159–164, 2010.

SILVA, A.S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia ambiental e recursos hídricos). Universidade de Brasília, 2005.

SING, L. **Mechanisms of competitive adsorption between trace organic contaminants and natural organic matter on activated carbon**. Tese (Doutorado Engenharia). College of the University of Illinois at Urbana. Champaign, 2010

SOUZA, K.B. **Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) pelo sistema convencional de tratamento de água e pelo processo de nanofiltração.** 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

SOUZA, A.; MEDEIROS, A.R.; SOUZA, A.C.; WINK, M.; SIQUEIRA, I.R.; FERREIRA, M.B.C.; FERNANDES, L.; HIDALGO, M.P.L.; TORRES, I.L.S. Avaliação do impacto da exposição a agrotóxicos sobre a saúde de população rural. Vale do Taquari (RS, Brasil). **Ciência & Saúde Coletiva**, 16(8), p. 3519-3528, 2011.

TONG, K.S. KASSIM, M.J. AZRAA, A. Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent Uncaria gambir: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, n 170, p. 145–153, 2011.

VIEIRA, E. **impacto ambiental em área com aplicação de agrotóxicos no município de Brotas-SP.** 129f. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2012.

VIEIRA, E.M.; PRADO, A.G.S.; LANDGRAF, M.D.; REZENDE, M.O.O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, 22(3), p. 305-308, 1999.

USEPA. **National Primary Drinking Water Regulations**, 2009. Disponivel em: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf>. Acessado em: 28 jan.2013.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water Quality**. Geneva, 4 ed, 2011. Disponível em: http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf. Acesso em: 19 Jan. 2013.

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

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

ZHANG, J.; SHI, B.; LI, T.; WANG, D. Adsorption of methyl parathion on PAC from natural waters: the effect of NOM on adsorption capacity and kinetics. **Adsorption**, n 19, p. 91–99, 2013.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Resultados das análises do processo de validação do método cromatográfico.

Tabela 24 - Concentração de 2,4-D (µg.L^{-1}) empregadas no ensaio de Linearidade, suas respectivas áreas dos sinais cromatográficos, áreas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variância (CV).

2,4-D (µg.L-1)	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6	Área 7	Área média	DP (%)	CV (%)
20	9390,10	9208,00	9235,40	9493,80	9454,80	10078,30	9340,90	9457,33	2,93	3,10
30	11654,90	10831,10	9860,70	11032,20	10697,20	11231,80	11110,30	10916,89	5,58	5,11
50	22708,00	22015,10	23079,10	22802,90	22499,30	22092,60	22295,20	22498,89	3,90	1,73
76	35111,20	34166,40	34814,80	35973,10	35598,20	33993,20	34521,50	34882,63	7,29	2,09
100	45110,70	46064,10	47311,70	46835,50	46019,70	45863,20	45212,30	46059,60	7,99	1,73
126	56373,40	55829,70	55484,80	56284,90	57445,30	58003,00	56697,90	56588,43	8,83	1,56
150	68164,60	69533,40	68163,40	68231,80	66675,90	67960,10	69091,50	68260,10	9,07	1,33
300	126212,00	129046,40	129927,10	126618,50	127371,90	128654,40	126130,50	127708,69	15,08	1,18

Tabela 25 - Resultados da avaliação da recuperação 2,4-D em diferentes concentrações em amostras de água ultrapura.

Concentração adicionada ($\mu g.L^{-1}$)	Concentração obtida ($\mu g.L^{-1}$)	Recuperação média (%)	Desvio padrão	CV (%)
1	0,99	98,95	0,073	7,40
3	3,01	100,39	0,112	3,70
5	5,00	100,00	0,281	5,60
Média das recuperações		**99,78**	**0,74**	**0,75**

Tabela 26 - Resultados da avaliação da recuperação 2,4-D em diferentes concentrações em amostras de água bruta.

Concentração adicionada ($\mu g.L^{-1}$)	Concentração obtida ($\mu g.L^{-1}$)	Recuperação média (%)	Desvio padrão	CV (%)
1	0,97	96,66	0,03	3,60
3	3,32	110,76	0,24	7,23
5	5,40	108,00	0,15	2,85
Média das recuperações		**105,14**	**7,47**	**7,11**

APÊNDICE B - Parâmetros para elaboração das isotermas de Freundlich e Langmuir em água ultrapura e água bruta para os CAP-01, CAP-02 e CAP-03.

Tabela 27 – Dados de isoterma de adsorção do CAP-01 em água ultrapura, com suas respectivas massas de carvão, concentrações inicial e final de 2,4-D, concentrações no equilíbrio (qe), massa adsorvida de 2,4-D, logaritmos de Ce e qe, percentual de remoção do 2,4-D e relação Ce/qe.

Massa de carvão (mg)	Concentração inicial de 2,4-D (µg/L)	Concentração final de 2,4-D (µg/L) Ce	Concentração no equilíbrio (µg/mg) qe	Massa adsorvida de 2,4-D (µg)	log Ce	log qe	Remoção (%)	Ce/qe
0,25	60,16	32,87	21,83	5,46	1,52	1,34	45,36	1,51
0,50	60,16	6,18	21,59	10,80	0,79	1,33	89,73	0,29
0,75	60,16	3,55	15,10	11,32	0,55	1,18	94,10	0,24
1,00	60,16	1,41	11,75	11,75	0,15	1,07	97,66	0,12
1,25	60,16	1,00	9,47	11,83	0,00	0,98	98,34	0,11
1,50	60,16	0,60	7,94	11,91	-0,22	0,90	99,00	0,08
2,00	60,16	0,85	5,93	11,86	-0,07	0,77	98,59	0,14

Tabela 28 - Dados de isoterma de adsorção do CAP-01 em água bruta, com suas respectivas massas de carvão, concentrações inicial e final de 2,4-D, concentrações no equilíbrio (qe), massa adsorvida de 2,4-D, logaritmos de Ce e qe, percentual de remoção do 2,4-D e relação Ce/qe.

Massa de carvão (mg)	Concentração inicial de 2,4-D (µg/L)	Concentração final de 2,4-D (µg/L) Ce	Concentração no equilíbrio (µg/mg) qe	Massa adsorvida de 2,4-D (µg)	log Ce	log qe	Remoção (%)	Ce/qe
0,25	61,47	54,49	5,58	1,40	1,74	0,75	11,36	9,76
0,50	61,47	46,98	5,80	2,90	1,67	0,76	23,57	8,11
0,75	61,47	41,01	5,46	4,09	1,61	0,74	33,28	7,52
1,00	61,47	34,01	5,49	5,49	1,53	0,74	44,67	6,19
1,25	61,47	22,21	6,28	7,85	1,35	0,80	63,87	3,54
1,50	61,47	19,87	5,55	8,32	1,30	0,74	67,68	3,58
2,00	61,47	11,16	5,03	10,06	1,05	0,70	81,84	2,22

Tabela 29 - Dados de isoterma de adsorção do CAP-02 em água ultrapura, com suas respectivas massas de carvão, concentrações inicial e final de 2,4-D, concentrações no equilíbrio (qe), massa adsorvida de 2,4-D, logaritmos de Ce e qe, percentual de remoção do 2,4-D e relação Ce/qe.

Massa de carvão (mg)	Concentração inicial de 2,4-D (µg/L)	Concentração final de 2,4-D (µg/L) Ce	Concentração no equilíbrio (µg/mg) qe	Massa adsorvida de 2,4-D (µg)	log Ce	log qe	Remoção (%)	Ce/qe
0,25	60,16	18,24	33,54	8,38	1,26	1,53	69,68	0,54
0,50	60,16	2,26	23,16	11,58	0,35	1,36	96,24	0,10
0,75	60,16	0,97	15,78	11,84	-0,01	1,20	98,39	0,06
1,00	60,16	0,82	11,87	11,87	-0,09	1,07	98,64	0,07
1,25	60,16	0,29	9,58	11,97	-0,54	0,98	99,52	0,03
1,50	60,16	0,44	7,96	11,94	-0,36	0,90	99,27	0,06
2,00	60,16	0,87	5,93	11,86	-0,06	0,77	98,55	0,15

Tabela 30 - Dados de isoterma de adsorção do CAP-02 em água bruta, com suas respectivas massas de carvão, concentrações inicial e final de 2,4-D, concentrações no equilíbrio (qe), massa adsorvida de 2,4-D, logaritmos de Ce e qe, percentual de remoção do 2,4-D e relação Ce/qe.

Massa de carvão (mg)	Concentração inicial de 2,4-D (µg/L)	Concentração final de 2,4-D (µg/L) Ce	Concentração no equilíbrio (µg/mg) qe	Massa adsorvida de 2,4-D (µg)	log Ce	log qe	Remoção (%)	Ce/qe
0,25	61,71	48,15	10,85	2,71	1,68	1,04	21,97	4,44
0,50	61,71	41,40	8,12	4,06	1,62	0,91	32,91	5,10
0,75	61,71	33,67	7,48	5,61	1,53	0,87	45,44	4,50
1,00	61,71	21,36	8,07	8,07	1,33	0,91	65,39	2,65
1,25	61,71	11,46	8,04	10,05	1,06	0,91	81,43	1,43
1,50	61,71	5,63	7,48	11,22	0,75	0,87	90,88	0,75
2,00	61,71	3,75	5,80	11,59	0,57	0,76	93,92	0,65

Tabela 31 - Dados de isoterma de adsorção do CAP-03 em água ultrapura, com suas respectivas massas de carvão, concentrações inicial e final de 2,4-D, concentrações no equilíbrio (qe), massa adsorvida de 2,4-D, logaritmos de Ce e qe, percentual de remoção do 2,4-D e relação Ce/qe.

Massa de carvão (mg)	Concentração inicial de 2,4-D (µg/L)	Concentração final de 2,4-D (µg/L) Ce	Concentração no equilíbrio (µg/mg) qe	Massa adsorvida de 2,4-D (µg)	log Ce	log qe	Remoção (%)	Ce/qe
0,25	60,24	37,73	18,01	4,50	1,58	1,26	37,37	2,10
0,50	60,24	19,92	16,13	8,06	1,30	1,21	66,93	1,24
0,75	60,24	12,06	12,85	9,64	1,08	1,11	79,98	0,94
1,00	60,24	8,18	10,41	10,41	0,91	1,02	86,42	0,79
1,25	60,24	5,87	8,70	10,87	0,77	0,94	90,26	0,67
1,50	60,24	3,21	7,60	11,41	0,51	0,88	94,67	0,42
2,00	60,24	1,15	5,91	11,82	0,06	0,77	98,09	0,19

Tabela 32 - Dados de isoterma de adsorção do CAP-03 em água bruta, com suas respectivas massas de carvão, concentrações inicial e final de 2,4-D, concentrações no equilíbrio (qe), massa adsorvida de 2,4-D, logaritmos de Ce e qe, percentual de remoção do 2,4-D e relação Ce/qe.

Massa de carvão (mg)	Concentração inicial de 2,4-D (µg/L)	Concentração final de 2,4-D (µg/L) Ce	Concentração no equilíbrio (µg/mg) qe	Massa adsorvida de 2,4-D (µg)	log Ce	log qe	Remoção (%)	Ce/qe
0,25	60,19	52,01	6,54	1,64	1,72	0,82	13,59	7,95
0,50	60,19	45,59	5,84	2,92	1,66	0,77	24,26	7,81
0,75	60,19	40,88	5,15	3,86	1,61	0,71	32,08	7,94
1,00	60,19	31,04	5,83	5,83	1,49	0,77	48,43	5,32
1,25	60,19	24,17	5,76	7,20	1,38	0,76	59,84	4,19
1,50	60,19	18,49	5,56	8,34	1,27	0,75	69,28	3,33
2,00	60,19	12,67	4,75	9,50	1,10	0,68	78,95	2,67

Tabela 33 - Equações obtidas a partir da linearização das isotermas de Langmuir e Freundlich em água ultrapura e em água bruta para os CAP-01, CAP-02 e CAP-03.

Carvão	**Água Ultrapura**		**Água Bruta**	
	Langmuir	**Freundlich**	**Langmuir**	**Freundlich**
CAP-01	y=0,0437x+0,00006	y=0,3126x+1,8982	y=0,1725x+0,0001	y=0,0574x+0,8396
CAP-02	y=0,027x+0,00005	y=0,37x+2,1972	y=0,1031x+0,0004	y=0,1393x+1,1434
CAP-03	y=0,0485x+0,0003	y=0,3439x+1,7528	y=0,1532x+0,0007	y=0,1371x+0,9597