



**Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola Politécnica & Escola de Química
Programa de Engenharia Ambiental**

**REMOÇÃO DE PESTICIDAS EM SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO
OS PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E
OZONIZAÇÃO**

Bruna Garcia Pagliari

2016



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola Politécnica & Escola de Química
Programa de Engenharia Ambiental

Bruna Garcia Pagliari

REMOÇÃO DE PESTICIDAS EM SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO OS
PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E OZONIZAÇÃO

Rio de Janeiro
2016



UFRJ

Bruna Garcia Pagliari

REMOÇÃO DE PESTICIDAS EM SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO OS
PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E OZONIZAÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora:

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Rio de Janeiro
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Pagliari, Bruna Garcia

Remoção de pesticidas em soluções aquosas utilizando os processos de adsorção em carvão ativado e ozonização / Bruna Garcia Pagliari. – 2016.

122 f.: il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2016.

Orientadora: Fabiana Valéria da Fonseca

1.Micropoluentes orgânicos. 2.Pesticidas. 3.Soluções aquosas. 4.Carvão ativado. 5.Isotermas de adsorção. 6.Curva de ruptura. 7.Processos Oxidativos Avançados 8. Ozonização I. Araújo, Fabiana V. F.. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. III. Título.



UFRJ

REMOÇÃO DE PESTICIDAS EM SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO OS PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E OZONIZAÇÃO

Bruna Garcia Pagliari

Orientadora: Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada pela Banca:

Prof^a. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc., UFRJ

Prof^a. Bianca Ramalho Quintaes, D.Sc., COMLURB

Prof^a. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc., UFRJ

Prof^a. Magali Christe Cammarota, D.Sc., UFRJ

Rio de Janeiro
2016

*“Dedico esta dissertação aos
meus pais, Iara e Geronimo, e a
meu namorado Geraldo.”*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre me abençoando, me iluminando e guiando meus passos para que eu possa vencer todos os obstáculos que a vida me impõe.

Aos meus pais Iara e Geronimo, que sempre me apoiaram, incentivaram e batalharam para que eu chegasse até aqui. Sem eles esse sonho não teria se realizado.

A meu namorado Geraldo, pelo amor, dedicação, por sempre me apoiar, incentivar e ajudar e pelos momentos de carinho e descontração.

A minha orientadora D.Sc. Fabiana Valéria da Fonseca, pela sua disponibilidade, interesse, paciência e dedicação com que me recebeu e pela contribuição de grande importância para a realização deste trabalho.

Aos meus estagiários, Leonardo e Kleby, pela ajuda durante a realização das análises laboratoriais.

Aos técnicos do laboratório, Mariana e Leandro, pela ajuda durante a realização das análises, sempre prontamente disponíveis em ajudar no que fosse possível.

Aos colegas do laboratório Labtare, Vitor, Déborah, Alyne, Carla, e do Mestrado, Rodrigo, Bárbara, Marllon, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Enfim, sou grata a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização desta dissertação.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

(Madre Tereza de Calcutá)

RESUMO

PAGLIARI, Bruna Garcia. **Remoção de pesticidas em soluções aquosas utilizando os processos de adsorção em carvão ativado e ozonização**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

O crescente uso de pesticidas na agricultura pode ser considerado uma influência negativa na qualidade dos recursos hídricos, devido sua longa permanência no meio ambiente. Mesmo em baixas concentrações, da ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L , os pesticidas podem ser nocivos à saúde humana, principalmente por serem considerados desreguladores endócrinos e carcinogênicos. O tratamento convencional de águas, não apresenta eficiente remoção de micropoluentes orgânicos, podendo ocorrer à necessidade do emprego de tecnologias avançadas de tratamento. O presente trabalho teve por objetivo realizar um estudo sobre a remoção dos pesticidas Paraquat e 2,4-D, em soluções aquosas, utilizando as tecnologias avançadas de adsorção em carvão ativado e ozonização. O carvão ativado Carbomafra C119, apresentou melhores resultados de remoção de pesticida do que o carvão Brascarbo Hidroactiv HC-900. Foi obtida melhor interação de adsorção com o pesticida 2,4-D do que com o Paraquat. Em relação aos testes rápidos em coluna de pequena escala, o carvão Carbomafra C119 apresentou uma maior capacidade de adsorção do pesticida 2,4-D, com uma remoção de aproximadamente 99% do pesticida 2,4-D durante 3840 minutos de operação da coluna, sendo possível filtrar praticamente 95% da solução de pesticida até que o carvão alcançasse a ruptura. O pesticida Paraquat, houve a saturação do leito com aproximadamente 70% do volume total filtrado após 1440 minutos de operação da coluna. O processo de ozonização se mostrou efetivo na degradação do pesticida 2,4-D, com maior eficiência em pH 11. A remoção de COT foi de 65,3%, indicando uma maior mineralização do composto quando comparado aos ensaios em pH 3 (ozonólise) e pH 7. Os processos investigados nesse estudo apresentaram boa eficiência na remoção dos pesticidas 2,4-D e Paraquat em soluções aquosas.

Palavras-chave: Micropoluentes orgânicos. Pesticidas. Soluções aquosas. Carvão ativado. Isotermas de adsorção. Curva de ruptura. Processos Oxidativos Avançados. Ozonização.

ABSTRACT

PAGLIARI, Bruna Garcia. **Removal of pesticides in aqueous solutions using processes of adsorption activated carbon and ozonation**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertation (Master's Degree) – Environmental Engineering Program, Polytechnic School and Chemistry School, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

The increasing use of pesticides in agriculture can be considered a negative influence to hydro quality resources due to their long permanence in the environment. Even in low concentration, $\mu\text{g/L}$ and ng/L levels, pesticides can be harmful to human health, especially because they of their endocrine disruption and carcinogenic effects. The usual procedure of water treatment is rarely an effective organic micro-pollutants removal and is often required the use of advanced technologies. This dissertation aims to present the results of the analysis performed on the pesticides removal ('Paraquat' and '2,4-D') in aqueous solutions by using advanced technologies of activated coal adsorption and ozonation. The activated coal 'Carbomafra C119' showed better results for pesticides removal than the 'Brascarbo Hidroactiv HC-900'. Also a better adsorption interaction was obtained with the pesticide '2,4-D' than with 'Paraquat'. Considering the results of the Rapid Small Scale Column Test (RSSCT), the coal 'Carbomafra C119' showed to have a higher adsorption capacity of '2,4-D' pesticide removing approximately 99% after 3840 minutes in the column, being possible to filter almost 95% of the pesticide solution until the coal breaks. The pesticide 'Paraquat', although, saturated approximated 70% of the total volume filtered after 1440 minutes operating in the column. The ozonation process showed to be effective for the pesticide '2,4-D' degradation, even more when the pH 11 was used. It was removed 65,3% of Total Organic Carbon (TOC), which indicates a higher mineralization of the composite when compared with the pH3 (ozonolization) and pH7 tests. The results from the investigated processes in this study showed to be a quite effective way to remove the '2,4-D' and 'Paraquat' pesticides in aqueous solutions.

Keyword: Organic Micropollutants. Pesticides. Aqueous solutions. Activated coal. Adsorption isotherms. Breakthrough curve. Advanced Oxidation Processes. Ozonation.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE QUADROS E TABELAS

LISTA DE SIGLAS

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 Objetivo geral	21
2.2 Objetivos específicos.....	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 A importância da água.....	22
3.1.1 Os usos múltiplos da água	22
3.1.2 A qualidade da água.....	25
3.2 Micropoluentes orgânicos.....	27
3.2.1 Pesticidas	28
3.2.1.1 Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético	32
3.2.1.2 Paraquat.....	34
3.3 Carvão ativado	36
3.3.1 Produção de carvão ativado.....	36
3.3.2 Propriedades do carvão ativado.....	38
3.4 Adsorção	41
3.4.1 Cinética de adsorção.....	42
3.4.2 Isotermas de adsorção	43
3.4.2.1 Isoterma de Freundlich.....	48
3.4.2.2 Isoterma de Langmuir.....	49
3.4.2.3 Isoterma BET (Brunauer, Emmet e Teller	51
3.4.3 Adsorção em leito fixo	52
3.4.3.1 Curva de ruptura.....	52
3.4.4 Coluna rápida de pequena escala ou RSSCT (Rapid Small Scale Column Tests)	54
3.5 Processos oxidativos avançados	56
3.5.1 Ozônio.....	58
3.6 Pesticidas em águas	63
5 METODOLOGIA	70

5.1 Adsorção em carvão ativado	70
5.1.1 Preparo de soluções dos pesticidas	70
5.1.2 Carvão ativado	70
5.1.1.1 Isoterma de adsorção	71
5.1.1.2 Preparo do carvão	71
5.1.1.3 Ensaio de adsorção	71
5.2.1.1 Curva de ruptura.....	72
5.2.1.2 Preparo do carvão	72
5.2.1.3 Preparo, montagem e operação da coluna	73
5.2 Processo oxidativo avançado (POA)	75
5.2.1 Preparo da solução do 2,4-D.....	75
5.2.2 Ozonização	76
4.3 Metodologias analíticas	77
4.3.1 Carbono orgânico total (COT)	77
4.3.2 Análise do pesticida.....	78
4.3.3 Curva de calibração.....	78
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
6.1 Adsorção em carvão ativado	79
6.1.1 Curva de calibração.....	79
6.1.2 Isoterma de adsorção.....	79
6.1.3 Curva de ruptura.....	88
6.2 Processo oxidativo avançado: ozonização	91
6.2.1 Influência do pH da reação.....	91
6.2.2 Influência da concentração de entrada de O ₃	95
7 CONCLUSÃO	97
8 RECOMENDAÇÕES.....	99
REFERÊNCIAS.....	100
APÊNDICE 1	118
APÊNDICE 2.....	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula Estrutural do pesticida 2,4-D	32
Figura 2: Fórmula Estrutural do pesticida Paraquat	34
Figura 3: Corte esquemático mostrando a diferença entre um carvão comum e um carvão ativado	37
Figura 4: Diferenciação dos poros internos do carvão ativado segundo as dimensões, microporos, mesoporos e macroporos	39
Figura 5: Representação dos diferentes tipos de poros do carvão ativado: (a), (b) e (c) aberto sendo (b) gargalo de garrafa e (c) cilíndrico; (d) fechado e (e) rugosidade da superfície	40
Figura 6: Isotermas de adsorção	45
Figura 7: Isoterma de adsorção Tipo I classificada por BRAUNER <i>et al.</i> (1940).....	46
Figura 8: Isoterma de adsorção Tipo II classificada por BRAUNER <i>et al.</i> (1940).....	47
Figura 9: Isoterma de adsorção Tipo III classificada por BRAUNER <i>et al.</i> (1940).....	47
Figura 10: Isoterma de adsorção Tipo IV classificada por BRAUNER <i>et al.</i> (1940) ..	48
Figura 11: Isoterma de adsorção Tipo V classificada por BRAUNER <i>et al.</i> (1940) ...	48
Figura 12: Processo de adsorção em coluna de leito fixo até a curva de ruptura	52
Figura 13: Teste de Coluna Rápida de Pequena Escala (RSSCT)	55
Figura 14: Mecanismo da reação de ozonólise proposto por Criegee	59
Figura 15: Mecanismo de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso (MO: Matéria orgânica; MO _{ox} : Matéria orgânica oxidada)	61
Figura 16: Coluna de vidro montada	74
Figura 17: Esquema do sistema de adsorção em coluna rápida de pequena escala (RSSCT) utilizando carvão ativado granular onde 1) Galão de alimentação, 2) Bomba dosadora 3) Galão de saída 4) Coluna de Carvão Ativado	75
Figura 18: Esquema do sistema de ozonização 1) Analisador de ozônio 2) Gerador de ozônio 3) Coluna de contato	77
Figura 19: Isoterma do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Carbomafra C119, ajuste dos dados em relação à absorvância. a) modelo de Freundlich e b) modelo de Langmuir	80

Figura 20: Isoterma do pesticida Paraquat utilizando o carvão ativado Carbomafra C119, ajuste dos dados em relação à absorvância. a) modelo de Freundlich e b) modelo de Langmuir.....	80
Figura 21: Isoterma do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv HC-900, ajuste dos dados em relação à absorvância. a) modelo de Freundlich e b) modelo de Langmuir.....	81
Figura 22: Isoterma do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Carbomafra C119, ajuste dos dados em relação ao COT. a) modelo de Freundlich e b) modelo de Langmuir	84
Figura 23: Isoterma do pesticida Paraquat utilizando o carvão ativado Carbomafra C119, ajuste linear dos dados em relação ao COT. a) modelo de Freundlich e b) modelo de Langmuir.....	85
Figura 24: Isoterma do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv HC-900, ajuste dos dados em relação ao COT. a) modelo de Freundlich e b) modelo de Langmuir.....	85
Figura 25: Isoterma do pesticida Paraquat utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv HC-900, ajuste linear dos dados em relação ao COT. a) modelo de Freundlich e b) modelo de Langmuir	86
Figura 26: Curva de ruptura do pesticida 2,4-D.....	89
Figura 27: Curva de ruptura do pesticida Paraquat.....	89
Figura 28: Variação na concentração do pesticida 2,4-D antes e após a ozonização com $[O_3]_G$ entrada = 20mg/L em pH = 3,0, em diferentes tempos de reação de ozonização	91
Figura 29: Variação na concentração do pesticida 2,4-D antes e após a ozonização com $[O_3]_G$ entrada = 20mg/L em pH = 7,0, em diferentes tempos de reação de ozonização	92
Figura 30: Variação na concentração do pesticida 2,4-D antes e após a ozonização com $[O_3]_G$ entrada = 20mg/L em pH = 11, em diferentes tempos de reação de ozonização	93
Figura 31: Carbono orgânico total inicial da solução de pesticida, e para 3 pHs diferentes após 60 minutos de ozonização, com $[O_3]$ entrada = 20mg/L.....	94
Figura 32: Varredura da absorvância na faixa entre 190 e 590nm, para a solução de $[O_3]$ entrada = 7mg/L, em diferentes tempos de reação de ozonização, com pH = 11	95

Figura 33: Varredura da absorvância na faixa entre 190 e 590nm, para a solução de [O3] entrada = 15mg/L, em diferentes tempos de reação de ozonização, com pH = 11]96

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1: Usos múltiplos da água	23
Quadro 2: Associação entre os diferentes usos da água e os requisitos de qualidade	26
Tabela 1: Tamanho de poros típicos em carvões ativados	38
Quadro 3: Principais diferenças entre fisiossorção e a quimiossorção	41
Tabela 2: Potencial de oxidação de diferentes oxidantes.....	57
Tabela 3: Características físico-químicas do carvão Carbomafra C119.....	70
Tabela 4: Características físico-químicas do carvão Brascarbo Hidroactiv HC-900..	71
Tabela 5: Resultados do pesticida Paraquat utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv	82
Tabela 6: Resultados das constantes K, $1/n$ e R^2 nos ensaios de isotermas de adsorção.....	84
Tabela 7: Resultados das constantes K, $1/n$ e R^2 nos ensaios de isotermas de adsorção.....	87
Tabela 8: Percentual de remoção de COT	94

SIGLAS

AGE - Assessoria de Gestão Estratégica
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM – American Society for Testing and Materials
BET – Brunauer, Emmett e Teller
CA – Carvão ativado
CAG – Carvão ativado granular
CAP – Carvão ativado em pó
CAS – American Chemical Society
CIT - Carbono inorgânico total
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT – Carbono orgânico total
CT - Carbono total
DDT - Dicloro-difenil-tricloroetano
DL₅₀ – Dose letal necessária para matar 50% dos indivíduos expostos ao pesticida
ETA – Estação de tratamento de água
EUA – Estados Unidos da América
FISPQ – Ficha de informações de segurança de produto químico
GEA - Grupo de Estudos em Agrobiodiversidade
IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDA - Ingestão Diária Aceitável
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
LABTARE - Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes
MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.
OMS – Organização Mundial da Saúde
PARA - Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
PIB - Produto Interno Bruto
POA - Processo Oxidativo Avançado
RSSCT - Coluna rápida de pequena escala
SIG - Sistema de Informação Geográfica
UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro
USEPA – United States Environmental Protection Agency

UV – Ultravioleta

UV-VIS - Ultravioleta-Visível

VBP - Valor Bruto da Produção

ZTM - Zona de Transferência de Massa

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior importador de pesticidas do planeta, e os brasileiros são considerados os que mais consomem pesticidas proibidos no mundo, devido aos resíduos de pesticidas que permanecem em alimentos, no solo, e na água. Segundo Quadros (2014), “na safra de 2013/2014 foram consumidos um bilhão de litros de agrotóxicos no País – uma cota per capita de 5 litros por habitante e movimento de cerca de R\$ 8 bilhões no ascendente mercado dos venenos”.

Os pesticidas compreendem uma variedade de compostos químicos, muitos dos quais persistentes no meio ambiente, podendo permanecer por longos períodos e acumulando nos sedimentos e nas espécies aquáticas. São nocivos à saúde humana, principalmente por serem considerados desreguladores endócrinos e carcinogênicos (GHISELLI e JARDIM, 2007).

De acordo com Menezes e Heller (2005); Oliveira (2009); Serralha (2011), existem várias tecnologias para tratamento de água, dentre elas, processos físicos, químicos e biológicos, assim como suas combinações, para a obtenção de um resultado mais satisfatório. Porém, cada processo tem suas limitações em relação à aplicabilidade, eficiência e custo. Em um sistema convencional de tratamento de água utilizam-se normalmente os processos de coagulação/floculação a partir da adição de um coagulante, decantação para a sedimentação dos flocos já formados, filtração retirando os flocos que passaram nos decantadores, desinfecção, fluoretação para prevenção da cárie dentária e neutralização do pH. Há variação na sequência e no tipo de produtos químicos utilizados no processo.

A partir de estudos foi evidenciado que o tratamento convencional de águas não apresenta eficiente remoção de micropoluentes orgânicos e que há a necessidade do emprego de tecnologias avançadas de tratamento, havendo registros de concentrações praticamente equiparadas nas águas bruta e tratada (COELHO; BERNARDO, 2002; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; SERRALHA, 2011; PEREIRA, 2011).

Portanto, o estudo de tecnologias avançadas com capacidade para degradar ou aumentar a degradabilidade destes micropoluentes é de suma importância para assegurar a qualidade da água de consumo.

Uma variedade de tecnologias avançadas baseadas na combinação de processos físicos e químicos tem sido desenvolvida para a remoção de micropoluentes orgânicos da água, tais como: extração por solvente, adsorção em carvão ativado e processos oxidativos avançados (p.ex., a partir das suas combinações O_3/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/UV/H_2O_2$, etc, para conseguir um resultado mais satisfatório). A aplicação destes tratamentos pode permitir a redução na complexidade da matéria orgânica, minimizando, assim, seu efeito deletério ao ambiente (FREIRE et. al, 2000; FORGACS et al., 2004).

O estudo torna-se relevante devido o fato de o Brasil estar ganhando destaque economicamente no setor do agronegócio. De acordo com o Ministério da Agricultura (2014), em um levantamento realizado pela Assessoria de Gestão Estratégica do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - (AGE/MAPA), o agronegócio brasileiro ganhou participação na economia do país em 2015, com 23% da fatia no Produto Interno Bruto (PIB) nacional, ante 21,4% em 2014. Segundo a AGE/MAPA, esse resultado mostra que houve expansão, não apenas da produção das lavouras e da pecuária, mas também do setor de insumos, como fertilizantes, defensivos, máquinas e equipamentos. Com isso, tem-se uma frequente utilização de pesticidas, potencializando a contaminação e gerando males à saúde.

É fundamental que o Brasil esteja atento às necessidades de monitoramento para os resíduos químicos que a agricultura “despeja” nos corpos hídricos. A agricultura, neste sentido, pode ser considerada uma influência negativa na qualidade dos recursos hídricos, principalmente devido à sua utilização em excesso (SERRALHA, 2011).

Nesse contexto, o presente trabalho visou realizar um estudo sobre a remoção de pesticidas em soluções aquosas utilizando as tecnologias avançadas de adsorção em carvão ativado e ozonização. Serão analisadas as isotermas de adsorção e as curvas de ruptura, de forma a determinar a capacidade adsortiva e o tempo de saturação dos carvões ativados na remoção dos pesticidas comerciais 2,4-D e Paraquat, que são pesticidas amplamente utilizados no mundo. E, em relação à ozonização, serão avaliadas a influência do pH na degradação do pesticida que obteve melhores resultados no processo anterior, e a influência da concentração de ozônio na degradação do pesticida.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Estudar os processos de adsorção em carvão ativado e de oxidação por ozonização no tratamento de soluções aquosas contaminadas com pesticidas comerciais.

2.2 Objetivos específicos

São objetivos específicos do presente trabalho:

- Avaliar a capacidade adsorptiva de dois carvões ativados, comumente utilizados para o tratamento de águas, na remoção dos pesticidas 2,4-D e Paraquat;
- Analisar, por meio de curvas de ruptura em teste rápido de coluna de pequena escala, o tempo de vida útil do carvão selecionado, bem como o volume total tratado até a saturação do mesmo na remoção dos pesticidas;
- Estudar a remoção do pesticida 2,4-D por tratamento com ozonização;
- Avaliar a influência do pH na degradação do 2,4-D por ozônio;
- Avaliar a influência da concentração inicial de ozônio na degradação do 2,4-D.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A importância da água

Desde os primórdios da vida no planeta Terra, o ser humano já se mostrava preocupado com a obtenção de água em quantidade e qualidade suficientes para seus usos múltiplos (TUNDISI, 2005).

“A água é, provavelmente, o único recurso natural que tem a ver com todos os aspectos da civilização humana, desde o desenvolvimento agrícola e industrial aos valores culturais e religiosos arraigados na sociedade” (GOMES, 2011, p.01).

Para Tundisi (2005), a água é um bem imprescindível para qualquer forma de vida sobreviver e se desenvolver, pois onde não há água, não há vida. Desde as civilizações mais antigas até os dias atuais os homens dependeram, e dependerão de água doce para sua sobrevivência e desenvolvimento cultural e econômico.

A água é um recurso natural fundamental para a sobrevivência de vida de várias espécies vegetais e animais, é um elemento que simboliza valores sociais e culturais e, auxilia na produção de vários bens de consumo (GOMES, 2011).

A água é um bem natural de uso comum e essencial à sadia qualidade de vida dos seres vivos, porém, é um recurso natural finito e renovável, que necessita ser conservada para assegurar sua existência para as atuais e futuras gerações, em quantidade e qualidade suficientes para suprir suas demandas (TUNDISI, 2005).

De acordo com levantamentos geo-ambientais, “cerca de 70% da superfície do Planeta são constituídos por água, sendo que somente 3% são de água doce e, desse total, 98% estão na condição de água subterrânea” (GOMES, 2011, p.01).

De acordo com Libânio (2008), a água é considerada o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva, sendo que no homem, mais de 60% do seu peso é constituído por água, e em certos animais aquáticos, legumes, frutas e verduras, esta porcentagem pode atingir até 98%.

3.1.1 Os usos múltiplos da água

A disponibilidade de água demonstra que a sua presença não somente em quantidade adequada em uma determinada região, mas também que sua qualidade

deva ser suficiente para suprir a demanda dos usos múltiplos dos seres vivos (BRAGA et al., 2005).

Os usos múltiplos dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos nas atividades humanas incluem a irrigação, utilização doméstica, navegação, recreação, mineração, produção de energia, indústria, turismo, entre muitos outros usos intensivos (TUNDISI, 2005).

De acordo com Sosinski (2009), os usos múltiplos da água são transporte, manutenção da biota, irrigação, entre outros, e consumo animal e humano como prioritários.

De acordo com Almeida (2007) e Guimarães, Carvalho e Silva (2007), alguns dos fatores que decorrem do consumo de água por uma população são os hábitos, clima, classe social, a qualidade da água fornecida, tamanho da cidade, qualidade da água, ocorrência de chuvas, custos da tarifa, as atividades econômicas da cidade, nível de consumo comercial, industrial e público etc.

O Quadro 1 a seguir, adaptado de Tundisi (2005) apresenta alguns dos principais usos múltiplos da água.

Quadro 1: Usos múltiplos da água

Atividade	Usos da água
Agricultura	Irrigação e outras atividades relacionadas
Abastecimento público	Usos domésticos
Hidroeletricidade	...
Usos industriais diversificados	...
Recreação	...
Turismo	...
Pesca	Produção pesqueira comercial ou esportiva
Aqüicultura	Cultivo de peixes, moluscos, crustáceos de água doce. Reserva de água doce para futuros empreendimentos e conseqüente uso múltiplo
Transporte e navegação	...
Mineração	...
Usos estéticos	Recreação, turismo, paisagem

Fonte: Adaptada de TUNDISI (2005).

De acordo com Gomes (2011), cerca de 70% da superfície do Planeta Terra é constituído por água, sendo que, somente 3% é água doce e, desse total, 98% são

de águas subterrâneas. Isso significa que a água disponível e própria para o consumo é mínima perto da quantidade total de água existente.

Segundo Clarke e King (2005), mais de 1 milhão de pessoas não possuem acesso fácil a uma fonte de água confiável para atender as suas necessidades básicas, necessitando caminhar longas distâncias várias vezes ao dia.

Com relação à agricultura, a água pode atingir um percentual de até 90% na composição das plantas e, já com relação à falta da água durante o período de crescimento das plantas, pode acabar tornando inviável a produção agrícola (GOMES, 2011).

De acordo com Clarke e King (2005), o cultivo de alimentos consome quantidades altíssimas de água, sendo que o volume mínimo aproximado para produzir 1 quilo de alguns alimentos são os seguintes: mais de 500 litros de água para produzir 1 quilo de batata, mais de 1.900 litros de água para cultivar 1 quilo de arroz, mais de 1650 litros de água para produzir 1 quilo de soja, mais de 3500 litros de água para produzir 1 quilo de aves e mais de 15.000 litros de água para produzir 1 quilo de carne.

No Brasil, a agricultura concentra-se, principalmente, nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul, perfazendo um percentual de aproximadamente 28,2% da água. A agricultura irrigada utiliza aproximadamente 70% de água, sendo considerada a maior consumidora de recursos hídricos, e, logo em seguida, encontra-se a indústria (SOSINSKI, 2009).

A indústria é considerada a segunda maior consumidora de água em alguns países altamente industrializados, como os EUA, Alemanha e os Países Baixos, sendo um consumo de 21% do total mundial (CLARKE; KING, 2005).

Segundo Gomes (2011, p.02): “Na indústria, por exemplo, para se obter diversos produtos, as quantidades de água necessárias são muitas vezes superiores ao volume gerado pelas estações de tratamento de água”.

3.1.2 A qualidade da água

Segundo Richter; Azevedo Neto (1991, p.24): “A água pura é um líquido incolor, inodoro, insípido e transparente”. Porém, por ser um ótimo solvente, a água entra em contato com diversas substâncias, como por exemplo, durante a precipitação, a água conduz impurezas do ar, portanto, nunca sendo encontrada em estado de total pureza (GUIMARÃES; CARVALHO; SILVA, 2007).

E ainda segundo Libânio (2008, p.11) a água: “constitui-se no solvente universal da maioria das substâncias, modificando-as e modificando-se em funções diversas”. Sendo que várias características das águas naturais, dentre elas, físicas, químicas e biológicas, ocorrem devido a essa capacidade de dissolução (LIBÂNIO, 2008).

De acordo com Guimarães; Carvalho e Silva (2007), os seres humanos necessitam de água com qualidade e em quantidade suficientes para satisfazer suas necessidades básicas, porém considerando-se a quantidade de acordo com o ponto de vista sanitário, pois é de suma importância o controle e a prevenção de doenças.

A qualidade da água decorre em função do uso e da ocupação do solo na bacia hidrográfica, podendo ocorrer a partir de fenômenos naturais, dentre eles, decomposição de rochas, partículas de solo, ou fenômenos antrópicos, através do lançamento de efluentes domésticos e industriais, defensivos agrícolas, etc (GUIMARÃES; CARVALHO; SILVA, 2007).

As águas naturais possuem uma série de impurezas que definem suas características físicas, químicas e biológicas, portanto, a qualidade da água é alcançada através da realização dos controles físicos, químicos e microbiológicos (LIBÂNIO, 2008).

A água deve abranger substâncias essenciais à sadia qualidade de vida e estar imune a substâncias que possam ser nocivas à saúde dos seres vivos (BRAGA et al., 2005).

O Quadro 2 a seguir de Von Sperling (2005), apresenta a associação entre os usos da água e os requisitos de qualidade.

Quadro 2: Associação entre os usos da água e os requisitos de qualidade

Uso geral	Uso específico	Qualidade requerida
Abastecimento doméstico de água	Consumo humano, higiene pessoal e usos domésticos	ISENTA de substâncias químicas prejudiciais à saúde; Adequada para serviços domésticos; Baixa agressividade e dureza; Esteticamente agradável (baixa turbidez, cor, sabor e odor; ausência de micro e macroorganismos).
Abastecimento industrial	A água não entra em contato com o produto (ex.: refrigeração, caldeiras, etc)	Baixa agressividade e dureza
	A água entra em contato com o produto	Variável com o produto
	A água é incorporada ao produto (ex.: alimento, bebidas, remédios)	ISENTA de substâncias químicas e organismos prejudiciais à saúde; Esteticamente agradável (baixa turbidez, cor, sabor e odor).
Irrigação	Hortaliças, produtos ingeridos crus ou com casca.	ISENTA de substâncias químicas e organismos prejudiciais à saúde; Salinidade não excessiva.
	Demais plantações	ISENTA de substâncias químicas e organismos prejudiciais ao solo e às plantações; Salinidade não excessiva.
Dessedentação de animais	...	ISENTA de substâncias químicas e organismos prejudiciais à saúde dos animais.
Preservação da flora e da fauna	...	Variável com os requisitos ambientais da flora e da fauna que se deseja preservar.
Recreação e lazer	Contato primário (contato direto com o meio líquido; ex.: natação, esqui, surfe)	ISENTA de substâncias químicas e organismos prejudiciais à saúde; Baixos teores de sólidos em suspensão, óleos e graxas.
	Contato secundário (não há contato direto com o meio líquido; ex.: navegação de lazer, pesca, lazer contemplativo).	Aparência agradável
Geração de energia	Usinas hidrelétricas	Baixa agressividade
	Usinas nucleares ou termelétricas	Baixa dureza
Diluição de despejos
Transporte	...	Baixa presença de material grosseiro que possa por em risco as embarcações
Aquicultura	...	Presença de nutrientes e qualidade compatível com as exigências das espécies a serem cultivadas.

Fonte: VON SPERLING (2005).

3.2 Micropoluentes orgânicos

A contaminação da água pode ter várias origens, podendo ser dividida, por exemplo, nas seguintes categorias: metais pesados e outras substâncias perigosas; radioatividade; salinização e micropoluentes orgânicos.

Os micropoluentes orgânicos, de acordo com os autores (MORAES, 2008); (BRASIL, 2012), são materiais orgânicos resistentes à degradação biológica, não integram os ciclos biogeoquímicos, apresentam persistência ambiental e acumulam-se, sendo que apenas tecnologias específicas são capazes de retê-los e absorvê-los.

Reis Filho *et al.* (2006); Bila e Dezotti (2007); Ghiselli e Jardim (2007) e Brugnera (2009) citam que os micropoluentes orgânicos são substâncias que, mesmo em baixíssimas concentrações, na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} , são capazes de provocar efeitos adversos aos organismos expostos e, dentro deste grupo que abrange diversos compostos, destacam-se os desreguladores endócrinos, também conhecidos como perturbadores endócrinos, interferentes endócrinos, disruptores endócrinos ou interferentes hormonais. Essas substâncias podem ter origem antrópica, os chamados xenoestrogênios, ou origem natural, como por exemplo, os fitoestrogênios.

Para a United States Environmental Protection Agency - US EPA (2013), os desreguladores endócrinos são produtos químicos, tais como pesticidas, fitoestrogênios, hormônios, bifenilas policloradas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dioxinas, furanos, entre outros, que possuem o potencial de interferir na função do sistema endócrino - mecanismo que coordena e regula a comunicação entre as células, sendo responsável pelas funções biológicas normais, como reprodução, desenvolvimento embrionário, crescimento e metabolismo. São agentes externos que interferem na síntese, secreção, transporte, recepção, ação, ou eliminação dos hormônios naturais do corpo, que são responsáveis pela manutenção do equilíbrio interno.

O primeiro desregulador endócrino divulgado foi o inseticida DDT (Dicloro-difenil-tricloroetano) e seus subprodutos, que foram muito utilizados durante as décadas de 50 e 60. Seu uso foi banido, porém, alguns países ainda fazem uso, pois se trata de um pesticida barato e altamente eficiente em curto prazo. O DDT é

persistente, apresenta atividade estrogênica e pode afetar o sistema reprodutivo de mamíferos e pássaros (GUILLETTE *et al.* (1996 apud BRUGNERA, 2009, p.21).

Dentre os desreguladores endócrinos existentes, serão analisados os pesticidas.

3.2.1 Pesticidas

A legislação brasileira faz uso do termo agrotóxico enquanto que o termo pesticida vem sendo mais amplamente utilizado em textos científicos. Além disso, no Brasil são conhecidos como biocidas, defensivos agrícolas e praguicidas.

A utilização dos agrotóxicos está disciplinada na Lei Federal n.º 7 802, de 11/07/89, e regulamentada pelo Decreto nº 4.074 de 04/01/2002. Em seu artigo 2º, inciso I, a Lei define o termo agrotóxico e afins 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 em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Estatística e Geografia – IBGE (2001), os pesticidas são substâncias químicas artificiais, tóxicas, móveis e persistentes, capazes de controlar pragas da lavoura, ervas daninhas e doenças, que possam oferecer risco ou incômodo às populações e ao ambiente.

Para U.S. EPA (2014), pesticida é considerado qualquer substância ou mistura de substâncias, destinadas a prevenir, destruir, repelir, ou mitigar qualquer praga. O termo pesticida também se aplica aos herbicidas, fungicidas, e várias outras substâncias utilizadas para o controle de pragas.

Os pesticidas podem ser classificados quanto a sua finalidade, origem, estrutura química, modo de ação, persistência, deslocamento e toxicidade, conforme descrito pelos autores Sanches *et al.* (2003); Embrapa (2006); Peixoto (2010); Vilarinho (2011) e Loureiro (2012), nos tópicos a seguir.

Quanto a sua finalidade, conforme o tipo de organismo que combatem:

- Fungicidas (para o controle de fungos);

- Herbicidas (para o controle de ervas daninhas);
- Inseticidas (para o controle de insetos em geral);
- Acaricidas (para o controle de ácaros);
- Bactericidas (para o controle de bactérias);
- Raticidas (para o controle de ratos);
- Formicidas (para controlar formigas); entre outros.

Quanto à sua origem:

- Orgânicos sintéticos, que são produtos à base de carbamatos (nitrogenados), clorados, fosforados, e clorofosforados;
- Inorgânicos, são produtos à base de arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco; e

Quanto à estrutura química:

- Organoclorados: são compostos orgânicos contendo ao menos um átomo de cloro ligado covalentemente. São derivados do ciclobenzeno, ciclo-hexano ou do ciclodieno. Ex: Aldrin, DDT, Mirex, Hexaclorobenzeno e Pentaclorofenol.
- Organofosforados: são compostos que derivam dos ácidos fosfórico, tiofosfórico ou ditiofosfórico. Ex: Folidol, Azodrin, Diazinon e Tantarón.
- Carbamatos: são éteres derivados do ácido carbâmico. Ex: Aldicarb, Carbaril, Carbofuram, Metomil e Propoxur.
- Triazinas: são compostos sintéticos que apresentam estruturas com anel aromático triazínico. Ex: Atrazina.
- Piretróides: são compostos orgânicos sintéticos similares à substância natural piretrina, presente nas flores do *Chrysanthemum (Pyrethrum) cinerariaefolium*. Ex: Cipermetrina, Aletrina e Resmetrina.

Quanto ao modo de ação:

- Ingestão: é introduzido no organismo por via oral.

- Contato: a absorção pelo organismo se dá a partir de borrifações residuais ou espaciais.
- Fumegante: atinge o organismo na forma de vapor, pelas vias aéreas.

Quanto à persistência, segundo a meia vida:

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

Quanto ao deslocamento do pesticida no solo durante sua meia vida:

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

Quanto à toxicidade, diferenciadas pelas cores dos rótulos e é expressa com relação ao valor da Dose Média Letal (DL_{50}), por via oral, representada por miligramas do pesticida por quilo de peso vivo, necessários para matar 50% de ratos ou de outro animal com que for realizado o teste:

- Classe I: Rótulo Vermelho – Compostos considerados extremamente tóxicos ($DL_{50} < 50\text{mg/kg}$ de peso vivo). Ex: Clorados, Clorofosforados.
- Classe II: Rótulo Amarelo – considerados muito tóxicos para os seres humanos (DL_{50} de 50mg a 500mg/kg de peso vivo). Ex: Carbamatos.
- Classe III: Rótulo Azul – considerados medianamente tóxicos (DL_{50} de 500mg a 5.000mg/kg de peso vivo). Ex: Organofosforados.
- Classe IV: Rótulo Verde – considerados pouco tóxicos (DL_{50} maior que 5.000mg/kg de peso vivo). Ex: Piretróides.

O uso de pesticidas resulta em um aumento da produtividade das culturas, mas os seus efeitos são menos desejáveis quando ocorre aplicação excessiva,

derramamento acidental ou na aplicação destes no controle de pragas próximas de recursos hídricos (OMS, 2000).

Os pesticidas estão entre os produtos químicos mais encontrados na água de consumo, uma vez que eles são propositadamente usados para o controle de pragas na agricultura, portanto, acabam por despertar maior preocupação com a saúde e o ambiente. Alguns pesticidas foram banidos ou tiveram seu uso restringido em vários países (GHISELLI e JARDIM, 2007).

O Brasil é considerado o maior importador de pesticidas do planeta e os brasileiros são considerados os que mais consomem pesticidas proibidos no mundo devido aos resíduos de pesticidas que permanecem em alimentos, no solo e na água. Conforme Quadros (2014), “em 2013 foram consumidos um bilhão de litros de agrotóxicos no País – uma cota per capita de 5 litros por habitante e movimento de cerca de R\$ 8 bilhões no ascendente mercado dos venenos”.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (2014) é o órgão federal responsável pela avaliação toxicológica para fins de registro de pesticidas e pela reavaliação de produtos já registrados. A ANVISA coordena o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA, que possui como objetivo avaliar os níveis de pesticidas nos alimentos dos consumidores brasileiros. O PARA identificou em seu último relatório níveis elevados de contaminação em alimentos como, arroz, alface, pepino, mamão, uva e pimentão.

A avaliação da segurança para a água de consumo é realizada através da atribuição de metas baseadas na exposição para saúde. A ingestão diária tolerável (TDI), uma abordagem utilizada pela Organização Mundial da Saúde – OMS (2000), possui como objetivo estimar os níveis seguros de substâncias químicas em alimentos, no ar e na água. A gestão de risco, no entanto, também pode ser baseada no princípio da precaução. A avaliação de riscos avalia o risco proveniente de uma dada exposição com base em todos os dados disponíveis.

A U.S. EPA (2010), Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, encarregada de proteger a saúde humana e o meio ambiente, através do seu Programa de Pesticidas, visa proteger a saúde pública e do ambiente contra os riscos associados aos pesticidas e promove meios mais seguros para o controle de pragas. A U.S. EPA estabelece normas para a utilização segura de pesticidas, bem como níveis máximos de pesticidas que podem estar presentes na água para

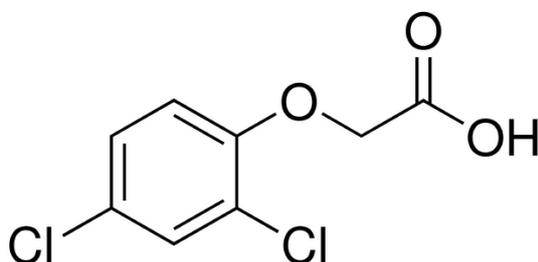
consumo. Estes e outros regulamentos tentam minimizar os efeitos prejudiciais de pesticidas e seus subprodutos de degradação em seres humanos, animais selvagens, e do ecossistema.

A Portaria nº 2.914, de 12/12/2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelece os valores máximos permitidos de pesticidas em águas destinadas ao consumo humano. No entanto, esta legislação não contempla todos os pesticidas (BRASIL, 2011).

3.2.1.1 Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético

Na década de 40, ocorreu a introdução do composto orgânico ácido 2,4-Diclorofenoxiacético, mais conhecido como 2,4-D, considerado o primeiro herbicida seletivo descoberto para o controle de ervas daninhas. Seu ingrediente ativo ou nome comum é 2,4-D, Nº CAS 94-75-7, com nomenclatura química de (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid, fórmula bruta $C_8H_6Cl_2O_3$, grupo químico Ácido ariloxialcanóico, classe herbicida, uso agrícola autorizado conforme indicado, modalidade de emprego: aplicação em pré e pós-emergência em ervas daninhas nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo, Ingestão Diária Aceitável (IDA) = 0,01 mg/kg, fórmula estrutural (ANVISA, 2015):

Figura 1 – Fórmula Estrutural do pesticida 2,4-D.



Fonte: ANVISA, 2015.

O 2,4-D afeta o crescimento em plantas de um modo semelhante aos reguladores de crescimento naturais dos vegetais, por esta razão o produto é conhecido como “hormonal”, pois substitui a auxina, que é um hormônio natural das plantas (ANVISA, 2014).

A meia-vida do 2,4-D no solo varia de 4-10 dias; quanto maior a atividade microbiana no solo, mais rapidamente o 2,4-D será degradado. Na água, o 2,4-D pode degradar de 1-28 dias, dependendo do nível de oxigênio presente (SPADOTTO et al., 2003).

De acordo com a FISPQ - Ficha de informações de segurança de produto químico do 2,4-D, os efeitos do produto são: efeitos adversos à saúde humana; produto medianamente Tóxico (Classe Toxicológica III); mediante contato com os olhos, deve-se lavar com água em abundância; em contato com a pele, lavar com água e sabão em abundância; em caso de inalação, remover a pessoa para local arejado, em caso de ingestão, não se deve provocar vômito; e em todos os casos deve-se procurar o médico levando a embalagem, rótulo, bula ou receituário agrônômico do produto (ANATOR, 2009).

Em um monitoramento ambiental realizado no Rio Iquiri, no município de Capixaba, no Estado do Acre, para a detecção do Pesticida 2,4-D utilizado por uma Usina na cultura de cana-de-açúcar, os autores Chaim; Plese; Consolin-Filho (2010) verificaram a presença do herbicida 2,4-D tanto em épocas chuvosas, 5,08 mg/L, como em épocas de seca, 2,08 mg/L. A concentração mais elevada em épocas chuvosas ocorre devido sua utilização ser maior nessas épocas.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) enfatiza que a toxicidade do 2,4-D depende das suas formas químicas, incluindo sais, ésteres, e uma forma de ácido. O 2,4-D não contém níveis detectáveis de dioxina, e os compostos relacionados estão atualmente em fase de revisão de registro, a partir de um programa que reavalia todos os pesticidas em um ciclo de 15 anos (USEPA, 2014).

Em um levantamento nacional sobre a produção e venda de pesticidas realizada pelo IBAMA no período de 2011 a 2012, o herbicida 2,4-D ficou em terceiro entre os dez principais ativos segundo o volume de vendas de 2012 no Brasil (LABORSOLO, 2014).

O GEA (Grupo de Estudos em Agrobiodiversidade) protocolou em março de 2014, na Anvisa, um dossiê que conta com 50 instituições, sobre os impactos que o herbicida 2,4-D causa a saúde humana e de animais, pois o herbicida está sendo reavaliado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária. O dossiê relata que o 2,4-D é uma substância tóxica para o sistema nervoso, afeta o sistema reprodutivo,

caracterizado como potencial carcinogênico e desregulador endócrino. Seu uso foi proibido desde 1997 na Dinamarca, Suécia e Noruega. E mais recentemente, em 2012, o herbicida foi proibido em várias províncias da África do Sul e no Brasil nos municípios de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul (MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL, 2014).

A Iniciativa 2,4-D é um grupo de empresas que em parceria com acadêmicos apresentam informações sobre o pesticida 2,4-D e outros temas relacionados. Segundo eles o 2,4-D é muito questionado em nível nacional e internacional, sendo um dos herbicidas mais utilizados e estudados, contemplando mais de 40 mil estudos realizados por diversas instituições de pesquisas de diferentes países (INICIATIVA 2,4-D, 2014).

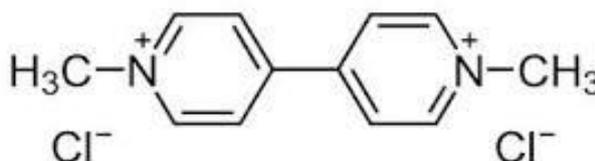
Apesar de alguns estudos demonstrarem que o 2,4-D não acumula no corpo humano, a Portaria 2.914 recomenda uma concentração máxima de 30µg/L em águas de abastecimento (BRASIL, 2011).

3.2.1.2 Paraquat

O Paraquat é um produto sintético mundialmente conhecido, descoberto em 1882 por Weidel e Russo. Em 1933, Michaelis e Hill descobriram suas propriedades de redução e chamaram o composto de metil-viologênico. Suas propriedades como herbicida foram avaliadas em 1958 e tornou-se disponível comercialmente em 1962 (INCHEM, 2000).

De acordo com a Anvisa (2015), seu ingrediente ativo ou nome comum é PARAQUATE (Paraquat), Nomes comerciais Laredo, Paraquat, Tocha, Gramoxone, Gramocil, Helmozone, Paradox, Pramato, Nº CAS 4685-14-7, com nomenclatura química 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium, fórmula bruta $C_{12}H_{14}Cl_2N_2$, grupo químico Bipyridílio, classe herbicida e fórmula estrutural:

Figura 2 – Fórmula Estrutural do pesticida Paraquat.



Fonte: ANVISA, 2015.

É um composto cristalino, muito solúvel em soluções aquosas, porém, pouco solúvel em álcool e insolúvel em solventes orgânicos não polares; é considerado estável em solução ácida ou neutra, não é volátil. É um herbicida não seletivo utilizado para o controle de ervas daninhas, sendo considerado altamente tóxico para os seres humanos e outros mamíferos em caso de ingestão. A exposição prolongada ao pesticida pode causar danos aos pulmões e aos olhos. Os acidentes de trabalho por envenenamento são relativamente raros e, quando ocorrem, geralmente são devido ao inadequado manuseamento do produto e/ou tratamento, especialmente por exposição da pele (INCHEM, 2000; NEVES et al., 2010).

De acordo com a FISPQ do Paraquat, em acordo com a NBR-14725, os efeitos deste pesticida incluem: efeitos adversos à saúde humana, podendo ser fatal se ingerido, muito tóxico se inalado, perigoso em contato com a pele, irritante para o sistema respiratório e olhos. Classificação Toxicológica I (extremamente tóxico). Já em relação aos efeitos ambientais, é altamente persistente e altamente tóxico para organismos aquáticos. Classificação do Potencial de Periculosidade II (muito perigoso ao meio ambiente) (SYNGENTA, 2009).

Apesar de a Portaria 2914 não apresentar o pesticida Paraquat, segundo Epal (2006) a concentração máxima permitida para o pesticida em águas de abastecimento é de 10 µg/L.

Em um estudo realizado por Londres (2011), é mencionado um caso de contaminação e envenenamento causado pelo pesticida Paraquat, que ocorreu em março de 2006 na cidade de Lucas do Rio Verde. A cidade foi pulverizada com Paraquat, e o veneno destruiu plantações, hortas e jardins, atingiu cursos d'água, casas e pessoas, colocando em risco a saúde da população local e contaminando o meio ambiente (ANVISA, 2010).

Reis Filho (2011), em sua dissertação de mestrado, desenvolveu minissensores de filme de bismuto para a determinação voltamétrica local de Paraquat e outros pesticidas.

Souza (2009) avaliou a presença do Pesticida Paraquat no escoamento superficial na microbacia do córrego Pito Aceso, que faz parte da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul, por meio de modelagem e simulação em ambiente SIG (Sistema de Informação Geográfica).

3.3 Carvão ativado

O carvão ativado sob a forma de carvão vegetal de madeira carbonizada foi utilizado durante muitos séculos. Pelos egípcios usavam o carvão desde 1500 a.C. como adsorvente para fins medicinais e também para purificação. Os antigos Hindus purificavam sua água através da filtração com carvão vegetal. A primeira produção industrial de carvão ativado começou por volta de 1900 para o uso em indústrias de refinação de açúcar. Esse carvão ativado foi preparado através da carbonização de uma mistura de materiais de origem vegetal na presença de cloretos de metal ou por ativação do material carbonizado por CO₂ ou vapor. O carvão ativado recebeu atenção durante a I Guerra Mundial, quando usado em máscaras de gás para proteção contra gases e vapores perigosos (BANSAL e GOYAL, 2005).

O carvão ativado é um material carbonáceo, poroso, com forma microcristalina, não gráfica, que sofre um processo para ampliar sua porosidade interna, que varia normalmente de 500 a 1200 m²/g. Apresenta alta capacidade de absorver seletivamente gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros, é amplamente utilizado para a remoção de odor indesejável, cor, sabor, e outras impurezas orgânicas e inorgânicas presentes em águas residuais domésticas e industriais, obtendo alta eficiência a baixo custo (RUTHVEN, 1984; CLAUDINO, 2003).

3.3.1 Produção de carvão ativado

Segundo Ruthven (1984), os carvões ativados são normalmente obtidos a partir da decomposição térmica de material carbonáceo, também chamada de carbonização pirolítica, onde a matéria-prima é desidratada, há a remoção de subprodutos indesejáveis e a matéria orgânica é convertida em carbono elementar a partir do processo de pirólise.

A etapa subsequente é a ativação física ou química. A ativação física ou térmica, é realizada com vapor de água ou dióxido de carbono à temperatura elevada (700 - 1100°C), já na ativação química são necessários produtos, tais como o ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco.

O processo de ativação envolve essencialmente a remoção de produtos de alcatrão formados na carbonização durante a pirólise, abrindo os poros, resultando em uma estrutura interna porosa e com elevada área superficial.

A Figura 3 mostra um corte esquemático da diferença entre um carvão comum e um carvão ativado.



Figura 3: Corte esquemático mostrando a diferença entre um carvão comum e um carvão ativado. Fonte: Meio Filtrante, 2009.

A matéria-prima primária utilizada para produzir o carvão ativado é qualquer material orgânico com um elevado teor de carbono, tais como o carvão, madeira, açúcar, resíduos de petróleo, turfa, caroço de azeitona, ossos de animais, casca de noz, casca de coco, caroço de pêssigo, resíduos agroindustriais, carvão mineral (antracito, betuminoso e lignito), entre outros (CLAUDINO, 2003; MEIO FILTRANTE, 2009).

Em tratamento de águas, o carvão ativado pode apresentar-se em dois tipos, o carvão ativado em pó (CAP) ou *Powder Activated Carbon (PAC)*, e o carvão ativado granular (CAG) ou *Granular Activated Carbon (GAC)*.

O CAP possui um tamanho de partícula relativamente pequeno (diâmetro menor que 0,1 mm), apresenta uma grande área de superfície em relação ao volume, com estrutura porosa bem distribuída, predominância de médios e macroporos, sendo normalmente usado em processos de filtração do tipo descontínuo. Já o CAG possui diâmetro maior que 0,1 mm, dureza para evitar perdas por fricção, é indicado para aplicação em fase líquida ou gasosa, possui estrutura rígida permitindo regenerações sucessivas, é utilizado em processos de filtração contínua como as colunas de leito fixo ou móvel por onde o fluido é filtrado e purificado (BANSAL e GOYAL, 2005; MEIO FILTRANTE, 2009).

3.3.2 Propriedades do carvão ativado

Os materiais porosos são classificados em vários tipos com base no seu tamanho de poros. Sendo que o tamanho dos poros do carvão ativado é considerado uma das propriedades de maior importância para que seja avaliado seu desempenho.

A IUPAC – (International Union of Pure and Applied Chemistry) (1985) classifica os poros a partir das propriedades de adsorção. Na Tabela 1, a seguir, é mencionada a forma como são classificados o tamanho de poros típicos em carvões ativados, de acordo com Ruthven (1984):

Tabela 1: Tamanho de poros típicos em carvões ativados

	Microporo	Mesoporo	Macroporo
Diâmetro médio do poro (nm)	$\theta_m < 2$	$2 < \theta_m < 50$	$\theta_m > 50$
Volume do poro (cm³/g)	0,15 – 0,5	0,02 – 0,1	0,2 – 0,5
Área da superfície (m²/g)	100 – 1000	10 – 100	0,5 – 2

(Densidade da partícula de 0,6 – 0,9 g/cm³ e porosidade de 0,4 – 0,6)

Fonte: adaptada de Ruthven, (1984).

De acordo com a classificação da IUPAC (1985), segundo as dimensões dos poros, os microporos, mesoporos e macroporos são caracterizados da seguinte forma:

- Microporos ($\theta_m < 2$ nm) - Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
- Mesoporos ($2 \text{ nm} < \theta_m < 50 \text{ nm}$) - São importantes para a adsorção de moléculas grandes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões saturados com produtos químicos.

- Macroporos ($\theta_m > 50$) - São normalmente considerados sem importância para a adsorção e servem como meio de transporte para moléculas gasosas.

A Figura 4 ilustra a diferenciação dos poros internos do carvão ativado segundo as dimensões, microporos, mesoporos e macroporos.

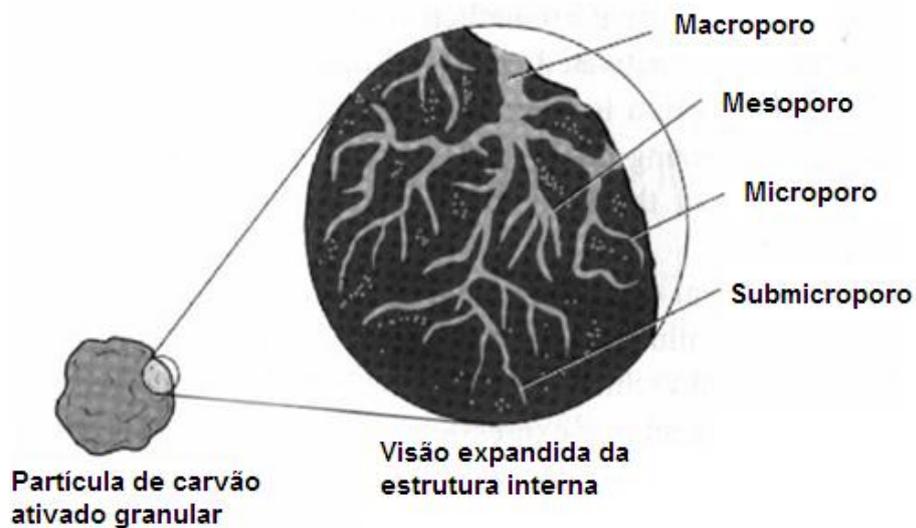


Figura 4: Diferenciação dos poros internos do carvão ativado segundo as dimensões, microporos, mesoporos e macroporos. Fonte: Metcalf & Eddy (2002)

Os poros do carvão ativado podem também ser classificados como abertos ou fechados, ou de acordo com a sua forma.

Conforme especificado na Figura 5 a seguir, nos poros abertos (b e c) há uma comunicação com a superfície externa por meio da abertura de uma ou das duas extremidades. Já nos poros fechados (a) não há comunicação, pois são isolados, não havendo acesso a fluxo de gases ou de líquidos externos, porém há influência sobre as propriedades mecânicas, densidade e condutividade térmica. Em relação à forma, podem ser classificados como cilíndricos (c) ou como gargalo de garrafa (b) e a rugosidade da superfície interna (e), é também considerada como parte da porosidade (MACEDO, 2005; DI BERNARDO; DANTAS, 2005; FERREIRA *et al.*, 2007).

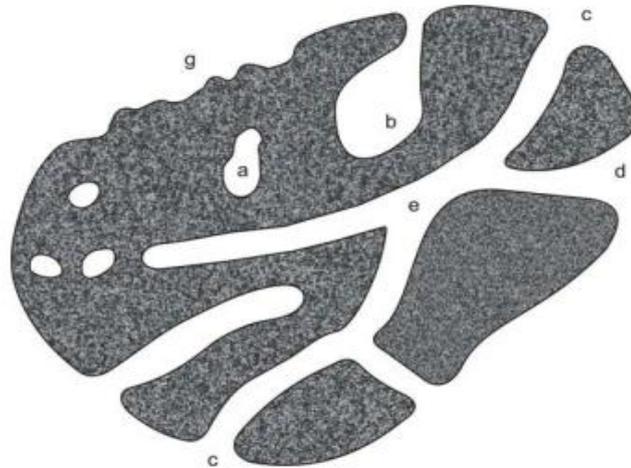


Figura 5: Representação dos diferentes tipos de poros do carvão ativado: (b) e (c) aberto sendo (b) gargalo de garrafa e (c) cilíndrico; (a) fechado e (e) rugosidade da superfície interna. Fonte: Di Bernardo; Dantas, 2005; pg.1516.

A aplicação de carvão ativado requer um conhecimento específico das propriedades físicas e de adsorção.

De acordo com U.S. Army Corps Engineering (2001), alguns dos parâmetros físico-químicos que servem para determinar as propriedades do carvão ativado são:

- *Tamanho das partículas*, que influencia as características do escoamento, filtrabilidade, cinética de adsorção, entre outras;
- *Área da superfície*, em geral, quanto maior for a área de superfície, maior será a capacidade de adsorção;
- *Volume de poros* é a medida do volume total de poros no interior das partículas do carvão;
- *Número de iodo* é a habilidade de adsorver substâncias de baixa massa molar;
- *Número de melão* é a capacidade do carvão em adsorver substâncias de elevada massa molecular;
- *Número de abrasão* mede a capacidade do carbono para suportar o manuseamento e transferência;
- *Densidade aparente* é a unidade de peso do carvão no interior do adsorvente.

3.4 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa, que se caracteriza pela capacidade de adesão de moléculas de um fluido, o adsorvato (substância que está sendo removida), a uma superfície sólida, o adsorvente, a partir de interações físicas ou químicas (GUELFÍ; SCHEER, 2007).

As reações de adsorção podem ser classificadas em físicas (fisiossorção) e químicas (quimiossorção). Na *adsorção física* a ligação é fraca, pois o adsorvato encontra-se ligado à superfície do carvão por forças de van der Waals e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. É considerado o mecanismo mais comum pelo qual os adsorvatos são removidos no tratamento de água. Já na *Adsorção química* a ligação formada é mais forte, envolvendo a formação de uma ligação química entre a molécula de adsorvato e a superfície do material adsorvente. Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes. Este tipo de adsorção pode ser irreversível (RUTHVEN, 1984).

O Quadro 3 mostra as principais diferenças entre a fisiossorção e a quimiossorção.

Quadro 3: Principais diferenças entre a fisiossorção e a quimiossorção.

Adsorção Física (Fisiossorção)	Adsorção Química (Quimiossorção)
Baixo calor de adsorção	Calor de adsorção na ordem de entalpias de reação
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamadas	Somente monocamada
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Pode ocorrer dissociação das moléculas
Ocorre a baixas temperaturas	Ocorre a altas temperaturas
Não precisa de ativação, é rápida e reversível	Precisa de ativação e pode ser irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvato	Há a transferência de elétrons, levando a formação de ligação química

Fonte: Ruthven, 1984.

A ocorrência do fenômeno da adsorção depende da área da superfície, que limita a quantidade de material que pode ser adsorvido e o volume dos poros, o qual limita o tamanho das moléculas que podem ser adsorvidas (BORBA *et al.*, 2006).

Segundo Ruthven (1984), para que a adsorção seja eficiente, é necessária a escolha de um bom adsorvente, que apresente uma área específica alta.

O fenômeno da adsorção ocorre porque os átomos da superfície possuem uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e, portanto, quanto maior for a superfície do adsorvente maior será a eficiência da adsorção (CAMARGO; GODOY JR., 2005).

A adsorção pode ser caracterizada como unimolecular/monomolecular, ou seja, que ocorre em apenas uma camada, ou multimolecular, ocorrendo em diversas camadas da molécula (Ciola (1981 apud Clark, 2010, p.9).

O tempo de contato entre a molécula do adsorvato sobre a superfície adsorvente depende da energia exercida pela molécula que a retém e as moléculas vizinhas (BORBA *et al.*, 2006).

Existem vários fatores que influenciam e controlam a adsorção, dentre os quais, a natureza do adsorvente, adsorvato e as condições de adsorção. A natureza do adsorvente depende da área superficial, distribuição do tamanho dos poros, conteúdo de cinzas, densidade, tipo de grupos funcionais presentes na superfície e a natureza do material precursor (ANIA *et al.*, 2002; SALAME *et al.*, 2003; GUELFÍ; SCHEER, 2007; FERNANDES, 2008).

Segundo Borba *et al.* (2006), a adsorção é caracterizada como uma das tecnologias mais efetivas nos processos de tratamento de águas e efluentes, na purificação e desidratação de gases e como meios de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros processos de separação.

A adsorção é amplamente utilizada para remover contaminantes que se encontram em baixas concentrações na solução de líquidos ou gases, na remoção de poluentes, recuperação de solventes, entre outros, apresentando como vantagens um baixo consumo de energia, a não necessidade de uso de outros componentes para auxiliar a separação, e é considerada uma tecnologia mais econômica (GUELFÍ, SCHEER, 2007).

3.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção controla a eficiência do processo, descrevendo o comportamento do adsorvente, o mecanismo que controla o processo de adsorção e para os testes experimentais. É representada pela porcentagem com que o

adsorvato é adsorvido pelo carvão ativado até atingir o equilíbrio (BERTOLINI; FUNGARO, 2011).

Segundo o autor Fernandes (2005), alguns dos parâmetros que afetam a adsorção de fluidos em carvão ativado, a serem avaliados, incluem:

- *pH*, a adsorção em carvão ativado de poluentes orgânicos presentes em líquidos é aumentada com a diminuição do pH;
- *Temperatura*, o grau de adsorção deve aumentar com a diminuição da temperatura;
- *Área superficial do adsorvente*, o grau de adsorção é geralmente considerado como sendo proporcional à área específica da superfície;
- *Tamanho dos poros do adsorvente*, o desempenho da adsorção depende da distribuição da estrutura dos poros;
- *Características da superfície química do adsorvente*, a eficiência da adsorção depende das características químicas superficiais do adsorvente.

Dentre outros, como a concentração do adsorvato, o teor de cinzas, tempo de contato, tipo de adsorvato, e a natureza limitante de velocidade de adsorção, a viscosidade do líquido.

Para Clark (2010), o mecanismo de adsorção em sólidos porosos segue as seguintes etapas:

- Transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
- Movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos;
- Migração para os poros;
- Adsorção.

3.4.2 Isotermas de adsorção

As isotermas representam o estado de equilíbrio de fase de um sistema de adsorção. São empregadas como a primeira informação experimental medindo a

eficiência da adsorção a partir de informações sobre o adsorvente, o adsorvato e o processo de adsorção (BANSAL e GOYAL, 2005;).

De acordo com Oxenford; LYKINS JR. (1991, p.61), “as isotermas de adsorção têm uso extensivo para descrever o comportamento e a capacidade de adsorção do carvão ativado em vários processos de remoção de compostos orgânicos em água”.

Segundo Hostert (2013), as curvas das isotermas de adsorção indicam de forma quantitativa:

- Como o adsorvente adsorverá o soluto;
- Se a purificação requerida pode ser obtida;
- Estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- Se o adsorvente é economicamente viável.

Para avaliar quantitativamente a adsorção através das isotermas é preciso colocar o adsorvente em contato com um líquido, com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. As moléculas presentes no fluido serão adsorvidas na superfície do carvão. A taxa de adsorção inicial é alta, por causa dos inúmeros poros vazios, mas à medida que a superfície do adsorvente for saturando a taxa de adsorção diminui e o adsorvato começa a ser liberado da superfície do carvão (dessorção) até atingir o equilíbrio. Após a filtração, pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução C_e (mg/L) e a quantidade de material adsorvido q (mg/g). É calculada através da Equação 1 a seguir (BANSAL e GOYAL, 2005; METCALF e EDDY, 2002; MACHADO, 2012).

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{M}$$

Em que:

- q_e = massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (g adsorvato/g carvão);
- V = volume da solução inicial (L);
- C_o = concentração inicial do adsorvato na solução (mg/L);
- C_e = concentração do adsorvato na solução obtida no equilíbrio (mg/L); e
- M = massa de carvão (g).

De acordo com Cussler (1997), Oliveira (2011), a classificação da forma que a isoterma de adsorção adquire é uma ferramenta experimental para que se conheça o tipo de interação que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente. As formas mais comuns são classificadas em:

- *Isoterma linear*: determina que a quantidade adsorvida (q_e) é proporcional a concentração do adsorvato no fluido no equilíbrio (C_e);
- *Isoterma favorável*: a curva da isoterma possui formato côncavo, caracterizada por extrair altas quantidades de adsorvato, mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido;
- *Isoterma desfavorável*: a curva da isoterma possui formato convexo, com baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. São consideradas raras.

Em que:

- q_e = a quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio; e
- C_e = a concentração de equilíbrio.

O gráfico da Figura 6 mostra algumas das formas mais comuns de isotermas de adsorção.

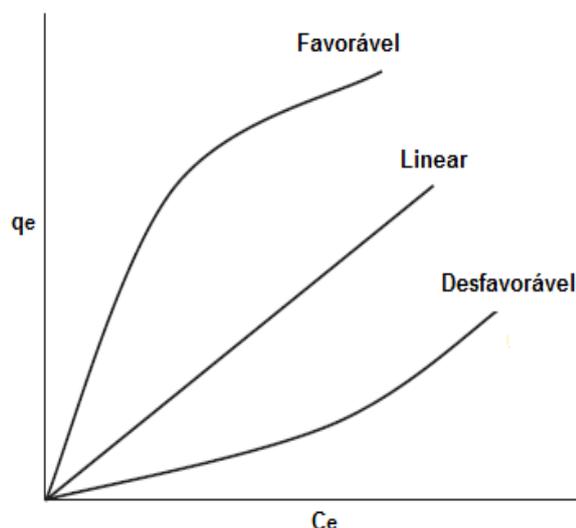


Figura 6: Isotermas de adsorção. Fonte: Cussler (1997).

As isotermas de adsorção são classificadas em cinco tipos principais segundo a Classificação BET (Brunauer, Emmet e Teller), na qual a forma da isoterma depende do tipo de poros do sólido adsorvente.

De acordo com Ruthven (1984) e Bansal e Goyal (2005), os cinco tipos de curvas são classificadas da seguinte forma:

I. Isotherma Tipo I

Há predominância da adsorção química (quimiossorção), sendo considerada uma curva típica de materiais microporosos. A adsorção pode ser limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros ultrapassam um pouco o diâmetro molecular do adsorvente. O crescimento ascendente inicial da curva mostra um ligeiro preenchimento da superfície microporosa do adsorvente, e os poros estando cheios com adsorvato, a monocamada se estabiliza. A curva é representada na Figura 7 a seguir.

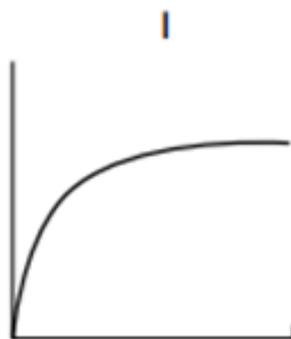


Figura 7: Isotherma de adsorção Tipo I classificada por BRUNAUER *et al.* (1940).

II. Isotherma Tipo II

Há predominância da adsorção física (fisiossorção), esse tipo de curva ocorre em adsorventes não porosos ou macroporosos. A adsorção ocorre na primeira camada de cobertura e, quando esta camada fica preenchida, aparece uma curvatura. A curva é representada na Figura 8 a seguir.

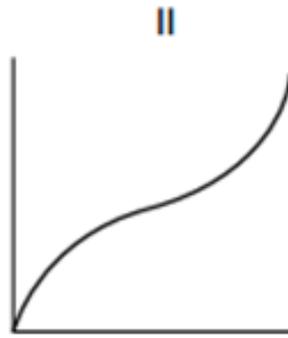


Figura 8: Isoterma de adsorção Tipo II classificada por BRUNAUER *et al.* (1940).

III. Isoterma Tipo III

Esse tipo de curva geralmente é obtido em adsorventes não porosos ou altamente microporosos. A curva é representada na Figura 9 a seguir.

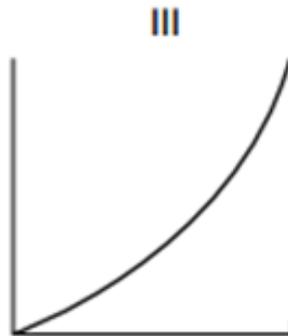


Figura 9: Isoterma de adsorção Tipo III classificada por BRUNAUER *et al.* (1940).

IV. Isoterma Tipo IV

É uma curva muito encontrada em medidas de adsorção, típica de adsorventes mesoporosos e sua curva segue a mesma trajetória que a isoterma de tipo II. A curva é representada na Figura 10 a seguir.

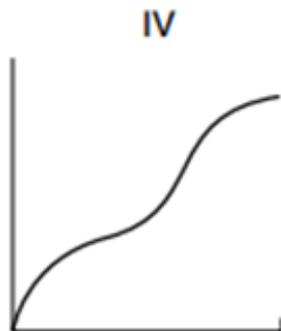


Figura 10: Isotherma de adsorção Tipo IV classificada por BRUNAUER *et al.* (1940).

V. Isotherma Tipo V

São consideradas interações muito fracas, que ocorrem em adsorventes de dimensões micro ou mesoporoso. A curva é representada na Figura 11 a seguir.

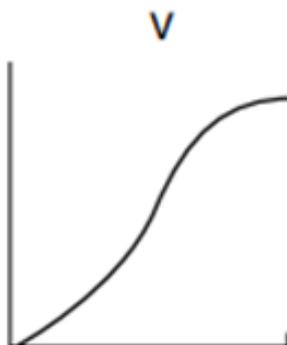


Figura 11: Isotherma de adsorção Tipo V classificada por BRUNAUER *et al.* (1940).

Foram desenvolvidas inúmeras equações teóricas para interpretar as isotermas de adsorção, no entanto as mais utilizadas são as equações de Langmuir, Freundlich e BET, que serão descritas a seguir segundo Ruthven (1984); Bansal e Goyal (2005); Brandão (2006); Oliveira (2011).

3.4.2.1 Isotherma de Freundlich

Desenvolvida pelo físico-químico alemão Herbert Max Finley Freundlich em 1907, o modelo de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica, útil para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, e não existe uma interação

estimável entre as moléculas de adsorbato. Admite adsorção em multicamadas. É mais utilizada em tratamento de água e efluentes (RUTHVEN, 1984; BANSAL; GOYAL, 2005; BRANDÃO, 2006; OLIVEIRA, 2011).

A isoterma de Freundlich é expressa pela Equação 2 a seguir:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{(Equação 2)}$$

Em que:

- q_e = massa de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (g adsorbato/g carvão);
- K_f = Fator de capacidade de Freundlich – constante empírica;
- $1/n$ = parâmetro de intensidade de Freundlich – constante empírica;
- C_e = concentração de equilíbrio do adsorbato na solução após a adsorção (mg/L).

Linearização:

$$\log(q_e) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{(Equação 3)}$$

Na Equação 3, a constante empírica k_f possui relação com a capacidade de adsorção do adsorbato pelo adsorvente e n representa a intensidade de adsorção. Os valores de $1/n$ indicam se a isoterma é considerada favorável ou desfavorável.

Quando o expoente $1/n$ possui valores no intervalo de $0,1 < 1/n < 1$, a condição de adsorção é favorável, e quanto mais próximo de 1 for o valor da constante $1/n$, mais favorável será a adsorção (FERNANDES, 2008; BANSAL E GOYAL, 2005; OLIVEIRA, 2011; HARO, 2013).

3.4.2.2 Isoterma de Langmuir

Desenvolvida pelo químico Irving Langmuir em 1916, o modelo de Langmuir tem sido utilizado para interpretar o comportamento da adsorção no equilíbrio de

vários sistemas e para determinar a área de superfície total de um sólido. Admite adsorção em monocamada e não existe interação entre as partículas adsorvidas. A adsorção é reversível (RUTHVEN, 1984; BANSAL; GOYAL, 2005; BRANDÃO, 2006; OLIVEIRA, 2011).

A isoterma de Langmuir é expressa pela Equação 4 a seguir:

$$q_e = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \quad \text{(Equação 4)}$$

Em que:

- q_e = massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (g adsorvato/ g carvão);
- C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução após a adsorção (mg/L);
- a, b = constantes empíricas.

Linearizando:

$$\frac{C_e}{(q_e)} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}C_e \quad \text{ou} \quad \frac{1}{(q_e)} = \frac{1}{a} + \frac{1}{abC_e} \quad \text{(Equação 5)}$$

Em que:

- A representação C_e/q_e em função de C_e é uma reta com interseção em $1/(ab)$ e inclinação $1/a$ (Equação 5).

As características da isoterma de Langmuir podem também ser expressas pelo Fator de Separação ou Parâmetro de Equilíbrio (R_L) (Equação 6).

$$R_L = \frac{1}{1 + a.C_0} \quad \text{(Equação 6)}$$

Em que:

- a = constante de Langmuir;
- C_o = concentração inicial do metal em solução (mg/L).

Esse fator avalia a forma da isoterma. Valores limites do Fator de Separação (R_L) para o comportamento do processo de adsorção:

- $R_L > 1$ (Não favorável);
- $R_L = 1$ (Linear);
- $0 < R_L < 1$ (Favorável);
- $= 0$ (Irreversível).

3.4.2.3 Isotherma BET (Brunauer, Emmet e Teller)

A sigla BET é originária dos sobrenomes de seus autores Brunauer, Emmet e Teller, que em 1938 pesquisaram sobre a adsorção de gases em várias camadas moleculares. As curvas possuem como característica o formato em “S”. De acordo com Peruch (1997 apud Clark, 2010, p.23), o modelo BET é baseado nas seguintes proposições:

- A adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis;
- O equilíbrio é alcançado para cada camada.
- Além da primeira camada, a energia de adsorção é aproximadamente igual para as demais camadas.

A isoterma BET é expressa pela Equação 5 a seguir:

$$q_e = \frac{bkC_e}{(C_s - C_e)[1 + (k-1)C_e/C_s]}$$

Em que:

- C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução após a adsorção (mg/L);
- b = uma constante da cobertura em monocamada por unidade de peso do adsorvente (mg adsorvato/g adsorvente);
- k = a constante relacionada à energia de adsorção;
- C_s = a concentração de saturação de soluto em todas as camadas.

3.4.3 Adsorção em leito fixo

3.4.3.1 Curva de ruptura

Os ensaios de coluna em leito fixo (Figura 12) fornecem as taxas de remoção de contaminantes em condições mais próximas ao funcionamento normal e são consideradas freqüentemente mais econômicas. A capacidade de adsorção do carvão ativado durante o ensaio pode ser estimada fazendo-se uso das curvas de ruptura (U.S.EPA, 2001).

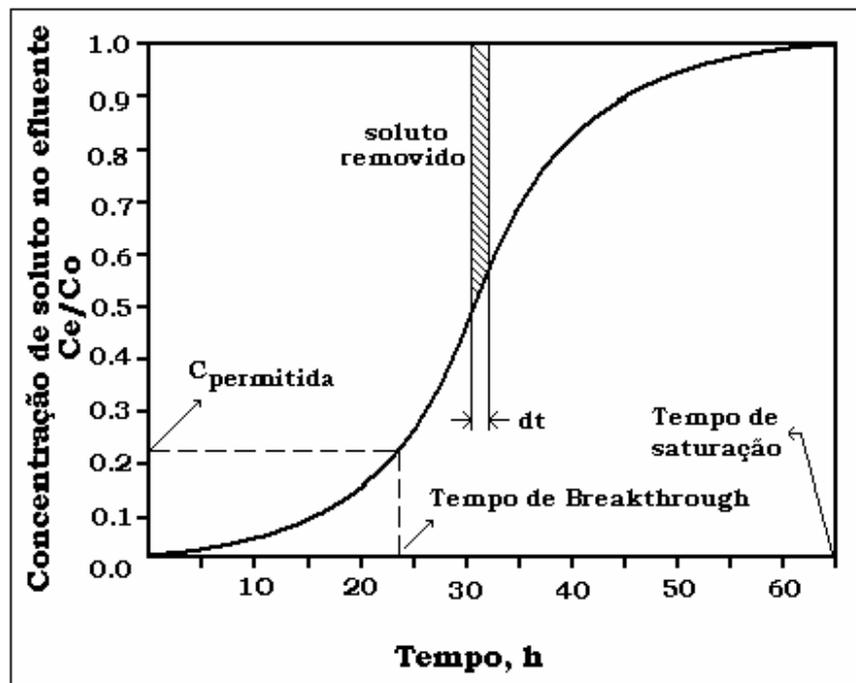


Figura 12: Processo de adsorção em coluna de leito fixo até a curva de ruptura. Fonte: Ramalho (1983).

Quando a coluna de leito fixo é alimentada pela parte superior, o topo do adsorvente em contato contínuo com o fluido rapidamente começa a adsorver o contaminante durante o primeiro contato, até que sature a uma concentração compatível à da alimentação. Os contaminantes se separam gradativamente e o efluente vai se purificando sucessivamente em modo descendente pela coluna. O comportamento curvilíneo da curva delimita a região do leito na qual está ocorrendo a adsorção. Esta região é conhecida como Zona de Transferência de Massa (ZTM), *Mass Transfer Zone (MTZ)*, ou zona de adsorção, que ocorre quando a concentração do soluto no líquido diminui desde o valor de alimentação até um valor mínimo, e o carvão abaixo deste ponto encontra-se livre de material adsorvido, onde a remoção do contaminante está de fato ocorrendo. O leito vai então saturando e a zona de adsorção se movimenta em sentido descendente através da coluna até que ocorra a ruptura. Através da realização de monitoramento da concentração do soluto na saída do leito, em função do tempo ou volume, obtém-se a curva de ruptura. Não existe uma delimitação perceptível entre a água tratada e a água contaminada. Encerra-se a operação da coluna quando a mesma atinge a curva de ruptura, pois se continuar com o escoamento, ocorrerá pouca adsorção. Essa curva normalmente tem formato de “S”, que apresenta a concentração normalizada (C_e/C_0) em função do tempo em horas (METCALF; EDDY, 2002; AHAMAD; JAWED, 2011).

Segundo Kleinübing (2006 apud Oliveira, 2011, p.37), o tempo de ruptura ocorre quando a concentração no líquido tratado alcança 5% do valor na alimentação e o tempo de exaustão ocorre quando a concentração no líquido que circula na coluna é igual a 95% da concentração na alimentação.

De acordo com Tondeur *et al.* (1998 apud Cerutti, 2007, p.38), os fatores que afetam a velocidade das curvas ou frentes de adsorção são:

- *Termodinâmicos*, estabelecem a distribuição de equilíbrio dos solutos adsorvidos, entre a fase fluida e a fase sólida, e envolvem a concentração total do fluido, porosidade do leito e a capacidade do adsorvente;

- *Cinéticos*, determinam a velocidade de transferência dos solutos do fluido para o sólido ou do sólido para o fluido;
- *Fluidodinâmicos*, podem ter diferentes origens, tais como efeitos laminares, efeitos turbulentos, efeitos geométricos e instabilidades fluidodinâmicas (devido a diferenças de densidade e/ou viscosidade).

3.4.4 Coluna rápida de pequena escala ou RSSCT (*Rapid Small Scale Column Tests*)

O teste rápido de Coluna de Pequena Escala – RSSCT, é um modelo em escala piloto, uma micro coluna que se destina a dar desempenho similar ao sistema de escala real. E com isso, gerar tanto critérios de projeto como condições operacionais, em um período de tempo relativamente curto (por exemplo, de 1 a 4 semanas). A teoria do RSSCT é dimensionar as características hidrodinâmicas e fenômenos de transferência de massa a partir de um modelo adsorvedor de larga escala para o teste de coluna de pequena escala, uma vez que se espera que as curvas de ruptura sejam semelhantes para ambos (PODDAR *et al.*, 2013).

De acordo com a norma ASTM 6586 03 (2008) e Westerhoff (2004), para avaliar a capacidade de operação do carvão ativado granular (CAG) é realizado um ensaio em uma coluna cilíndrica vertical preenchida com esferas de vidro, lã de vidro e partículas do adsorvente, o esquema pode ser visto na Figura 13. O líquido contendo o contaminante escoar através do leito adsorvente a um fluxo descendente constante, até que a qualidade do líquido tenha atingido uma concentração pré-determinada. O leito é considerado como fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna.

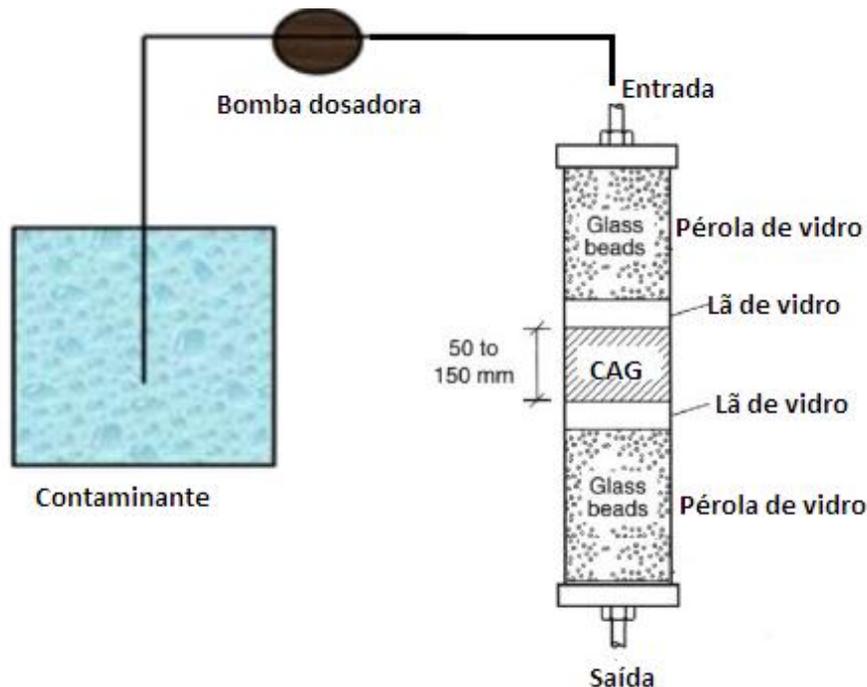


Figura 13: Teste de Coluna Rápida de Pequena Escala (RSSCT). Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2002) e Poddar *et al.*, (2013).

Os RSSCT possuem como vantagens o curto período de tempo para realização das análises, possuem boa reprodutibilidade, exigem menos consumo de água do que os testes em escala normal, podem ser realizados sob condições laboratoriais controladas, são economicamente viáveis, são testes de fluxo contínuo e permitem a avaliação de reações comportamentais (WESTERHOFF, 2004).

As informações do teste RSSCT podem ser utilizadas para determinar a vida útil e modelar características de ruptura de um leito de carvão de grande escala, com a função de remover contaminantes específicos.

Uma completa pesquisa em laboratório geralmente consiste em duas partes, primeiramente, os testes para determinar as isotermas de adsorção e após, os testes em coluna acelerada de pequena escala produzidos para obter os dados que poderão ser usados no projeto em escala maior.

De acordo com Machado (2012, p.45): “A realização do teste em micro coluna ou RSSCT é importante para definir padrões de projetos para colunas em escala

piloto e escala real e até mesmo comparar a eficiência de remoção de poluentes em variados tipos de carvões”.

As curvas de saturação ou de ruptura do carvão ativado são utilizadas para saber em quanto tempo um soluto vai saturar uma coluna contendo um sólido adsorvente.

Os resultados destas análises permitem monitorar a curva de ruptura, mais comumente conhecida como “breakthrough” do carvão. Normalmente, os testes acelerados em colunas de pequena escala (RSSCT) podem ser encerrados quando se atinge aproximadamente 70% do valor médio inicial de concentração do pesticida. Essa técnica é bastante utilizada em recuperação de líquidos e de tratamentos de águas e efluentes. Consiste em passar o líquido por uma quantidade específica de carvão ativado, assim, o soluto interage com o carvão e fica retido na coluna.

Para alguns solutos o tempo de saturação é maior e para outros é menor, isso ocorre por causa da interação do sólido adsorvente e do soluto. Por isso, antes dos testes com a coluna é necessário os testes das isotermas, pois as isotermas dão um resultado qualitativo, assim, pode-se perceber o quão intensa é a interação do soluto-adsorvente.

3.5 Processos oxidativos avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são considerados um dos métodos mais eficientes na degradação de organoclorados, dentre os tratamentos existentes. Estes processos constituem-se basicamente no uso de ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação UV, fotocatalise com dióxido de titânio, ultrassom ou reagente de Fenton (mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos). Além disso, utiliza-se também a combinação destes para se chegar a um resultado mais satisfatório (p.ex., O_3/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/UV/H_2O_2$, etc) (FREIRE *et. al*, 2000; FORGACS *et al.*, 2004, XAVIER, 2012; CAVALCANTI, 2013).

Esse processo é caracterizado pela geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que tem alto poder oxidante, baixa seletividade, e têm como principal objetivo a transformação de compostos orgânicos recalcitrantes através da oxidação (mineralização) a CO_2 e H_2O , ou da degradação que produz substâncias menos tóxicas. Com potencial padrão de 2,8V, oxidando a maioria dos compostos orgânicos com constantes cinéticas da ordem de $10^6 - 10^9 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Devido a estas vantagens, a geração de radicais hidroxila costuma ser a forma mais utilizada para promover a completa oxidação dos compostos orgânicos poluentes (FREIRE *et. al*, 2000; MAHMOUD; FREIRE, 2007; XAVIER, 2012; CAVALCANTI, 2013).

Na Tabela 2 é apresentada uma lista em ordem decrescente, dos principais oxidantes e seus respectivos potenciais de oxidação, em volts:

Tabela 2: Potencial de oxidação de diferentes oxidantes

Oxidante	Potencial de oxidação (V)
$\cdot\text{OH}$	2,8
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HOCl	1,49
Cl_2	1,38

Fonte: Adaptado de Oliveira (2009).

Os POA apresentam como vantagens as seguintes características: podem ser combinados com processos biológicos ou carvão ativado, diminuindo o custo total do tratamento; mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase; geralmente não necessitam de um pós tratamento ou disposição final; transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis; podem ser usados como um tratamento completo, como pré tratamento ou em etapas de polimento; possuem forte poder oxidante, com rápida cinética de reação; a dosagem correta do oxidante degrada o contaminante sem formar subprodutos tóxicos; a destruição do contaminante é realizada dentro do reator; podem ser realizados à pressão e temperatura constantes; geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada; em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo; os equipamentos são compactos e silenciosos, possibilitam tratamento *in situ*;

eliminam efeitos de desinfetantes e oxidantes residuais sobre a saúde (FREIRE *et. al*, 2000; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; MORAIS, 2005; LOCH, 2013).

E como qualquer outra forma de tratamento, apresentam desvantagens, tais como: nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas; podem apresentar custos elevados, principalmente devido ao consumo de energia e ao custo de reagentes; pode haver a formação de subprodutos de reação, podendo ser tóxicos e apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes (FREIRE *et. al*, 2000; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; MORAIS, 2005; LOCH, 2013).

3.5.1 Ozônio

O ozônio é um gás existente no meio ambiente natural, que por ser um oxidante enérgico, é muito utilizado em processos de degradação de pesticidas, hidrocarbonetos clorados, fenóis, e hidrocarbonetos aromáticos. Devido, principalmente, ao seu elevado potencial de redução ($E^{\circ} = 2,08V$), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como H_2O_2 . Outros oxidantes, tais como $KMnO_4$ ($E^{\circ} \approx 1,7V$) e Cl_2 ($E^{\circ} \approx 1,4V$), costumam levar à formação de sub-produtos, tais como íons de metais pesados e compostos organoclorados, que podem ser, às vezes, mais tóxicos que os compostos poluentes originais. As reações envolvidas na ozonização podem ser diretamente do ozônio com as substâncias orgânicas presentes no efluente ou indiretamente através dos radicais hidroxila, podendo ser mais efetivo no tratamento de certos compostos recalcitrantes (OLIVEIRA, 2009; XAVIER, 2012; CAVALCANTI, 2013).

O ozônio é o clássico reagente usualmente utilizado na oxidação de micropoluentes orgânicos, pois a hidroxila catalisa a degradação do ozônio, que facilmente quebra ligações duplas e triplas a partir da ozonólise, também conhecido como *mecanismo de Criegee*, proposto por Criegee em 1975 (Figura 14). A ozonólise tem sido muito utilizada nos meios acadêmicos e industriais, por ser uma das reações mais limpas e que podem ser facilmente reproduzidas.

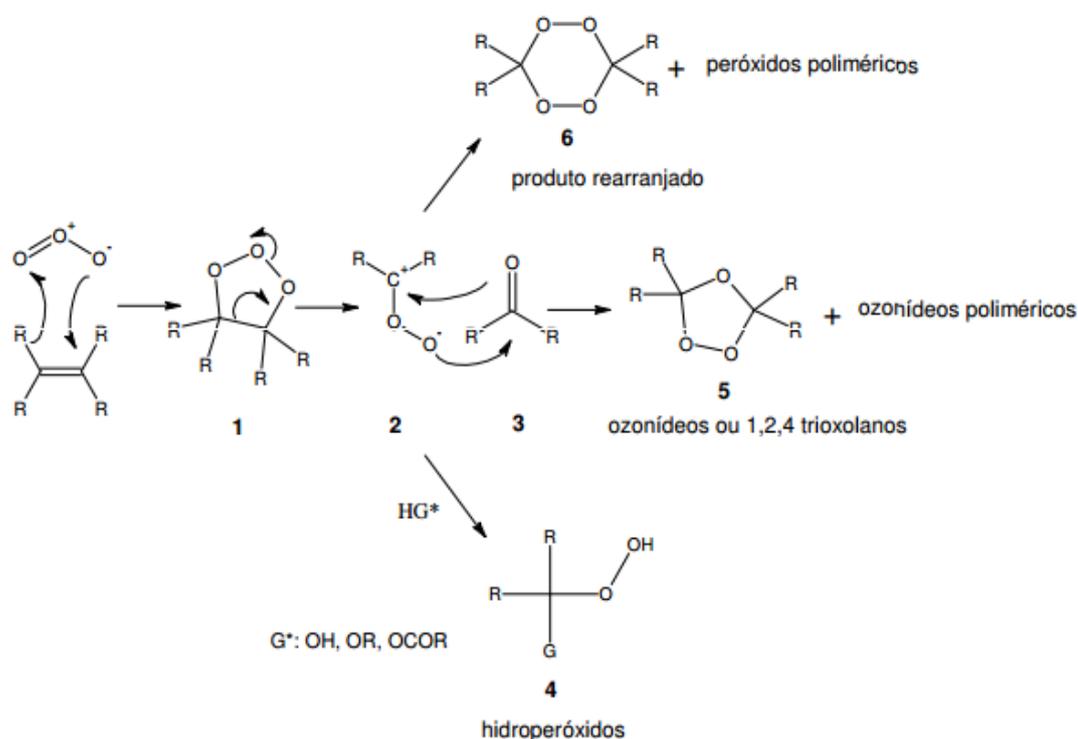


Figura 14. Mecanismo da reação de ozonólise proposto por Criegee. Fonte: Criegee, 1975.

O ozônio é o reagente clássico usado em reações orgânicas para quebrar ligações duplas carbono-carbono via mecanismo de Criegee (ozonólise). Esse mecanismo representa a reação de adição do tipo cicloadição 1,3 dipolar *reversa* em ligações insaturadas formando um ozonídeo primário, conforme apresentado na Figura 14. Em solventes próticos, ou seja, que carregam uma ligação de hidrogênio entre um oxigênio, como um grupo hidroxila ou um nitrogênio, como em um grupo amina, como a água, o intermediário (1) se decompõe por uma cicloadição 1,3 dipolar *reversa*, formando o intermediário do tipo *zwitterion* (íon dipolar) (2) e um composto carbonílico (aldeído ou cetona) (3). Na presença de um solvente reativo, o *zwitterion* interage com o solvente para formar hidroxi-hidroperóxidos (4), que, em geral, resulta na formação de um composto contendo um grupo carboxila e em peróxido de hidrogênio, em alto rendimento, desde que a concentração do solvente exceda qualquer outra substância na qual o *zwitterion* possa reagir. Na presença de um solvente inerte, o *zwitterion* (2) reage com o composto do grupo carbonila (3) para formar anéis 1,2,4 trioxolanos ou ozonídeos (5) como produto principal e ozonídeos poliméricos (aldeído), e caso seja uma cetona, o *zwitterion* (2) pode se

dimerizar formando o composto (6) ou se polimerizar, levando a peróxidos poliméricos (CRIEGEE, 1975).

O ozônio é altamente solúvel em meio aquoso (12 mg dm^{-3} ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e, de acordo com a literatura, a partir da sua cinética de decomposição é possível avaliar seu comportamento na água. Quando o ozônio entra em contato com a água, fica com alta instabilidade e se decompõe de forma rápida. O ozônio pode reagir em meio aquoso diretamente com o substrato, ou indiretamente via radical (VIEIRA, 2011).

Durante o processo de ozonização em meio aquoso, a oxidação pode ocorrer por meio de duas vias, direta e indireta.

Na *oxidação direta* de compostos orgânicos pelo ozônio, ocorre a oxidação direta do substrato pelo O_3 . É uma reação seletiva, com constantes cinéticas relativamente lentas, da ordem de 10^{-1} a $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A concentração de O_3 é relativamente mais alta do que a do radical $\cdot\text{OH}$ (oxidação indireta). Devido à sua baixa instabilidade, seu armazenamento é impedido, tornando necessária sua geração *in situ*. (MAHMOUD; FREIRE, 2007; VIEIRA, 2011; SILVA, 2012; ALMEIDA, 2013).

A *oxidação indireta* é a oxidação do substrato feita por radicais $\cdot\text{OH}$ produzidos durante a decomposição do O_3 , com constantes cinéticas mais rápidas do que a oxidação direta. Fazendo-se uso da alta reatividade e das reações indiretas do ozônio em meio aquoso, é possível contornar a limitação cinética. A alta seletividade na degradação e a baixa eficiência na oxidação de compostos orgânicos poluentes. A decomposição do ozônio é catalisada por vários materiais, devido a sua instabilidade termodinâmica. Em meio aquoso, o principal desencadeador da decomposição do O_3 é o ânion hidroxila (OH^-), sendo que a reação entre O_3 e OH^- causa uma série de reações indiretas (radicalares) que levam à formação de radicais $\cdot\text{OH}$. Este tipo de reação é considerada bastante complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores experimentais e pela natureza/concentração de espécies químicas que estejam presentes. Na Figura 15,

é possível observar o mecanismo de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso (MAHMOUD; FREIRE, 2007; VIEIRA, 2011; SILVA, 2012).

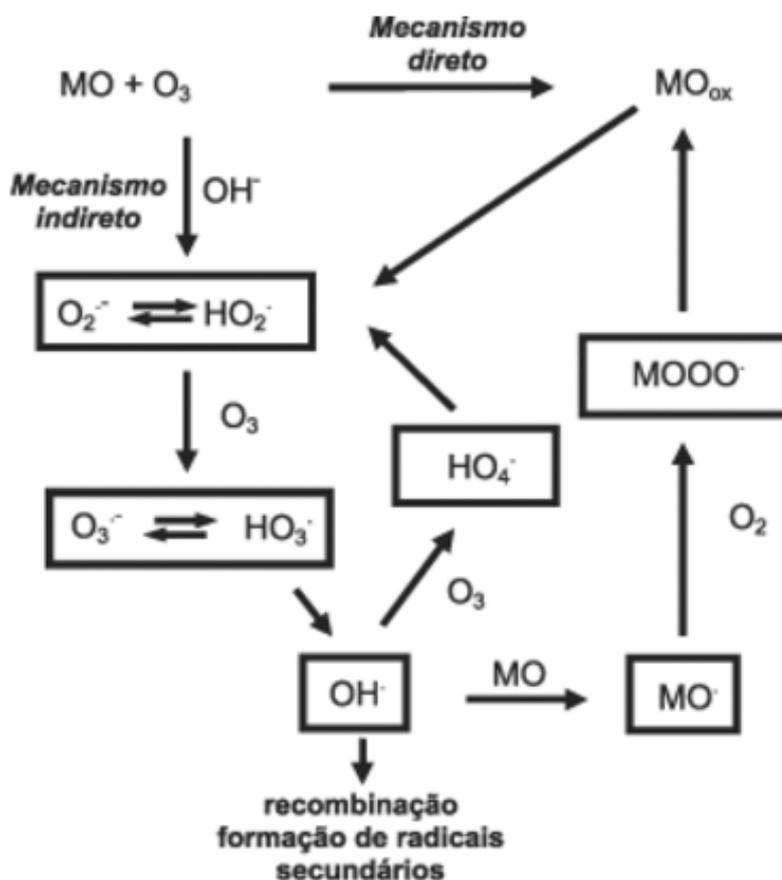


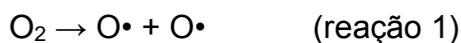
Figura 15: Mecanismo de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso (MO: Matéria orgânica; MO_{ox} : Matéria orgânica oxidada). Fonte: Mahmoud; Freire, 2007.

A variação do pH é considerada uma das maneiras mais simples para se obter a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio. O mecanismo direto (reação de ozonólise) normalmente predomina em meio ácido ($pH \leq 4$). Em meio básico ($pH > 10$), ele se torna predominantemente indireto, e para águas naturais com pH aproximadamente 7 (neutro), ambos os mecanismos podem estar presentes (ALMEIDA *et al.*, 2004; ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006; MAHMOUD; FREIRE, 2007; GUIMARÃES *et al.*, 2010; PEREIRA, 2011).

De acordo com Dezotti (2008); Ferreira, (2008); Oliveira (2009), o uso do ozônio possui uma série de vantagens, dentre elas destacam-se, alto potencial de oxidação, adiciona O_2 na água (ação oxidante) e possui alta eficiência combinado

com outras técnicas; não requer transporte, armazenamento e manuseio de produtos químicos; não há geração de produtos tóxicos; baixo custo de manutenção e operação simples. Porém, também possuem desvantagens como alto custo; por ser instável, o O₃ deve ser gerado “*in situ*”, aproximadamente 3s na fase gasosa; possui alta reatividade; baixa seletividade e solubilidade em água.

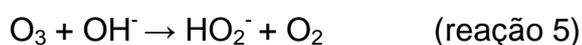
A maioria dos ozonizadores comerciais utiliza o processo de produção por descarga elétrica, também conhecido por efeito corona, devido a obtenção de uma maior taxa de conversão do O₂ em O₃. Neste método, o O₃ é gerado pela passagem de ar ou O₂ puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10 kV). O ar puro ou O₂ entra no ozonizador e ali é quebrado eletricamente em dois radicais O (reação 1). Esses radicais reagem com outra molécula de O₂, que se transforma em O₃ (reação 2). O O₃ segue pelo sistema, e se divide em duas partes, uma delas, em parte é descartada, e a outra parte vai para o reator (ALMEIDA *et. al*, 2004).



A partir da decomposição do ozônio, que pode ser acelerada pelo aumento do pH ou pela adição de H₂O₂, são gerados radicais hidroxila •OH que possuem alto poder oxidativo, conforme as reações 3 e 4.



O tempo de vida do ozônio varia, dependendo da qualidade do meio em que se encontra, de alguns segundos até horas, e sua estabilidade depende de diversos fatores. Dentre eles, o pH merece especial atenção, uma vez que os íons •OH iniciam o processo de decomposição do O₃, conforme mostrado nas reações 5 e 6 (ALMEIDA *et. al*, 2004).



3.6 Pesticidas em águas

Loureiro (2012) avaliou as características físico-químicas do carvão ativado vegetal gerado a partir da casca de coco e do pinus e tentou associá-las à capacidade de adsorção do herbicida 2,4-D. Foram realizados ensaios de isotermas de adsorção em água destilada e deionizada e em água filtrada a partir dos coeficientes do modelo de Freundlich e de Langmuir. A utilização da água destilada e deionizada e filtrada foi para comparar e avaliar a eficiência do carvão ativado em adsorver o herbicida sem que houvesse interferências que pudessem competir com o 2,4-D. Foi analisado se a redução da granulometria do carvão interferia na capacidade de adsorção do 2,4-D. O pH da solução de 2,4-D (6,86) foi ajustado para valores/condições reais de operação da Estação de Tratamento de Água de Carapina – ES, que forneceu a água filtrada utilizada no estudo. O carvão ativado granular foi utilizado na sua granulometria original (0,8x30 mesh), onde foi denominado de CA-1, e na granulometria menor que 325 mesh, denominado de CA-2. Já o carvão ativado em pó, foi denominado de CA-3 e o carvão ativado em pó derivado do pinus, foi denominado de CA-4. Os resultados demonstraram que o CA-3 apresentou maior capacidade de adsorção. As análises físico-químicas não contribuíram para a escolha do carvão mais eficiente e, estatisticamente, não houve diferença entre os ensaios realizados em água destilada e deionizada e água filtrada.

Claver *et al.* (2006) analisaram a presença de 44 substâncias encontradas em águas da bacia do rio Ebro (Espanha), todas incluídas na rede de controle de Pesticidas. Esta rede tem como finalidade monitorar a poluição difusa das águas superficiais, por agrotóxicos contidos na lista de substâncias perigosas, estabelecida na legislação em vigor, e com alto grau de utilização na bacia. A maioria dos pontos de amostragem de pesticidas está localizada nas seções do rio que recebe águas de escoamento de diversas áreas agrícolas, pouco antes de abrir para o rio principal (o Ebro), em áreas de importância agrícola especial. As amostras de água foram

submetidas a uma extração sólido-líquido para análise por cromatografia em fase gasosa espectrometria de massa. Os compostos detectados com maior frequência pertencem ao grupo de triazinas, seguido pelos organofosforados e em menor quantidade os compostos organoclorados. Os pesticidas mais frequentemente encontrados e em maiores concentrações nas águas da bacia hidrográfica do rio Ebro foram 3,4-dichloroaniline, molinato, Desetil-atrazina, dimetoato, simazina, atrazina, metolachlor e chlorpyrifos. Há certos compostos que não foram detectados ou suas concentrações estavam abaixo do limite de quantificação, tal como 4-isopropylaniline, ametryn, b-HCH, d-HCH, aldrin, isodrin, dieldrin, heptachlor, endosulfano e endosulfano-sulfato. Diurano aparece em pontos específicos em algumas estações.

Ormad *et al.* (2007) analisaram a eficiência dos tratamentos usualmente utilizados em Estações de Tratamento de Água na Espanha para degradar sistematicamente 44 pesticidas detectados na bacia do rio Ebro. Os pesticidas estudados foram alachlor, aldrin, ametryn, atrazine, chlorfenvinfos, chlorpyrifos, *pp'*-DDD, *op'*-DDE, *op'*-DDT, *pp'*-DDT, desethylatrazine, 3,4-dichloroaniline, 4,4'-dichlorobenzophenone, dicofol, dieldrin, dimethoate, diuron, a-endosulphan, endosulphansulphate, endrin, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, heptachlor, heptachlor epoxide A, heptachlor epoxide B, hexachlorobenzene, isodrin, 4-isopropylaniline, isoproturon, metholachlor, methoxychlor, molinate, parathion methyl, parathion ethyl, prometon, prometryn, propazine, simazine, terbuthylazine, terbutryn, tetradifon and trifluralin. As técnicas utilizadas para a remoção dos pesticidas analisados foram pré-oxidação por cloro ou ozônio, precipitação química com sulfato de alumínio e adsorção em carvão ativado. A oxidação por cloro removeu 60% dos pesticidas estudados, e ao combinar esta técnica com uma coagulação-floculação-processo de decantação, foi obtido resultado mais eficaz. A desvantagem deste tratamento é a formação de trihalometanos. A oxidação por ozônio removeu 70% dos pesticidas estudados. A combinação desta técnica com uma coagulação-floculação-processo de decantação, não melhorou a eficiência do processo, porém, a combinação com

um processo de adsorção em carvão ativado removeu 90% dos pesticidas estudados. Esta técnica mostrou ser a mais eficiente entre as técnicas estudadas para degradar a maioria dos pesticidas estudados.

Ninković *et al.* (2010) realizaram ensaios com colunas empacotadas com carvão ativado comercial virgem e regenerado, a fim de realizar uma comparação em relação às suas capacidades de adsorção para 10 pesticidas clorados diferentes. As curvas de ruptura mostraram que os pesticidas clorados do grupo dos hexaclorociclohexano (HCH) foram mal adsorvidos, seguido por cyclodienes, medianamente adsorvidos, e os derivados de hidrocarbonetos aromáticos halogenados (DDT) foram fortemente adsorvidos. No entanto, a capacidade de adsorção do carvão ativado granular regenerado foi consideravelmente mais baixa para os pesticidas testados em comparação com o carvão ativado granular virgem. Este estudo indica um risco potencial de reutilização de carvão ativado regenerado.

Bourgeois *et al.* (2012) testaram as técnicas que as Estações de Tratamento de Água utilizam para remoção de contaminantes perturbadores potencialmente prejudiciais, tais como os pesticidas. Algumas técnicas incluem, a adsorção com carvão ativado, reações com oxidantes como ferrato de potássio e cloro, e radical livre, degradação usando ozonização e exposição aos raios UV. A fim de testar estas técnicas, 3 pesticidas foram escolhidos para a avaliação: o glifosato, alaclor e a atrazina. Estes são três pesticidas comumente usados que têm sido associados a efeitos prejudiciais à saúde. As soluções-padrão foram preparadas e correlacionadas com concentrações de adsorvância em espectrofotômetro UV. Esta medida permitiu analisar as concentrações de pesticidas em soluções após o tratamento. O carvão ativado granular foi introduzido em soluções de pesticidas com proporções de massa variadas em relação à massa do pesticida em água: a partir de 1:1 a 50:1, a um pH de 7. A remoção foi medida após 24 horas de contato, seguido por centrifugação. Radiação UV foi fornecida no comprimento de onda de 254 nm, para tempos de permanência que variam entre 5 a 90 minutos, com e sem

adição de peróxido de hidrogênio em proporções molares de 1:1 a 100:1. O gás ozônio foi aplicado a soluções para tempos de contato de 5 a 90 minutos. Todos os três compostos foram tratados com carvão ativado e UV. Alaclor e atrazina também foram tratados com cloro e ozônio. Nenhum dos três pesticidas foram efetivamente tratados com ferrato uma vez que nenhum método executável para a remoção dos subprodutos insolúveis poderia ser desenvolvido. Carvão ativado e UV com peróxido de hidrogênio foram mais bem sucedidos na redução de concentrações de pesticidas. O carvão ativado em proporções em massa de 25:1 para alachlor, 18:1 para a atrazina e 15:1 para glifosato, removeu 98, 90, e 51%, respectivamente, após 24 horas. UV sem peróxido de hidrogênio levou à formação de subproduto de persistência significativa para o alachlor e o glifosato; foram removidos 87% de atrazina em 75 minutos de acordo com degradação de primeira ordem. UV com razão molar de 25:1 de peróxido de hidrogênio conduziu à formação de produtos secundários, mas com contato contínuo foram removidos 95% de alaclor e 52% de glifosato após 90 minutos, e 92% de atrazina, após 120 minutos, com uma razão molar de 100:1. Remoção de alaclor e atrazina foi de primeira ordem; remoção de glifosato foi de ordem zero. Cloro com razão molar de 25:1 removeu 59% de alaclor e 11% de atrazina em pH 9. A ozonização levou à formação de produtos secundários significativos sobre o alaclor, testado durante 90 minutos, mas foram removidos 17% da atrazina em 30 minutos. A formação de subproduto foi observada com exposição a UV e ozonização para todos os pesticidas testados, embora as identidades dos subprodutos não tenham sido determinadas, utilizando o método de detecção em espectrofotômetro de UV. Adsorção em carvão ativado e UV com peróxido de hidrogênio são, portanto, recomendados como técnicas de tratamento eficazes que podem ser implementadas, e já são utilizadas, em estações de tratamento em larga escala. Ambos foram testados a pH 7. O uso de cloro provavelmente necessita de um ajustamento de pH para maximizar a remoção com o hipoclorito acima do pKa de 7,6.

Pereira (2011) estudou a degradação dos pesticidas atrazina (ATZ) e Terbutilazina (TBZ) por ozonização e UV/H₂O₂ em diferentes concentrações e matrizes e avaliou a atividade estrogênica. Para água ultrapura (20 mgATZ/L) obteve-se uma remoção superior a 95% para ambos processos. Para concentrações de 0,5 e 20 mgATZ/L em água ultrapura e UV/H₂O₂ a remoção foi superior a 98%. O estudo cinético da ozonização (20 mgATZ/L) mostrou a importante contribuição dos radicais hidroxila (43,86%) na degradação da ATZ em água ultrapura, já em efluente a contribuição do ozônio molecular foi 61,43%. Os resultados mostraram que os tratamentos são apropriados para remover ATZ e que os intermediários formados pela ozonização provavelmente possuem atividade estrogênica.

Gupta *et al.* (2011) analisaram a remoção de pesticidas a partir de águas residuais por meio de carvão ativado preparado a partir de resíduos de pneus de borracha. Através da aplicação sucessiva de tratamento químico e térmico, um adsorvente carbonáceo é preparado, com teor de macroporos superior e uma química de superfície favorável. A presença de grupos funcionais de oxigênio, como evidenciado por espectros, juntamente com excelentes propriedades porosas e de superfície, foram a força motriz para uma boa eficiência de adsorção observada para os pesticidas estudados: methoxychlor, methyl parathion e atrazina. Estudos de adsorção em batelada revelaram máxima adsorção de 112,0 mg g⁻¹ para methoxychlor, 104,9 mg g⁻¹ para o methyl parathion e 88,9 mg g⁻¹ para a atrazina, em um tempo de contato de 60 minutos a pH 2 a partir de uma concentração de pesticida inicial de 12 mg/L. Estes resultados promissores foram confirmados por experimentos de coluna. Os estudos cinéticos e termodinâmicos revelaram a eficácia do adsorvente comum, com capacidade de adsorção maior do que a maioria dos outros adsorventes. Os dados de equilíbrio de adsorção obedeceram o modelo de Langmuir e os dados cinéticos foram bem descritos pelo modelo de pseudo-primeira ordem. A aplicabilidade da equação de Bangham indica que a difusão de moléculas de pesticidas nos poros do adsorvente controla principalmente o processo de adsorção. Características espontâneas, exotérmicas e aleatórias do processo são

confirmadas por estudos termodinâmicos. O adsorvente desenvolvido é barato em comparação com o carvão comercial e tem uma melhor eficiência para remoção de pesticidas do que a maioria dos outros adsorventes relatados na literatura.

Salama e Osman (2013) estudaram a eficiência do ozônio na remoção dos compostos orgânicos, chlorpyrifos e cipermetrina, a partir de água para os níveis de 1 e 2 ppm, e diferentes tempos de contato. Os resultados demonstraram que a remoção destes compostos orgânicos por ozônio foi maior com o aumento o tempo de contato. As percentagens de remoção de chlorpyrifos durante os períodos de 15, 30, 45 e 60 minutos, à temperatura ambiente, foram de 10,5, 96,3, 97,4 e 98,5% no caso de amostras fortificadas ao nível de 1 ppm, enquanto no nível de 2 ppm os percentuais foram de 79,6, 93,9, 94,7 e 96,1%, respectivamente. Já com relação ao pesticida cipermetrina, as percentagens de remoção foram 68,6, 90,5, 97 e 99,2% em um nível de 1ppm, enquanto que em 2ppm as percentagens de remoção foram de 30,5, 50, 84,7 e 92%, respectivamente. Estudos cinéticos revelaram que os pesticidas chlorpyrifos e cipermetrina são eficazmente removidos da água através do processo de ozonização.

Vymazal *et al.* (2014) realizaram uma revisão sobre o uso de alagados construídos para a remoção de pesticidas de escoamento e drenagem agrícola. As primeiras tentativas de usar macrófitas de zonas úmidas para a remoção de pesticidas foram realizadas logo na década de 1970, mas só na última década zonas úmidas construídas para a mitigação de pesticidas tornaram-se generalizadas. O documento resume 47 estudos nos quais a remoção de 87 pesticidas foi monitorada. Há fortes indícios de que a presença de vegetação aumenta a retenção de pesticidas. A pesquisa revelou que as zonas úmidas construídas com superfície livre da água são o tipo mais comumente usado. Além disso, foi identificado que a remoção de pesticidas é altamente variável. Os resultados da pesquisa revelaram que a maior remoção de pesticidas foi atingida por pesticidas organoclorados, strobilurin/strobin, organofosfatos e grupos de piretróide, enquanto que foram

observadas as menores remoções dos pesticidas triazinona e grupos de ureia. A remoção de pesticidas geralmente aumenta com o de valor de K_{oc} , mas a relação não é forte.

4. METODOLOGIA

4.1 Adsorção em carvão ativado

O desenvolvimento experimental deste estudo foi realizado no Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes - Labtare, que está vinculado ao Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.

4.1.1 Preparo de soluções dos pesticidas

Para o preparo das soluções sintéticas dos pesticidas 2,4-D e Paraquat foi utilizada água ultrapura (Milli-Q). As amostras dos pesticidas utilizados neste estudo foram obtidas da Sigma-Aldrich, com pureza de 98% para o Paraquat e 97% para o 2,4-D.

4.1.2 Carvão ativado

Para realização dos testes foram utilizados 2 tipos de carvões ativados comerciais, o Carbomafra C119 e o Brascarbo Hidroactiv HC-900.

O carvão ativado Carbomafra C119, da Indústria Química Carbomafra S.A, é de origem vegetal, produzido a partir de casca de coco. Este carvão é comumente utilizado no tratamento de água. A Tabela 3 a seguir apresenta as especificações do carvão Carbomafra C119.

Tabela 3. Características físico-químicas do carvão Carbomafra C119

Característica	Quantidade
pH	5 a 7
Número de iodo (mg/g)	Mínimo 700
Cinzas totais e Umidade (%)	Máximo 10
Densidade aparente (g/cm ³)	0,50 ± 0,05
Granulometria (% passante em 325 mesh)	50 a 80
Dureza (%)	Mínimo 90
Coefficiente de Uniformidade (mm)	Menor ou igual que 1,5
Carbono Fixo	Mínimo 80%

Fonte: Ficha de identificação do produto.

O carvão Brascarbo Hidroactiv HC-900 é um carvão vegetal produzido a partir da casca de coco, fornecido pela empresa Brascarbo Agroindustrial Ltda. A Tabela 4 apresenta as especificações do carvão.

Tabela 4. Características físico-químicas do carvão Brascarbo Hidroactiv HC-900

Característica	Quantidade
pH	Alcalino 8
Número de iodo (mg/g)	Mínimo 900
Cinzas totais e Umidade (%)	Máximo 10
Densidade aparente (g/cm³)	0,50 ± 0,05
Granulometria (% passante em mesh)	8x30
Retido M-maior (%)	Máximo 5
Passante M-menor (%)	Máximo 5
Número de abrasão ASTM	Mínimo 90

Fonte: Ficha de identificação do produto.

4.1.1.1 Isoterma de adsorção

Para determinação da capacidade adsortiva foi utilizado o procedimento experimental para isotermas de adsorção descrito na norma ASTM 3860 – 98 (2003).

4.1.1.2 Preparo do carvão

O carvão ativado granular (CAG) foi previamente seco a 80°C em estufa, durante 24 horas, moído com o moinho IKA A 11 basic e peneirado em peneira granulométrica em aço inox com abertura de 0,045mm (325 Mesh). O material retido nesta peneira foi utilizado no procedimento para obtenção das isotermas de adsorção.

4.1.1.3 Ensaio de adsorção

Para o ensaio de adsorção é necessário variar as massas de carvão com a mesma concentração do composto de interesse.

Foram avaliadas diferentes massas de carvão ativado (0,0018g, 0,0025g, 0,0050g, 0,0104g, 0,0203g, 0,0302g e 0,0400g). Foram pesados 50 mg de 2,4-D, e solubilizados em água deionizada. A solução foi colocada em um balão de 1000 mL.

Avolumou-se com água deionizada. Após, adicionaram 100 mL da solução preparada em 8 erlenmeyers de 250 mL contendo as massas de carvão ativado estabelecidas. Os erlenmeyers foram colocados em Shaker (430/RDBP) Nova Ética a 25°C e agitação de 200 rpm durante 2 horas. Esse procedimento considera que 2 horas de contato da suspensão de carvão ativado com a solução é suficiente para atingir o equilíbrio entre as fases. Após este período, os erlenmeyers foram mantidos em repouso durante 30 minutos para propiciar a sedimentação do carvão. O sobrenadante dos erlenmeyers foi coletado, filtrado em membrana de celulose com porosidade de 0,47µm de diâmetro e procedida a leitura da absorvância em 282nm, utilizando espectrofotômetro (UV mini-1240), Shimadzu. A água deionizada foi utilizada como branco.

Avaliou-se da mesma forma o pesticida Paraquat, porém, as massas de carvão ativado utilizadas foram (0,0105g, 0,0206g, 0,0304g, 0,0407g, 0,0504g, 0,0705g e 0,1004g). Para avaliação da concentração residual do pesticida Paraquat o comprimento de onda utilizado na medida da absorvância foi 242nm.

As absorvâncias foram determinadas após varredura no UV (item 4.3.1.3).

4.2.1.1 Curva de ruptura

Os ensaios das curvas de ruptura do carvão em coluna de pequena escala (RSSCT) foram realizados de acordo com a metodologia adaptada da norma ASTM 6586 – 03 (2008).

4.2.1.2 Preparo do carvão

Para o teste de ruptura com o pesticida 2,4-D, o carvão ativado granular (CAG), foi previamente moído com o auxílio do moinho - modelo A11 Basic BS32, marca IKA, e a massa moída foi peneirada em um conjunto de peneiras granulométricas em aço inox, sendo a abertura superior de 0,250mm (60 Mesh) e a inferior de 0,177mm (80 Mesh). É necessário que o carvão tenha um tamanho adequado para evitar o aumento de perda de carga durante a realização dos ensaios na coluna, para que não haja interrupção do ensaio antes que seja atingido o ponto de ruptura.

O carvão foi lavado com várias porções de água deionizada para remover as partículas finamente dispersas. Esse processo foi repetido até que a água ficasse transparente e incolor. A lavagem evita a presença de partículas finas, que provocam o aumento da perda de carga durante os ensaios na coluna.

Para finalizar, o carvão foi seco em estufa a 80°C durante 24 horas, e armazenado em um dessecador, até que se iniciasse o processo de montagem da coluna.

Após todo preparo, o carvão foi pesado na quantidade determinada para o ensaio e passou por um processo de retirada de ar dos poros através da aplicação de vácuo durante 15 minutos. A remoção do ar é fundamental para que sejam abertos caminhos para as áreas sobre a superfície em que se encontram os poros ativos, facilitando o processo de adsorção.

4.2.1.3 Preparo, montagem e operação da coluna

Uma massa de 10mg do pesticida 2,4-D foi pesada e solubilizada em água deionizada, sendo transferida para um balão de 1000mL e avolumada, sendo repetido mais 14 vezes, para obter 15L de solução, e após foi despejado em um galão de 20L.

A coluna de vidro utilizada nos testes possui diâmetro interno de 8mm e 50cm de altura. A montagem da coluna de vidro (Figura 17) passou pelas seguintes etapas: primeiramente foram encaixados os conectores da parte inferior para que a mesma fosse fixada no suporte. Após, a coluna foi preenchida com água deionizada pela saída até atingir metade da coluna, para facilitar o empacotamento. Com o auxílio de um funil foram transferidas as esferas de vidro com o objetivo de distribuir o fluxo de maneira uniforme no leito, aproximadamente 6cm de altura; a segunda camada foi de aproximadamente 1cm de lã de vidro que serve como suporte para o carvão; na terceira camada, foi colocada a massa de 1,3g de carvão ativado com o auxílio de uma pisseta e água deionizada, atingindo uma altura de leito de 5,1cm. Devem-se dar leves batidas periodicamente na coluna para facilitar a compactação do carvão. A coluna é então finalizada com mais uma camada de lã de vidro e esferas de vidro. A lã de vidro e as esferas de vidro auxiliam na melhor disposição da amostra, prevenindo a ocorrência de caminhos preferenciais durante o ensaio.

Para finalizar, a coluna foi completamente preenchida com água deionizada. Para encaixar a mangueira na parte superior da coluna, foi iniciada a alimentação, e só então a mesma foi conectada, para evitar a formação de bolhas, pois as mesmas atrapalham o processo. A vazão foi ajustada utilizando-se água deionizada. O sistema foi testado alimentando-se água deionizada durante aproximadamente 10 minutos, para que fosse detectados vazamentos, bolhas ou aumento da perda de carga. Os problemas devem ser identificados e solucionados antes de se iniciar o ensaio com a amostra de pesticida.

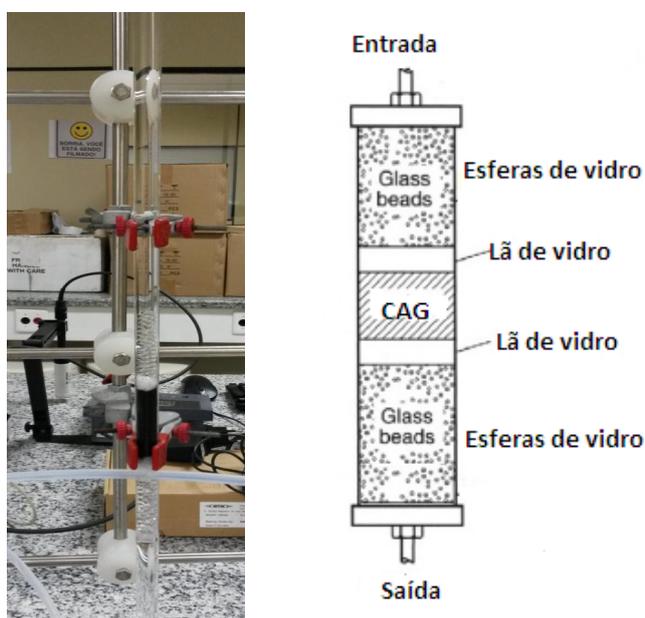


Figura 16: Coluna de vidro utilizada nos testes.

O ensaio no RSSCT iniciou quando o sistema foi completamente preenchido com a solução de pesticida e a vazão ajustada para 6,2mL/min. Os primeiros minutos de coleta da solução foram descartados, devido a presença de água deionizada no interior da coluna.

Amostras foram coletadas de hora em hora em tubos Falcon, sendo sequencialmente realizada a leitura das mesmas em um espectrofotômetro (UV mini-1240) Shimadzu, no comprimento de onda de 282nm. A água deionizada foi utilizada como branco.

Repetiu-se o método com o pesticida Paraquat, porém o comprimento de onda utilizado para determinação das absorvâncias e estimação da concentração do pesticida foi de 242nm.

A Figura 18 a seguir mostra o aparato experimental empregado nos ensaios dos pesticidas 2,4-D e Paraquat.

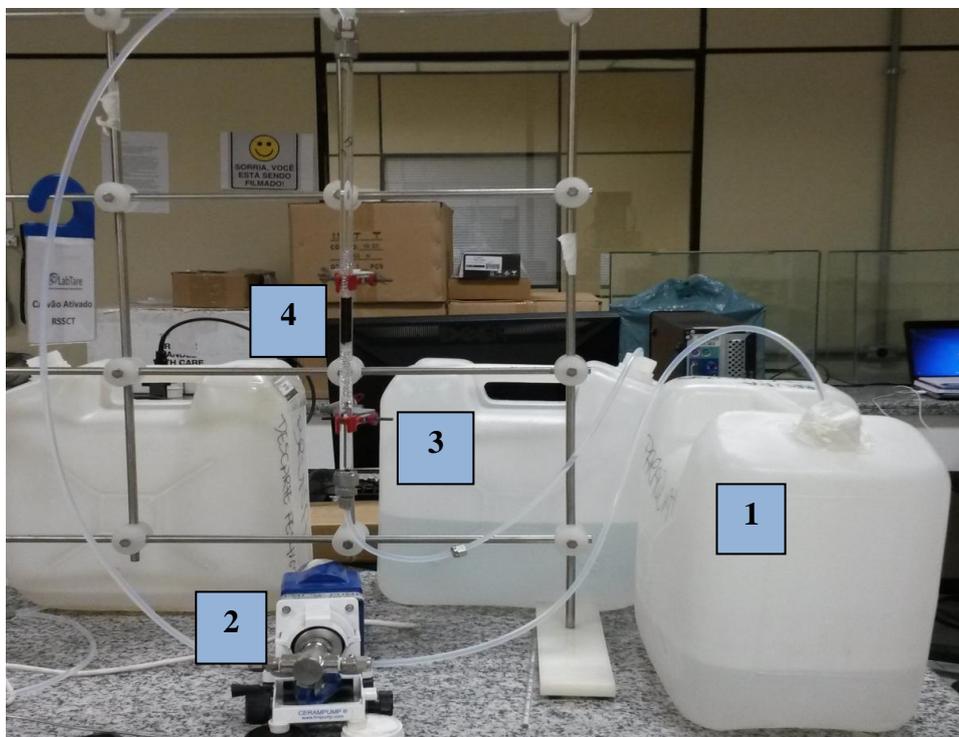


Figura 17: Esquema do sistema de adsorção em coluna rápida de pequena escala (RSSCT) utilizando carvão ativado granular onde 1) Galão de alimentação, 2) Bomba dosadora 3) Galão de saída 4) Coluna de Carvão Ativado.

4.2 Processo oxidativo avançado (POA)

4.2.1 Preparo da solução do 2,4D

Foram preparadas soluções tampão 100 mg/L de 2,4D, pesando-se 0,1g de 2,4D e as respectivas massas de fosfatos diferentes, de modo a formar um tampão com o pH desejado e força iônica 0,1M e com posterior solubilização dessas massas em 1L de água ultrapura (Milli-Q), com agitação. Após o preparo, as soluções foram mantidas sob refrigeração e protegidas da luz, para evitar a fotodegradação.

4.2.2 Ozonização

A degradação do pesticida foi avaliada durante 1h de ensaio de ozonização, para cada condição avaliada, utilizando um gerador de ozônio (*UTK-O-8 da empresa Unitek*) alimentado com gás a 3 bar e um medidor de ozônio gasoso H1 da empresa In USA (Figura 18), mantendo a vazão de oxigênio de entrada no sistema em 2L/min. Foram realizadas medidas de COT de alíquotas retiradas durante os tempos de ozonização: 0 (inicial), 15, 30, 45 e 60 minutos. Nesses tempos também foram retiradas alíquotas para varredura da absorvância UV-VIS (entre 190 e 590 nm). A fim de verificar a permanência e desaparecimento de picos característicos a absorvância das soluções foi analisada em espectrofotômetro Shimadzu (UV-Mini – 1240). Alíquotas para medição do pH foram retiradas, somente para verificação da eficiência do tampão em manter o pH aproximadamente constante. Também foram anotadas as concentrações de entrada e saída de ozônio no reator, lidas em um medidor de ozônio, para verificação da quantidade consumida no processo.

1ª etapa: Estudo da influência do pH na degradação do pesticida 2,4-D

A primeira variável relevante na remoção a ser testada é o pH, para isso 3 soluções de 100mg/L de 2,4-D, em pH 3, 7 e 11, foram preparadas e ozonizadas seguindo a metodologia descrita anteriormente, e usando a concentração de ozônio de entrada no reator de 20mg/L.

2ª etapa: Estudo da influência da concentração de entrada de ozônio na degradação do pesticida 2,4-D

Após a definição do pH no qual a remoção de COT era máxima, estudou-se a influência de diferentes concentrações de ozônio na entrada do reator. Para isso, 3 soluções de 100mg/L de 2,4-D, todas em pH 11, foram preparadas e ozonizadas seguindo a metodologia descrita anteriormente, mas usando as concentrações de ozônio de entrada de 7, 15 e 20 mg/L.

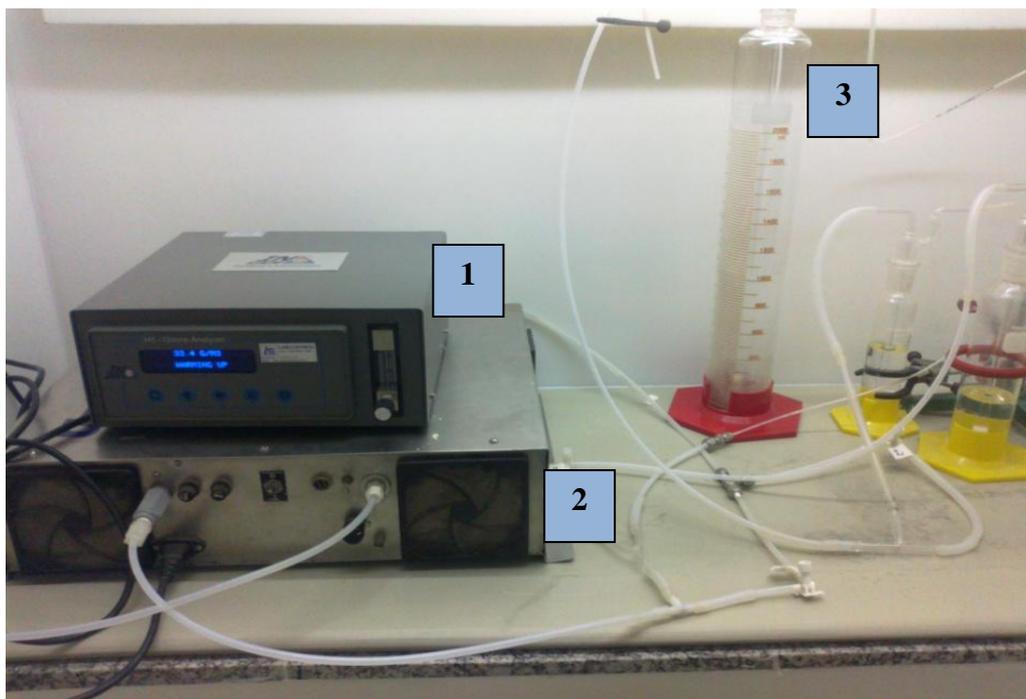


Figura 18: Esquema do sistema de ozonização 1) Medidor de ozônio gasoso 2) Gerador de ozônio 3) Coluna de contato. Fonte: Freitas, 2011.

4.3 Metodologias analíticas

4.3.1 Carbono orgânico total (COT)

O Carbono orgânico total quantifica a matéria orgânica presente na amostra. As análises de COT, utilizadas para a determinação das isotermas, foram realizadas conforme o método 5310 (B e/ou C) do *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* (2005), no aparelho TOC Analyzer Hipertoc 1000, que mede separadamente o carbono total (CT) usando o reator UV, e após o carbono inorgânico total (CIT) é determinado pela oxidação à alta temperatura ou por UV-persulfato. Para obter o valor do COT é necessário subtrair o CIT do CT ($COT = CIT - CT$).

A medida de COT é válida para ambas as análises (adsorção em carvão ativado e ozonização), pois como a solução é preparada em água ultrapura (Milli-Q), a presença de demais matérias orgânicas é desprezível em relação ao pesticida solubilizado, podendo-se medir sua degradação com eficiência ao comparar valores iniciais e finais de COT (remoção de COT).

4.3.2 Análise do pesticida

Para a realização da varredura no UV, foi pesado 0,01g do pesticida 2,4-D e diluído em 100mL de água ultrapura (Milli-Q), (100mg/L de 2,4-D). Foi realizada a varredura no espectrofotômetro (UV mini-1240) Shimadzu para determinação do comprimento de onda de maior absorção. Procedeu-se da mesma forma com o pesticida Paraquat.

4.3.3 Curva de calibração

Foram preparadas soluções com diferentes concentrações de pesticida para a elaboração da curva de calibração. Para a leitura da absorbância das soluções de pesticida, foi utilizado o espectrofotômetro (UV mini-1240), Shimadzu, no comprimento de onda encontrado na varredura (282nm - 2,4-D e 242nm - Paraquat).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Adsorção em carvão ativado

5.1.1 Curva de calibração

Para a determinação quantitativa da concentração de pesticida, foram obtidas as curvas de calibração que relacionam os valores de absorvância no comprimento de onda selecionado a partir da varredura no UV (282nm - 2,4-D e 242nm - Paraquat), e de concentração conhecida de pesticida, para traçar um gráfico cujo perfil é conhecido como “curva-padrão”. Esse gráfico representa a proporção entre o aumento da concentração e da absorvância e a faixa linear máxima que corresponde ao limite de sensibilidade do método espectrofotométrico para o soluto analisado. As curvas de calibração dos pesticidas 2,4-D e Paraquat com ajuste e coeficiente de determinação R^2 estão apresentadas no Apêndice 1 deste trabalho.

5.1.2 Isotermas de adsorção

A fim de verificar os resultados das isotermas levantadas, os dados foram analisados nos modelos de Freundlich e de Langmuir, que descrevem os dados de ensaios de adsorção.

A quantidade de soluto adsorvido depende da concentração do adsorvato, da área superficial do adsorvente e da temperatura. Portanto, quando a adsorção medida por (q) , é dada em função da concentração (C_e) a uma temperatura constante, tem-se a isoterma de adsorção. Para calcular as constantes K (*constante de adsorção do modelo de Freundlich*), que indica a capacidade de adsorção, ou seja, está relacionado com a capacidade do carvão ativado adsorver o pesticida, e a constante $1/n$, que indica a intensidade de adsorção, ou seja, entre o pesticida e o carvão ativado, é necessário traçar um gráfico de q_e versus C_e , em que (q_e) representa a quantidade do adsorvato adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio. Esta é a capacidade máxima do adsorvente nestas

condições de teste. E para o modelo de Langmuir é necessário traçar um gráfico $1/(q_e)$ versus $1/C_e$ (BRASIL e BRANDÃO, 2005; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

As isotermas dos pesticidas 2,4-D e Paraquat no Modelo de Langmuir estão apresentadas no Apêndice 2 deste trabalho.

A Figura 19 mostra os dados em relação à concentração do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Carbomafra C119. E a Figura 20 mostra da mesma forma, porém, em relação ao pesticida Paraquat.

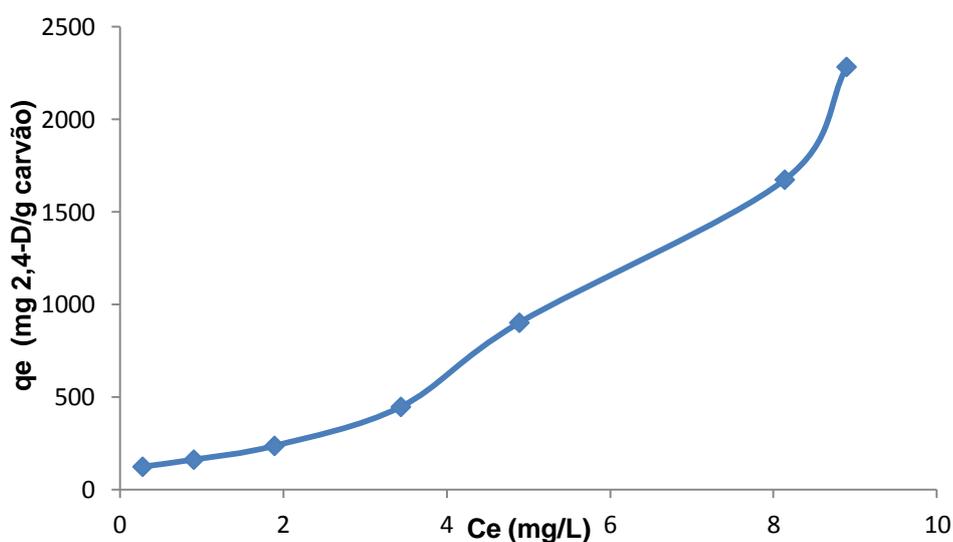


Figura 19. Isoterma do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Carbomafra C119, em relação à concentração de pesticida.

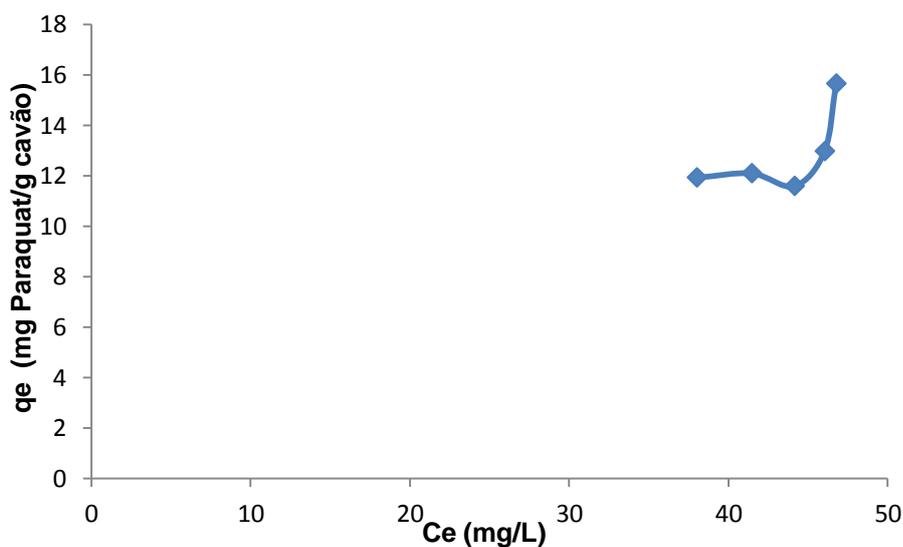


Figura 20. Isoterma do pesticida Paraquat utilizando o carvão ativado Carbomafra C119, em relação à concentração de pesticida.

A Figura 21 mostra os dados em relação à concentração do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv HC-900.

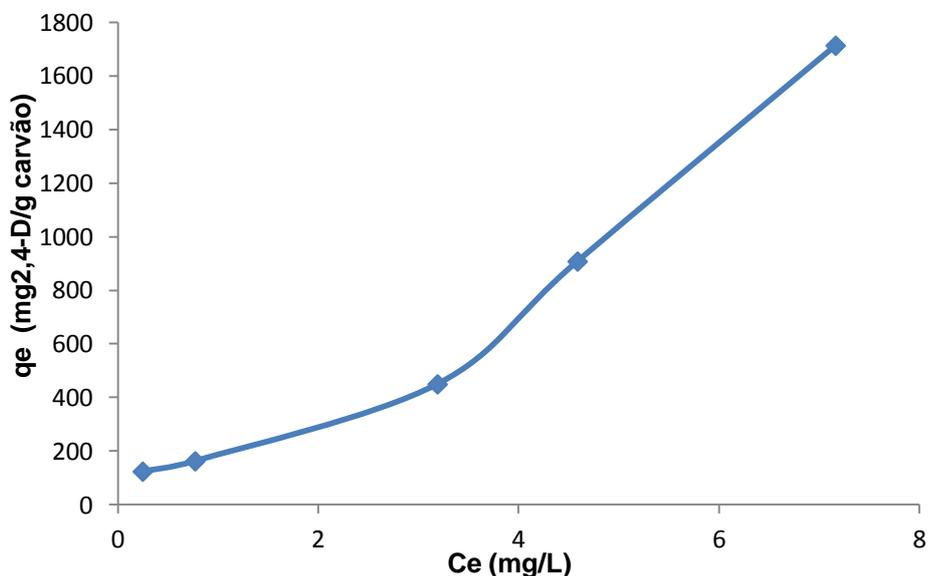


Figura 21. Isoterma do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv HC-900, em relação à concentração de pesticida.

Devido aos resultados negativos do pesticida Paraquat utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv HC-900 (Tabela 5), não foi possível traçar o gráfico das isotermas de adsorção e conseqüentemente também não foi possível determinar o K_f , $1/n$ e o R^2 por este método.

Quando a concentração de uma substância aumenta em uma interface, ocorre a chamada adsorção positiva, já quando a concentração desta substância diminui, tem-se uma adsorção negativa. Porém, costuma-se tratar o fenômeno de adsorção apenas nos casos de adsorção positiva (NETZ; ORTEGA, 2002).

Os resultados negativos de adsorção significam que o carvão está desorvendo o elemento ao invés de adsorvê-lo (NAKANISHI; FLUES, 2007).

A Tabela 5 mostra os resultados do pesticida Paraquat utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv HC-900.

Tabela 5: Resultados do pesticida Paraquat utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv HC-900.

Massa Carvão	Massa Absorvida	Ce
0,01	2,07	48,97
0,02	2,20	52,22
0,03	2,14	50,76
0,04	2,25	53,31
0,05	2,23	53,02
0,07	2,20	52,11
0,10	2,19	51,87

A partir das Figuras 19 a 21, foi possível determinar os parâmetros da Tabela 6: as constantes K_f e $1/n$ obtidos nas isotermas de Freundlich para adsorção dos pesticidas 2,4-D e Paraquat nos carvões ativados Carbomafra C119 e Brascarbo Hidroactiv HC-900, e o R^2 de Freundlich e de Langmuir, em relação à concentração de pesticida.

Para a análise dos resultados gerados pela isoterma de Freundlich foi considerado o parâmetro K_f para julgar a maior capacidade adsorptiva entre os carvões. Pode-se constatar que o pesticida 2,4-D apresentou o maior valor de K_f (86,74), e isto representa uma maior capacidade do carvão Carbomafra C119 para adsorver o pesticida 2,4-D. A partir dos resultados é possível constatar que o carvão ativado Carbomafra C119 interagiu melhor com o pesticida 2,4-D, com uma maior capacidade de adsorção, porém, não foi observado o mesmo em relação ao pesticida Paraquat.

O parâmetro K_f em água deionizada (86,74) foi inferior aos resultados referenciados pelos seguintes autores para remoção de pesticida: Garcia (2014) de 98,6 (Atrazina), 8839,62 (2,4-D), 12318,16 (Paration Metil) 8839,72 e 3490,84 (Linuron); Adams e Watson (1996) de 467,00 (entre os limites de 24,4 a 467,0 referenciados por Adams em água deionizada para remoção do pesticida Atrazina); foi inferior aos resultados de Coelho, Vazzoler e Leal (2012) 104,71(Atrazina); e também inferior aos de Li *et al.* (2003) 121,0 e 138,0 (Atrazina) em dois carvões analisados. Foi aproximado ao encontrado por Lebeau *et al.* (1999) 88,7 (Atrazina).

Os valores de $1/n$ indicam se a isoterma é considerada favorável ou desfavorável. Quando o expoente $1/n$ possui valores no intervalo de $0,1 < 1/n < 1$, a condição de adsorção é favorável, e quanto mais próximo de 1 for o valor da constante $1/n$, mais favorável será a adsorção (FERNANDES, 2008; BANSAL e GOYAL, 2005; OLIVEIRA, 2011; HARO, 2013).

O parâmetro $1/n$ mostrou valores de $1/n < 1$ para o pesticida 2,4-D/Brascarbo Hidroactiv HC-900 (0,84), $1/n > 1$ pra o pesticida Paraquat/Carbomafra C119 (4,42) e $1/n = 1$ para o pesticida 2,4-D/Carbomafra C119 (1,02). Os resultados obtidos constataam que o pesticida 2,4-D/Carbomafra C119 encontra-se no intervalo de $0,1 < 1/n < 1$ e seu valor é o mais próximo de 1, indicando que a adsorção de 2,4-D com o carvão Carbomafra C119 é considerada mais favorável.

Analisando-se os valores dos coeficientes de determinação (R^2) dos dados experimentais encontrados, é possível observar que o 2,4-D/Carbomafra C119, apresentou o maior resultado (0,98), demonstrando uma maior capacidade de adsorção do carvão Carbomafra C119. O modelo de Freundlich foi utilizado para discussão dos resultados, considerando que o mesmo apresentou maiores valores do coeficiente de determinação.

BRASIL (2003), recomenda um coeficiente de correlação (R^2) igual ou superior a 0,98, quanto mais próximo de 1, melhor.

O modelo de Langmuir não teve um bom ajuste, como pode ser observado na Tabela 6 a partir dos valores de R^2 , inviabilizando a análise qualitativa dos adsorventes através de Langmuir.

Em sua Tese de Doutorado, o autor Garcia (2014), analisando a presença dos pesticidas 2,4-D, Atrazina, Linuron e Paration Metil nas águas do rio Aporé, também obteve melhores ajustes aos ensaios de adsorção com o modelo de Freundlich, com os resultados de R^2 variando entre 0,98 e 0,99. O mesmo enfatiza que os materiais

adsorventes são estruturas que apresentam características com sítios heterogêneos, o que dificulta a formação de monocamada. O modelo de Freundlich admite adsorção em multicamadas.

A Tabela 6 mostra os resultados das constantes K_f , $1/n$ e R^2 nos ensaios de isotermas de adsorção.

Tabela 6: Resultados das constantes K_f , $1/n$ e R^2 nos ensaios de isotermas de adsorção.

Pesticida	K_f	$1/n$	R^2 (Freundlich)	R^2 (Langmuir)
2,4-D (Carbomafra C119)	86,74	1,02	0,98	0,93
Paraquat (Carbomafra C119)	6×10^{-7}	4,42	0,83	0,60
2,4-D (Brascarbo Hidroactiv HC-900)	15,56	0,84	0,90	0,82

A Figura 22 mostra os dados em relação ao COT, do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Carbomafra C119. E a Figura 23 mostra da mesma forma, porém, em relação ao pesticida Paraquat.

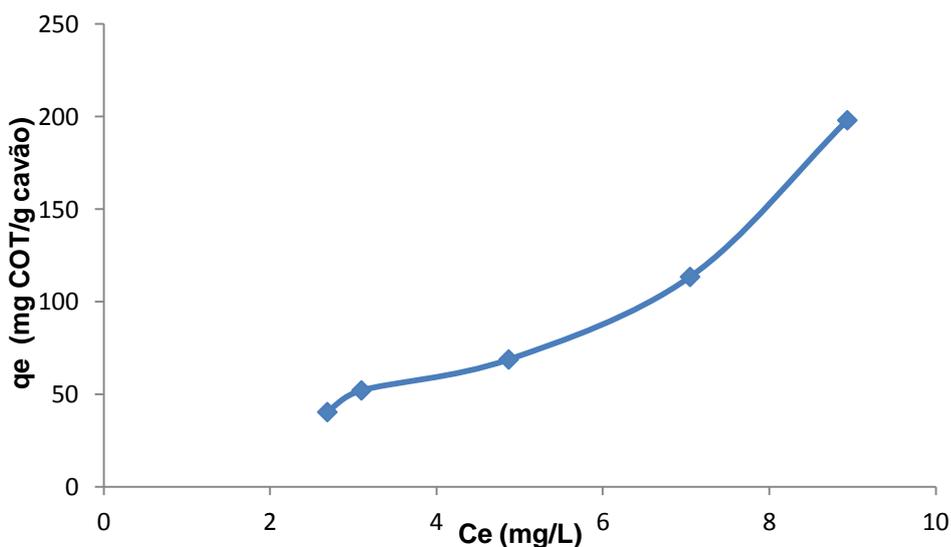


Figura 22. Isoterma do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Carbomafra C119, ajuste dos dados em relação ao COT.

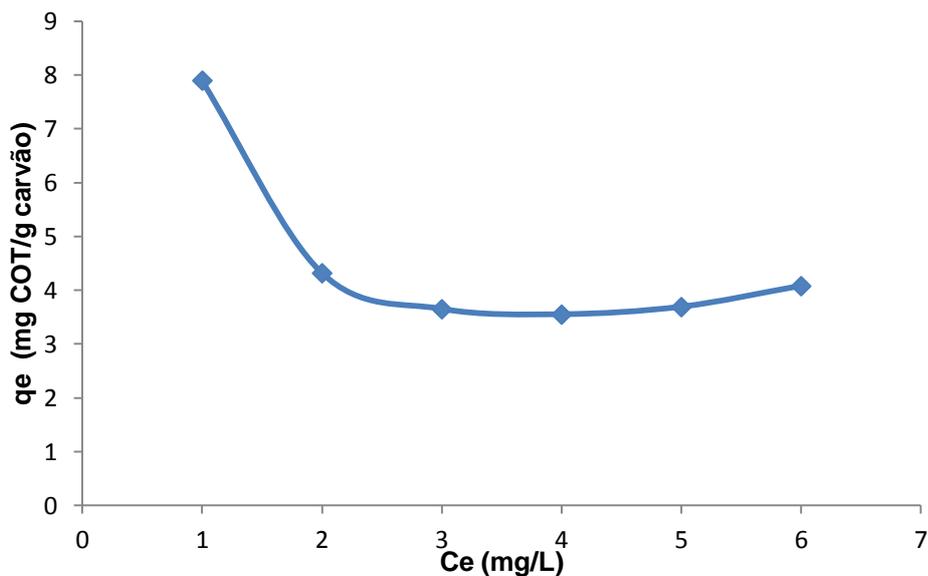


Figura 23. Isotherma do pesticida Paraquat utilizando o carvão ativado Carbomafra C119, em relação ao COT.

A Figura 24 mostra os dados em relação ao COT, do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv HC-900. E a Figura 25 mostra da mesma forma, porém, em relação ao pesticida Paraquat.

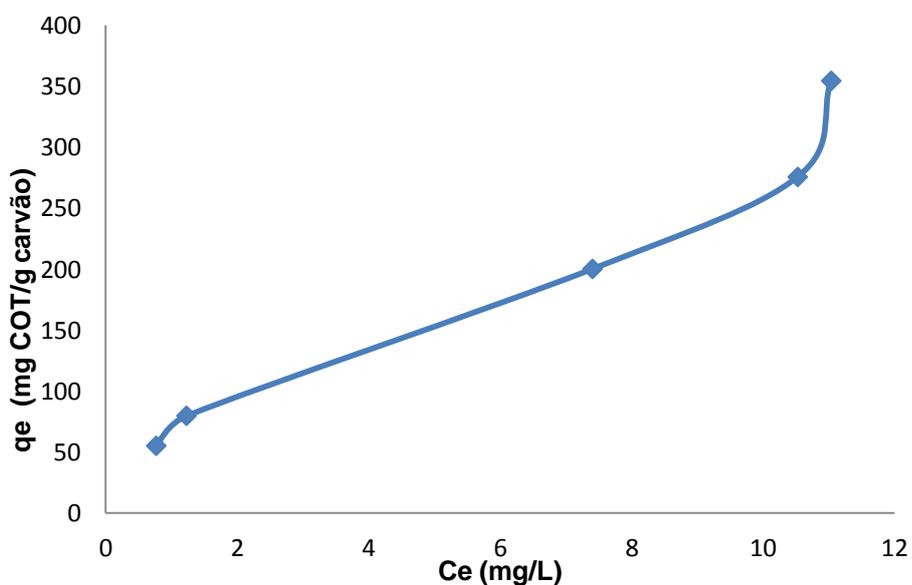


Figura 24. Isotherma do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv HC-900, em relação ao COT.

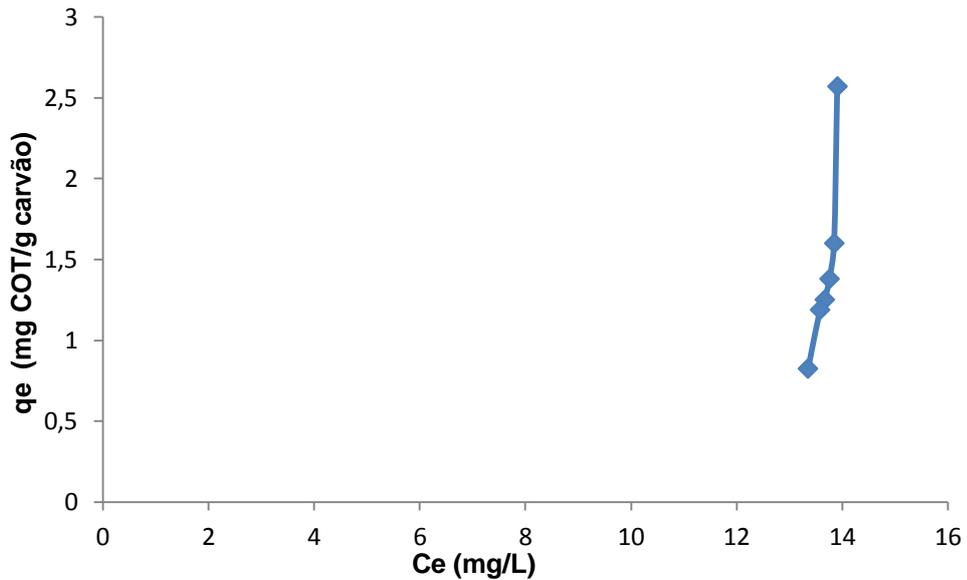


Figura 25. Isoterma do pesticida Paraquat utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv HC-900, em relação ao COT.

A partir das Figuras 22 a 25, foi possível determinar os parâmetros da Tabela 7, as constantes K_f e $1/n$ obtidos nas isotermas de Freundlich para adsorção dos pesticidas 2,4-D e Paraquat nos carvões ativados Carbomafra C119 e Brascarbo Hidroactiv HC-900, e o R^2 de Freundlich e de Langmuir, em relação ao COT.

Pode-se constatar que o pesticida 2,4-D apresentou o maior valor de K_f (13,83), e isto representa uma maior capacidade do carvão Carbomafra C119 para adsorver o pesticida 2,4-D, e também obteve uma boa remoção para o pesticida Paraquat (7,36) com o mesmo carvão. A partir dos resultados é possível constatar, que nesse estudo, o carvão Carbomafra C119 apresentou maior capacidade para adsorção dos pesticidas, mais que o carvão Brascarbo Hidroactiv HC-900.

O parâmetro K_f em água deionizada (13,83) foi inferior aos resultados encontrados por Garcia (2014) de 98,6 (Atrazina), 8839,62 (2,4-D), 12318,16 (Paration Metil) 8839,72 e 3490,84 (Linuron); Adams e Watson (1996) de 467,00; Coelho, Vazzoler e Leal (2012) de 104,71(Atrazina); Lebeau *et al.* (1999) de 88,7 (Atrazina); e Li *et al.* (2003) de 121,0 e 138,0 em dois carvões analisados.

As isotermas realizadas com os pesticidas mostraram valor de $1/n < 1$ para o pesticida Paraquat/Carbomafra C119 (0,59), $1/n > 1$ pra o pesticida Paraquat/Brascarbo Hidroactiv HC-900 (23,23), e $1/n = 1$ para os pesticidas 2,4-D/Carbomafra C119 (1,08) e 2,4-D/Brascarbo Hidroactiv HC-900 (1,41). Os resultados obtidos constataam que o pesticida 2,4-D/Carbomafra C119 encontra-se no intervalo de $0,1 < 1/n < 1$ e seu valor é o mais próximo de 1, demonstrando uma adsorção mais favorável. Assim, observa-se que o carvão Carbomafra C119 teve maior afinidade com o pesticida 2,4-D.

Para os autores Coelho, Vazzoler e Leal (2012, p. 425), “o parâmetro $1/n$ mostrou valores inferiores a 1, indicando que a adsorção de Atrazina em tal carvão ativado é considerada favorável”.

O coeficiente de determinação (R^2) dos dados experimentais encontrados mostrou-se bom em relação ao pesticida 2,4-D, demonstrando um bom ajuste do experimento para o modelo de Freundlich. É possível observar que o 2,4-D/Carbomafra C119 apresentou o melhor resultado (0,98), demonstrando uma maior capacidade de adsorção do carvão Carbomafra C119.

Os autores Coelho, Vazzoler e Leal (2012), também apresentaram maiores valores do coeficiente de determinação (R^2) para o modelo de Freundlich, variando entre 0,98 e 0,99.

Tabela 7: Resultados das constantes K_f , $1/n$ e R^2 nos ensaios de isotermas de adsorção para remoção de COT.

Pesticida	K_f	$1/n$	R^2 (Freundlich)	R^2 (Langmuir)
2,4-D (Carbomafra C119)	13,83	1,08	0,98	0,95
Paraquat (Carbomafra C119)	7,36	0,59	0,92	0,60
2,4-D (Brascarbo Hidroactiv HC-900)	0,0036	1,41	0,81	0,87
Paraquat (Brascarbo Hidroactiv HC-900)	6×10^{-27}	23,23	0,85	0,94

A partir dos resultados de COT, foi possível constatar nesse estudo, que houve uma maior absorção do pesticida 2,4-D utilizando o carvão Carbomafra C119, apresentando um percentual de 95,59% de remoção, já o carvão Brascarbo Hidroactiv HC-900 removeu 85,78% com o pesticida Paraquat obteve-se resultados ruins com ambos os carvões, mas principalmente com o Brascarbo Hidroactiv HC-900, sendo constatado 23,52% de remoção com o carvão ativado Carbomafra C119 e 5,85% com o carvão Brascarbo Hidroactiv HC-900.

5.1.3 Curva de Ruptura

Após a seleção do melhor carvão ativado, foram realizados experimentos em micro colunas, também conhecidas como Testes Rápidos em Coluna de Pequena Escala (ou RSSCT – *Rapid Small-Scale Column Tests*), analisando os 2 pesticidas, 2,4-D e Paraquat, com o carvão Carbomafra C119, pois o mesmo obteve resultados mais satisfatórios na determinação da capacidade adsortiva.

Através do RSSCT foi possível avaliar em escala de bancada a vida útil do CAG Carbomafra C119, bem como o volume total tratado até a saturação do mesmo na remoção dos pesticidas 2,4-D e Paraquat em água.

As Figuras 26 e 27, a seguir, mostram, respectivamente, as curvas de adsorção dos pesticidas 2,4-D e Paraquat.

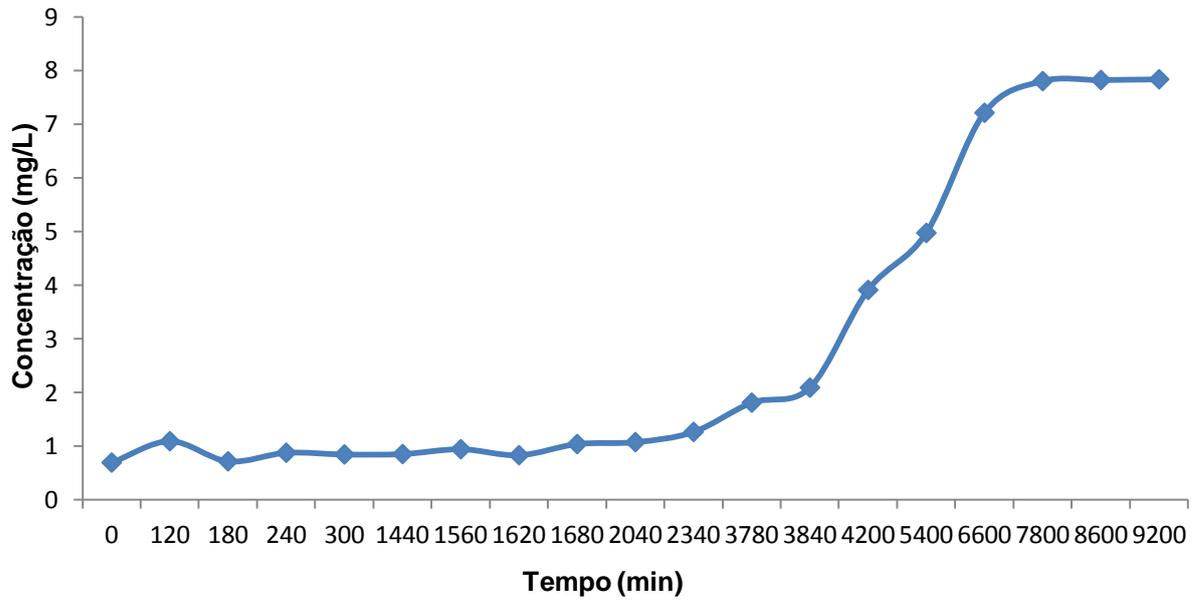


Figura 26: Curva de ruptura do pesticida 2,4-D (10mg/L)

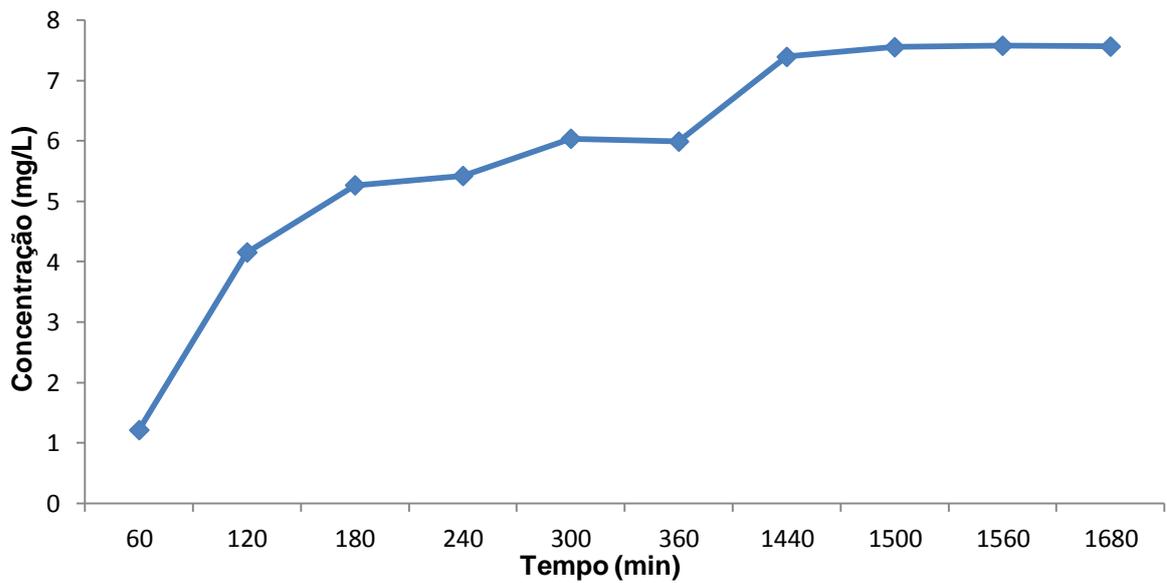


Figura 27: Curva de ruptura do pesticida Paraquat (10mg/L)

Observa-se nas Figuras 26 e 27 que o carvão ativado utilizado neste estudo apresentou melhor eficiência de remoção do pesticida 2,4-D, confirmando os resultados obtidos no estudo das isotermas de adsorção.

O período do teste acelerado em coluna de pequena escala (RSSCT) nas condições preestabelecidas foi de 3 dias para o pesticida 2,4-D. Com volume inicial

de 20 litros. A coluna processou o volume de 19 litros até atingir sua saturação. E o teste com o pesticida Paraquat teve uma duração de 2 dias, com volume inicial de 15 litros. A coluna saturou com um volume de 10,6 litros.

Tal resultado retrata a eficácia do carvão na adsorção do pesticida 2,4-D em comparação com o Paraquat, sendo possível filtrar praticamente 95% da solução de pesticida até que o carvão atingisse o breakthrough. Apresentando um tempo de ruptura satisfatório, possibilitando longos tempos de operação.

Verifica-se uma remoção de aproximadamente 99% de pesticida 2,4-D durante 3840 minutos de operação da coluna. Após este período, o carvão começa a saturar, sendo alcançada a ruptura em aproximadamente 6600 minutos de operação da coluna. Neste ponto a concentração do pesticida na água tratada foi 7,85 mg/L.

Para o pesticida Paraquat a ruptura do carvão foi atingida em aproximadamente 1440 minutos de operação, o que inviabilizaria este processo em escala real a partir das condições de operação estudadas.

Guelli U. Souza et al. (2007) estudaram o processo de adsorção de corantes têxteis em colunas de leito fixo preenchidas com carvão ativado granular para diferentes vazões de entrada. Para a vazão de 3,2 mL/min o tempo de ruptura foi maior em 2 vezes do que para a vazão de 6,0 mL/min.

Vasques (2008) estudou a remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. Para a vazão de 16 ml/min o tempo de saturação da coluna foi de apenas 55 min e para a vazão 8 ml/min o tempo foi 3,1 vezes maior. O autor menciona que um aumento na vazão de alimentação implica em um menor tempo de operação, ou seja, o adsorvente irá saturar mais rapidamente com o aumento da vazão.

5.2 Processo oxidativo avançado: ozonização

5.2.1 Influência do pH da reação

Após as análises de adsorção em carvão ativado obtendo bons resultados na remoção do pesticida 2,4-D. Foram realizados testes utilizando o ozônio como oxidante para degradação do pesticida 2,4-D. A Figura 28 apresenta a variação na concentração do pesticida 2,4-D antes e após a ozonização com 20 mg/L de ozônio em meio ácido (pH = 3,0), após diferentes tempos de reação.

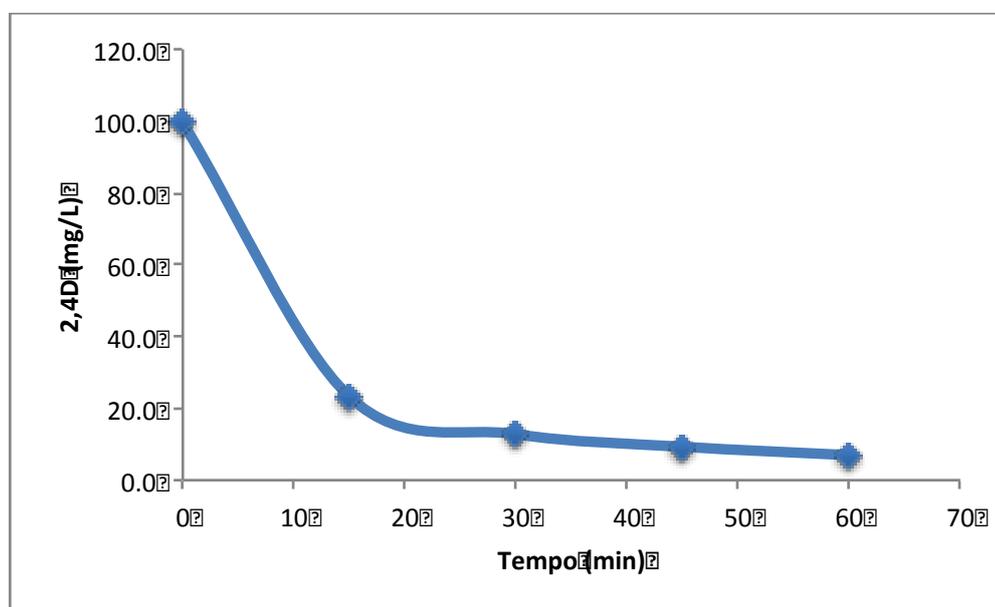


Figura 28 – Variação na concentração do pesticida 2,4-D antes e após a ozonização com $[O_3]_0$ entrada = 20mg/L em pH = 3,0, em diferentes tempos de reação de ozonização.

Observa-se que em 15 minutos de reação houve uma expressiva redução na concentração do 2,4-D, indicando uma degradação desta substância. Verifica-se que há pouca diferença entre 30, 45 e 60 minutos. Verificou-se que na faixa do ultravioleta, há maior redução dos picos após 30 min de reação. Os picos apresentados entre 190 e 290 nm são característicos de compostos aromáticos (ARAUJO, 2008).

De acordo com Gunten (2003), embora o ozônio seja um oxidante muito seletivo, ele reage rapidamente com compostos aromáticos, aminas e ligações duplas.

A Figura 29 apresenta os resultados dos ensaios realizados em meio neutro (pH= 7,0). Não houve diferença nas curvas obtidas após 15 minutos de reação.

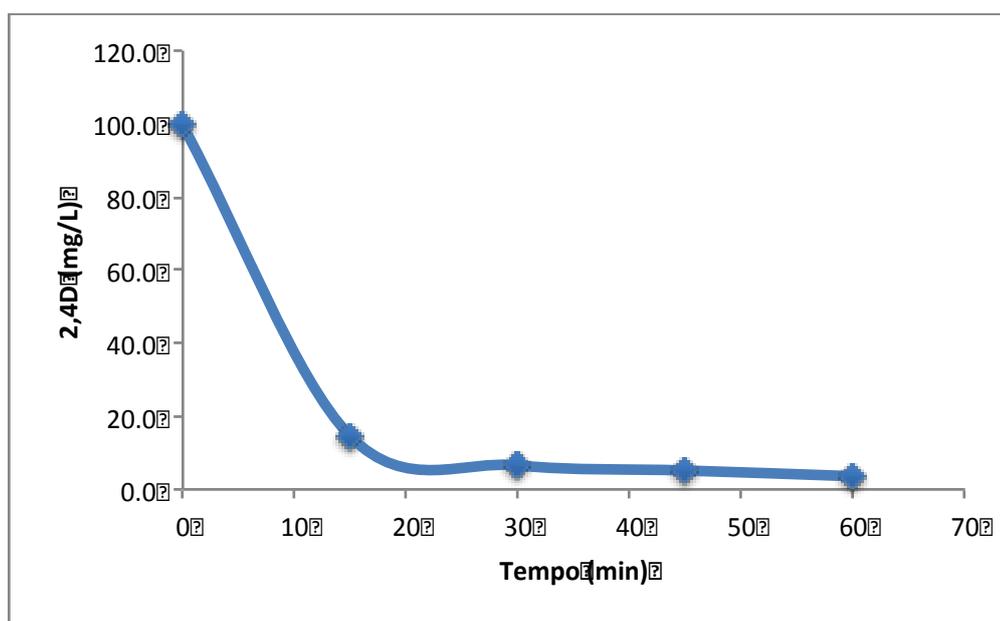


Figura 29 – Variação na concentração do pesticida 2,4-D antes e após a ozonização com $[O_3]_e$ entrada = 20mg/L em pH = 7,0, em diferentes tempos de reação de ozonização.

Comparando com o resultado em pH 3,0, observa-se que os testes realizados em pH 7,0 apresentaram uma maior eficiência na degradação do pesticida 2,4-D nos primeiros 15 minutos de reação. Entretanto, após 30 minutos de ensaio, observa-se uma maior redução da absorvância nos ensaios realizados em pH 3,0.

Em pH 7,0, ocorre a geração de radicais hidroxila ($HO\bullet$) e o mecanismo de degradação da matéria orgânica pelo O_3 pode ser indireto ou direto (ozonólise). Em pH 3,0, preferencialmente o mecanismo de degradação dos compostos orgânicos por O_3 é via ataque direto.

A Figura 30 apresenta os resultados dos ensaios realizados em meio alcalino (pH = 11). Os picos encontram-se na faixa do ultravioleta, e aparecem com maior intensidade no início dos ensaios, e após o 2,4-D vai degradando gradativamente.

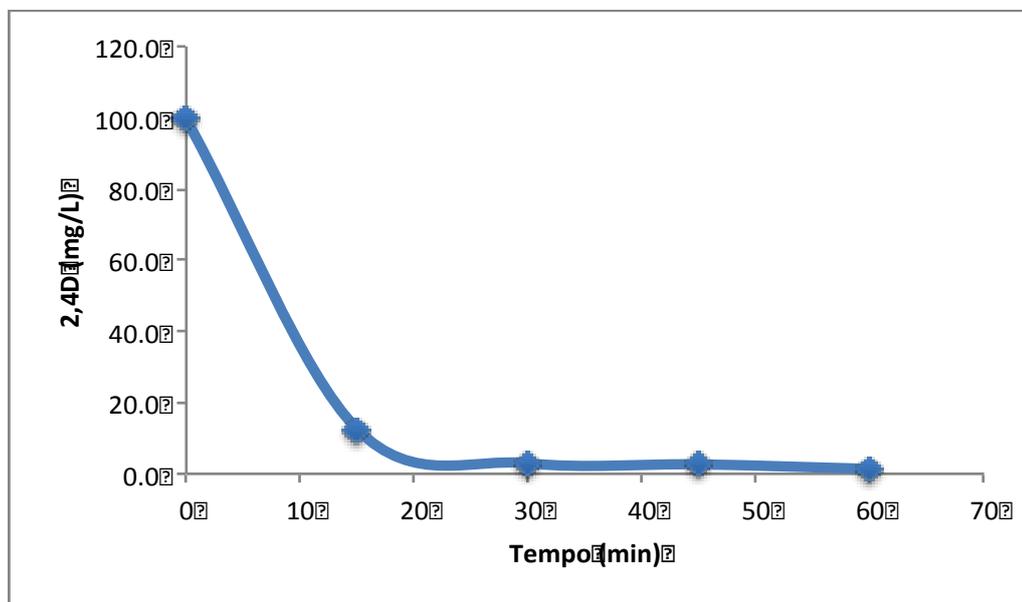


Figura 30 – Variação na concentração do pesticida 2,4-D antes e após a ozonização com $[O_3]_G$ entrada = 20mg/L em pH = 11, em diferentes tempos de reação de ozonização.

Comparando com os resultados dos ensaios realizados em pH 3,0 e pH 7,0, verifica-se que em pH 11 houve uma maior degradação do pesticida nos primeiros 15 minutos de reação.

Em pH 11, o mecanismo de degradação dos compostos orgânicos por via O_3 se torna predominantemente indireto, através da geração de radicais hidroxilas.

Olival et al. (2012) estudaram a degradação de pesticidas, dentre eles o 2,4-D, usados na região de Dourados-MS por processos oxidativos avançados. Para a produção de ozônio foi utilizado o gerador MG5 da Philozon conectado a um cilindro de O_2 (99,99%) com fluxo de 1L/min da mistura oxigênio e ozônio, fornecendo concentrações de O_3 de $5\mu\text{g/mL}$ à $60\mu\text{g/mL}$. Nos experimentos, o ozônio foi borbulhado na base interna do reator, dispersando-se por todo o efluente, na concentração de $30\mu\text{g/mL}$. Ao iniciar a aplicação do O_3 foi acionado o cronômetro para controle do tempo de reação (120 min). Foram realizadas coletas nos tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos para análise de COT. Para verificar

a influência do pH na geração de radicais hidroxilas, foram realizados testes com o pesticida 2,4-D utilizando o processo de ozonização com pH inicial da solução em 3,0, 7,0 e 10. Observa-se que em meio alcalino, mantendo o pH constante, obtêm-se uma melhor porcentagem de mineralização utilizando O_3 33,4%. Em meio ácido, pH 4, o ozônio não se decompõe em radicais mais reativos, diminuindo a eficiência na remoção de COT como mostra o resultado para pH 3, com percentual de mineralização em 14,8% para o 2,4-D

Olival et al. (2012) também obtiveram um aumento na eficiência do método quando com o ozônio em meio alcalino, pois, de acordo com os autores, ocorre a formação de radicais hidroxilas, que são espécies altamente reativas e não seletivas, pela decomposição do ozônio através do íon hidroxila.

A Figura 31 e a Tabela 8 apresentam os resultados de COT final e percentual de remoção nos diferentes valores de pH avaliados.

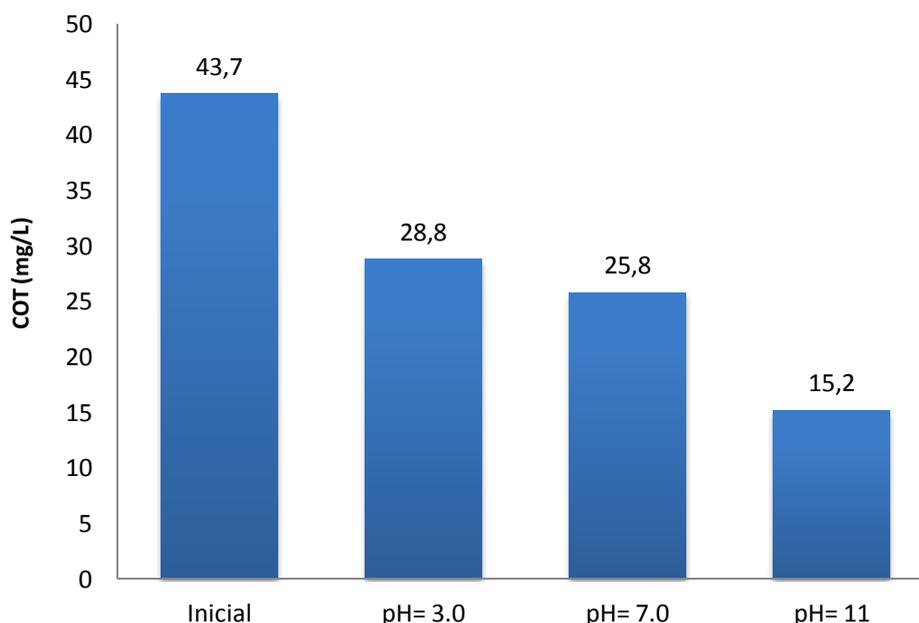


Figura 31 – Carbono orgânico total inicial da solução de 2,4-D, e para 3 pH diferentes após 60 minutos de ozonização, com $[O_3]_E$ entrada = 20mg/L.

Tabela 8: Percentual de remoção de COT	
pH	Percentual de remoção
3,0	34,2%
7,0	41,0%
11	65,3%

Observa-se que houve uma maior redução no COT da amostra nos ensaios realizados em pH 11, indicando uma maior mineralização do pesticida. Isto ocorre, provavelmente, devido a formação de radicais hidroxila reativos produzidos durante a decomposição do O₃. O ozônio reage na forma molecular em meio ácido, enquanto em meio básico a reação se dá com os radicais hidroxila formados.

Pereira (2011) obteve a partir da ozonização uma eficiente degradação do pesticida atrazina em pH 11 com 10min de reação. De acordo com alguns autores a ozonização sozinha dificilmente leva a uma mineralização completa (ALMEIDA *et al*, 2004; ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006; MAHMOUD, 2006; PEREIRA, 2011).

5.2.2 Influência da concentração inicial de O₃

Diante dos resultados de redução de COT, o pH 11 foi escolhido para os testes de influência das diferentes concentrações iniciais de ozônio (fase gasosa) na degradação do pesticida 2,4-D.

A Figura 32 apresenta o espectro de absorção do pesticida 2,4-D antes e após a ozonização com concentração inicial de 7 mg/L de ozônio na fase gasosa e em pH 11, após diferentes tempos de reação.

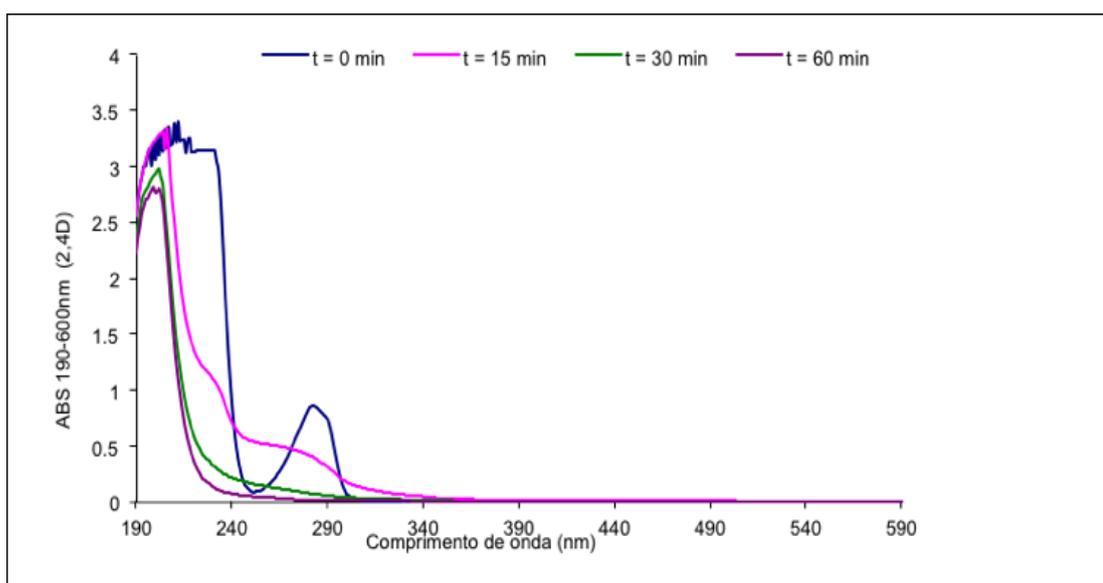


Figura 32 – Varredura da absorvância na faixa entre 190 e 590nm, para a solução de [O₃]_G entrada = 7mg/L, em diferentes tempos de reação de ozonização de 2,4-D, com pH = 11.

Na Figura 32, é possível observar que os picos encontram-se na faixa do ultravioleta, e aparecem com maior intensidade nos primeiros 15min das análises, principalmente na região compreendida entre 200 e 300nm. Não houve diferença de redução após os 30 minutos de reação.

A Figura 33 apresenta os resultados dos ensaios realizados com concentração de entrada de 15mg/L de ozônio em pH 11. Em 15 minutos de reação pode-se observar a absorção na região compreendida entre 200 e 290nm. Porém, após os 15 minutos de reação não houve diferença significativa nas curvas.

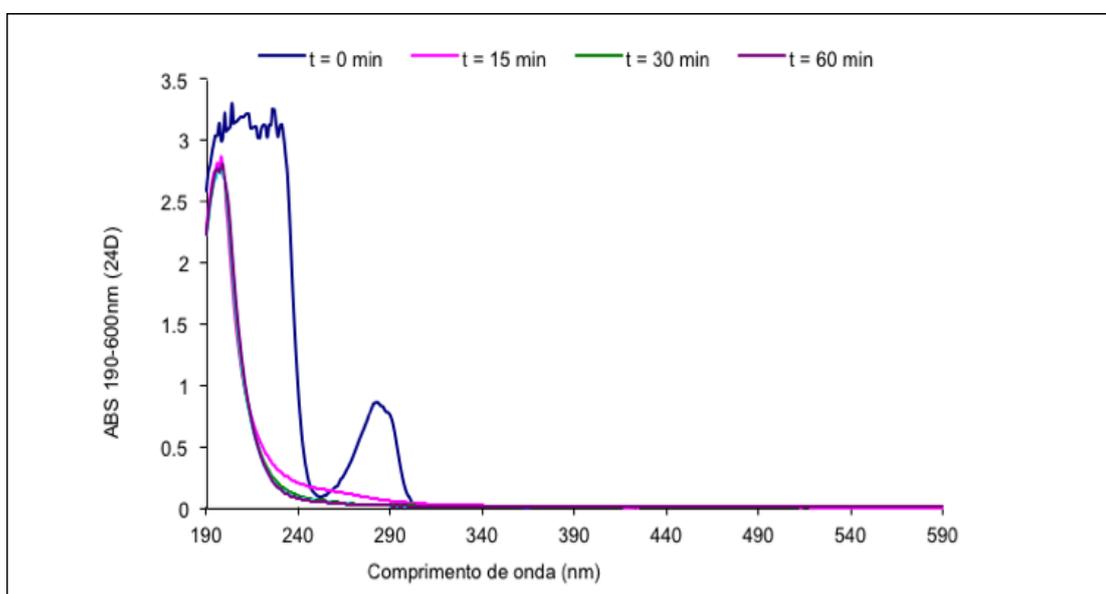


Figura 33 – Varredura da absorvância na faixa entre 190 e 590nm, para a solução de $[O_3]_G$ entrada = 15mg/L, em diferentes tempos de reação de ozonização de 2,4-D, com pH = 11

Comparando com o resultado dos ensaios realizados com concentração de entrada de 7 mg/L, observa-se que os testes realizados com concentração de 15 mg/L apresentaram uma maior eficiência na degradação do pesticida 2,4-D nos primeiros 15 minutos de reação.

Nos ensaios realizados em diferentes concentrações de ozônio na entrada do reator, não foram determinados os valores de COT das amostras tratadas, em função de inviabilidade técnica.

Analisando os resultados obtidos nos processos de adsorção em carvão ativado e ozonização, verifica-se que ambos os processos são favoráveis para remoção de pesticidas, indicando uma potencial aplicação para o tratamento de águas contendo esses compostos.

6. CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho mostraram, que nas condições estudadas, os processos investigados apresentaram boa eficiência na remoção dos pesticidas 2,4-D e Paraquat em soluções aquosas.

Os testes de adsorção em carvão ativado apontam que o carvão Carbomafra C119 apresentou resultados mais satisfatórios de remoção de pesticida do que o carvão Brascarbo Hidroactiv HC-900, indicando a potencialidade de uso deste carvão no tratamento de água contendo pesticidas. Também foi possível verificar que houve maior remoção do pesticida 2,4-D que do Paraquat, para os dois carvões testados.

Os modelos de isotermas aplicados neste trabalho mostraram um melhor ajuste para Freundlich. O maior valor de k foi obtido com o carvão Carbomafra C119, apresentando uma boa capacidade de adsorção. Além disso, o valor de $1/n$ mais próximo a 1 indica uma melhor interação com o pesticida 2,4-D e uma favorável adsorção.

Em relação aos testes rápidos em coluna de pequena escala (RSSCT) observou-se que o carvão Carbomafra C119 apresentou uma elevada capacidade de adsorção do pesticida 2,4-D, com uma remoção de aproximadamente 99% do pesticida 2,4-D durante 3840 minutos de operação, sendo possível filtrar praticamente 95% da solução de pesticida. Após este período, o carvão começa a saturar, sendo alcançada a ruptura em aproximadamente 6600 minutos de operação da coluna, apresentando um tempo de ruptura satisfatório possibilitando longos tempos de operação, confirmado os resultados obtidos no estudo das isotermas de adsorção. Já para o pesticida Paraquat, houve a saturação do leito com aproximadamente 70% do volume total filtrado após 1440 minutos de operação da coluna.

A ozonização se mostrou efetiva na degradação do pesticida 2,4-D, com maior eficiência em pH = 11 para redução do COT. Provavelmente, devido à formação de radical hidroxila no meio, espécies altamente reativas. Nestes ensaios a remoção de COT foi de 65,3%, indicando uma maior mineralização do composto quando comparado aos ensaios em pH 3 (ozonólise) e pH 7.

Em relação à concentração inicial de ozônio, verificou-se que após 60 minutos de reação todo o composto foi degradado para as três concentrações avaliadas, indicando a possibilidade de redução na dosagem de gás sem perda de eficiência de tratamento.

7. RECOMENDAÇÕES

Avaliar a remoção do pesticida Paraquat com outros tipos de carvões ativados.

Realizar análises física e química da água do Rio de Janeiro e trabalhar com essa água, contaminando-a com os pesticidas propostos.

Avaliar a regeneração do carvão ativado.

Analisar o processo de ozonização para degradação do pesticida Paraquat.

Estudar a combinação de O_3 , H_2O_2 e UV, de modo a avaliar a eficiência na mineralização do pesticida em relação à remoção, e otimizar o processo de degradação do pesticida para o menor custo e a maior remoção.

Comparação de custos carvão x ozônio, utilizando tratamento combinado.

REFERÊNCIAS

ADAMS, C.D.; WATSON, T.L.. (1996) **Treatability of s-triazine herbicide metabolites using powered activated carbon.** *Journal of Environmental Engineering*, v. 122, n. 4, p. 327-330.

ADAMS, C.D. & JIAN, G.H. (2006) **Treatability of s-triazine by conventional drinking water treatment technologies.** *Water Research*, v. 40, p. 1657-1667.

AHAMAD, K. U. JAWED, M. **Breakthrough Column Studies for Iron (II) Removal from water by wooden charcoal and sand: A low cost approach.** *Scientific Information Database*, India, v.5, n.1, julh. 2011. Disponível em <http://www.sid.ir/en/vewssid/j_pdf/108220110114.pdf> Data de acesso: Jan., 2015.

ALMEIDA, Edna; ASSALIN, Márcia Regina; ROSA, Maria Aparecida. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos avançados na presença de ozônio.** *Química Nova*, São Paulo, v. 27, n. 5, set./out. 2004. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000500023> Data de acesso: Jan., 2015.

ALMEIDA, N. R. de.. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade antimicrobiana de ozonídeos a partir de óleos vegetais.** 2013. 82 f. Tese (Mestrado em Química) - Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande. 2013. Disponível em <[file:///C:/Users/cliente/Downloads/Nath%C3%A1lia%20Rodrigues%20de%20Almeida_2013_\(Livre\).pdf](file:///C:/Users/cliente/Downloads/Nath%C3%A1lia%20Rodrigues%20de%20Almeida_2013_(Livre).pdf)>. Data de acesso: Jan., 2016.

ALMEIDA, Otávio Álvares de.. **Qualidade da água de irrigação.** Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2010. Disponível em <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/26783/1/livro-qualidade-agua.pdf>>. Data de acesso: Set., 2014.

ALMEIDA, S. Araújo B. de.. **Contribuição à aplicação de coeficientes de consumo em projetos de abastecimento de água e esgotamento sanitário em comunidades urbanas de baixa renda do nordeste do Brasil – Estudo de Caso.** 2007. 87 f. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2007. Disponível em <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp037769.pdf>>. Data de acesso: Set., 2014.

ANATOR. **Ficha de informações de segurança de produto químico – FISPQ. 2,4D Amina atanor.** 2009. Disponível em

<http://www.atanorbrasil.com.br/new/administracao/files/produtos/9_file_produto3.pdf
>. Data de acesso: Fev., 2016.

ANIA, C.O.; PARRA, J.B.; PIS, J.J. **Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal.** Fuel Processing Technology. *Elsevier – ScienceDirect*. Oviedo, Spain, v.77–78, jun. 2002, <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382002000723>> Data de acesso: Jan., 2015.

ARAUJO, Fabiana Valéria da Fonseca. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo.** 2008. 183 f. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2008. Disponível em <<file:///C:/Users/cliente/Downloads/TESE%20FINAL%20F.V.F.Araujo.pdf>>. Data de acesso: Fev., 2016.

ANVISA. **Relatório de atividade 2010.** 2010. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/66bfd1004841abdb89a0a9a37e3ce220/Relat%C3%B3rio+de+Atividades+2011+A4.pdf?MOD=AJPERES>> Data de acesso: Nov., 2014.

ANVISA. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (para relatório de atividades de 2011 e de 2012).** 2014. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/d480f50041ebb7a09db8bd3e2b7e7e4d/Relat%C3%B3rio%20PARA%202011-12%20-%2030_10_13_1.pdf?MOD=AJPERES>. Data de acesso: Out., 2014.

ANVISA. **Reavaliação Toxicológica dos agrotóxicos a base de 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D).** 2014. Disponível em <http://aspta.org.br/wp-content/uploads/2014/04/Dossie_GEA-ANVISAMar2014.pdf>. Data de acesso: Set., 2014.

ANVISA. **Monografias Autorizadas.** 2015. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>> Data de acesso: Out., 2015.

ASSALIN, M. R.; SILVA, P. L.; DURÁN, N. **Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol.** *Química Nova*, São Paulo, v.29, n.1, jan./feb. 2006. <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000100006>. Data de acesso: Jan., 2016.

ATSM D 3860 – 98. **Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique**, 2003.

ASTM D 6586-03. **Standard practice for the prediction of contaminant adsorption on GAC in aqueous systems using rapid small-scale column tests**, 2008.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências**. *Química Nova*, São Paulo, v.30, n.3, maio./jun. 2007. <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000300027>. Data de acesso: Jan., 2016.

BANSAL, Roop Chand. GOYAL, Meenakshi. **Activated carbon adsorption**. Taylor & Francis Group, LLC, 2005.

BRAGA, Benedito et al.. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRANDÃO, P. C.. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. 147 f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG. 2006. Disponível em <http://www.btdt.ufu.br/tde_arquivos/12/TDE-2006-05-10T065115Z-204/Publico/PCBrandaoDISSPRT.pdf>. Data de acesso: Nov., 2014.

BRASIL. **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm>. Data de acesso: Jan., 2015.

BRASIL. **Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002**. <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm>. Data de acesso: Jan., 2015.

BRASIL. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Data de acesso: Nov., 2013.

BRASIL. **Moção nº 61, de 10 de julho de 2012**. <ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpseesp/bibliote/informe_eletronico/2012/iels.ago.12/iels153/U_MO-MMA-CNRH-61_100712.pdf>. Data de acesso: Ago., 2014.

BRASIL, C. P.; BRANDÃO, C. C. S.. **Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil.** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2005. Disponível em <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/I-114.pdf>>. Data de acesso: Out., 2015.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A.. **Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão.** 3º International workshop advances in cleaner production. São Paulo, 18-20/Maio, 2011. Disponível em <http://www.advancesincleanerproduction.net/third/files/sexoes/4B/7/Bertolini_TCR%20-%20Paper%20-%204B7.pdf>. Data de acesso: Set., 2014.

BORBA, C.E., GUIRARDELLO, R., SILVA, E.A., VEIT, M.T. e TAVARES. C.R.G. **Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution by Biosorption in a Fixed Bed Column: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves.** *Biochemical Engineering Journal*. Brasil, v.30, n2, abril 2006. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X0600091X>>. Data de acesso: Jan., 2015.

BOURGEOIS, A.; KLINKHAMER, E.; PRICE, J.. **Pesticide Removal from Water.** 2012. Disponível em: <<http://www.wpi.edu/Pubs/E-project/Available/E-project-042512-114601/unrestricted/PesticideMQP.pdf>>. Data de acesso: Mar., 2014.

BRUGNERA, M. F.. **Eletroanálise e oxidação fotoeletrocatalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol sobre eletrodo de nanotubos de 'TI'/TI"O IND.2' auto-organizados.** 2009. 141 f. Tese (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Instituto de Química de Araraquara, Araraquara, 2009.

BRUNAUER. Stephen. DEMING, Lola S. DEMING, W. Edwards. TELLER, Edward. **On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases.** V. 62. p.1723-1732. 1940.

CAMARGO. J. R.; GODOY JR. E.. **An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates.** 2005. Disponível em <<http://base.repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/68316/2-s2.0-23244463916.pdf?sequence=1>>. Data de acesso: Ago., 2014.

CARBOMAFRA. **Indústria Química Carbomafra S.A.** Disponível em <<http://www.carbomafra.com.br/produtos.htm>>. Data de acesso: Ago., 2013.

CARPINÉ, D.. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna.** 2011. 115 f. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2011. Disponível em <<http://www.posalim.ufpr.br/Pesquisa/pdf/dissertaDANIELLEcarpine.pdf>>. Data de acesso: Jan., 2015.

CAVALCANTI, Alessandro Sampaio. **Estudo da aplicação do foto-fenton solar como tratamento de chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP.** 2013. 167 f. Tese (Mestre em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena. 2013. Disponível em <file:///C:/Users/cliente/Downloads/EQD13001_C.pdf>. Data de acesso: Out., 2015.

CERUTTI, Myriam Lorena Melgarejo Navarro. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “y” trocadas com cobre.** 2007. 166 f. Tese (Doutorado e Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2007. Disponível em <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/89900/244801.pdf?sequence=1>> Data de acesso>. Fev., 2015.

CEUNES. **Isoterma de adsorção.** Disponível em <http://externo.ceunes.ufes.br/downloads/2/gilmenebianco-Exp9_Isoterma%20Adsor%C3%A7%C3%A3o.pdf>. Data de acesso: Fev., 2015.

CHAIM, C. F.; PLESE, L. P. de 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.** 2010. Disponível em <<http://connepi.ifal.edu.br/ocs/index.php/connepi/CONNEPI2010/paper/viewFile/1671/44>>. Data de aceso: Jan., 2016.

CLARKE, Robin; KING, Jannet. **O Atlas da água.** São Paulo: Publifolha, 2005.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da tortaprensada de grãos defeituosos de café.** 2010. 102 f. Tese (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2010. Disponível em <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/URMR-87QMYW/dissertacaofinal.pdf?sequence=1>> Data de acesso: Set., 2014.

CLAUDINO, Andréia. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003. 90 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2003. Disponível em

<<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/86346/192226.pdf?sequence=1>>. Data de acesso: Set., 2014.

CLAVER, A.; ORMAD, P.; RODRÍGUEZ, L.; OVELLEIRO, L. J.. **Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain)**. *Chemosphere* 64 (2006) 1437–1443. Disponível em <[file:///C:/Users/cliente/Downloads/1-s2.0-S0045653506002001-main%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/cliente/Downloads/1-s2.0-S0045653506002001-main%20(1).pdf)>. Data de acesso: Set., 2014.

COELHO, Edumar Ramos Cabral; BERNARDO, Luiz Di. **Avaliação da filtração lenta em leito de areia e carvão ativado granular e da pré-ozonização na remoção de matéria orgânica, microrganismos e atrazina**. *XXVIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária y Ambiental*, Cancun, México, out. 27 a 31. 2002. Disponível em <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/i-007.pdf>>. Data de acesso: Jan., 2016.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.. **Capacidade de adsorção frente as isothermas de langmuir e freundlich para atrazina em materias zeolíticos e carbonosos utilizados em tratamento de água na remoção de matéria orgânica natural e sintética**. *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. 2005. Disponível em <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/l-050.pdf>>. Data de acesso: Out., 2015.

COELHO, Edumar Ramos Cabral; VAZZOLER, Heverton; LEAL, Waldileira Pereira. **Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público**. 2012. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.17, n.4 out/dez 2012, p. 421-428. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v17n4/v17n4a09.pdf>>. Data de acesso: Mar., 2016.

CRIEGEE, R. **Mechanism of ozonolysis**. *Angew. Chem. Int. Edit.* 14:745–752, 1975.

CUSSLER, E. L. **Diffusion: mass transfer in fluid systems**. 3rd ed., University of Minnesota, Cambridge University Press, 1997.

DEZOTTI, Márcia. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. v.5, 2008.

DI BERNARDO, Luiz. DANTAS, Ângela Di Bernardo. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2^a Ed. V.1 e V.2, Ed. Rima, São Carlos: 2005.

EMBRAPA. **Cultivo do arroz de terras altas no estado de Mato Grosso. Normas Gerais sobre o Uso de Agrotóxicos.** 2006. Disponível em <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozTerrasAltasMatoGrosso/normas_gerais_uso_agrotoxicos.htm> Data de acesso: Jul., 2014.

EPAL. **Qualidade da água para consumo humano. Relatório anual.** 2006. Disponível em <<http://www.epal.pt/EPAL/docs/default-source/epal/relatorio-qualidade/relatorio-de-qualidade-2006.pdf?sfvrsn=12>>. Data de acesso: Nov., 2014.

FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa.** 2005. 78 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006. Disponível em <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/102154/221031.pdf?sequence=1>>. Data de acesso: Nov., 2014.

FERNANDES, F. L.. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor de água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto.** 2008. 92 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2008. Disponível em <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Fabiana_Lopes.pdf>. Data de acesso: Ago., 2014.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; MACEDO, J. S.; GIMENEZ, I. F.; BARRETO, L. S.. **Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental.** *Química Nova*, São Paulo, v.30 n.2, mar./abr. 2007. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000200039>>. Data de acesso: Jan., 2015.

FERREIRA, Milena Guedes Maniero. **Remoção da atividade estrogênica de 17β-estradiol e de 17α-etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂.** 2008. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2008. Disponível em <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/teses-de-doutorado/2008/192-remocao-da-atividade-estrogenica-de-17ss-estradiol-e-de-17a-etinilestradiol-pelos-processos-de-ozonizacao-e-o3h2o2/file>>. Data de acesso: Out., 2015.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; Peralta-ZAMORA, P.. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Química Nova*. São Paulo. v.23, n.4, jan. 2000. <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2650.pdf>>. Data de acesso: Out., 2015.

FORGACS, E.; CSERHA, T.; OROS, G.. **Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review.** *Environment Internation – Science Direct – Elsevier*. v.30, n.7, set. 2004. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412004000340>>. Data de acesso: Out., 2015.

GARCIA, E. F.. **Estudo sobre disruptores endócrinos em sistemas aquáticos: detecção e perspectivas de tratamento das águas do rio aporé-ms/go, utilizando-se adsorventes sólidos.** 2014. 306 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira. 2014. Disponível em <<http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/123283/000824366.pdf?sequenc e=1>>. Data de acesso: Fev., 2016.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F.. **Interferentes endócrinos no ambiente.** *Química Nova*, São Paulo, v.30, n.3, mai./jun. 2007. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000300032>>. Data de acesso: Mar., 2014.

GOMES, M. A. F.. **Água: sem ela seremos o planeta Marte de amanhã.** 2011. Disponível em < http://webmail.cnpma.embrapa.br/down_hp/464.pdf >. Data de acesso: Set., 2014.

GUELFY, Luciano R., SCHEER , Agnes P.. **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera.** 2007. 44 f. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2007. Disponível em <http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH24/Luciano-Guelfi_PRH24_UFPR_G.pdf>. Data de acesso: Maio, 2015.

GUELLI U. Souza, S. M. A.; PERUZZO, L. C.; ULSO DE SOUZA, A. A.. **Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents.** *Applied Mathematical Modelling*, Elsevier, v. 1, p.1-10, 2007.

GUIMARÃES, A. J. A.; CARVALHO, D. F. de; SILVA, L. D. B. da. **Saneamento básico.** 2007. Disponível em <<http://www.ufrrj.br/institutos/it/deng/leonardo/downloads/APOSTILA/Apostila%20IT%20179/Cap%204%20parte%201.pdf>>. Data de acesso: Set., 2014.

GUIMARÃES, J. R.; JUNIOR, R. L. A.; MANIERO, M. G.; FADINI, P. S.. **Ozonização em meio básico para redução de cor do licor negro de indústria de celulose de algodão.** *Química Nova*, São Paulo, vol.15 n.1, jan./mar. 2010. <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522010000100011>. Data de acesso: Fev., 2016.

GUNTEN, U. V.. **Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation.** *Water Research*, Dubendorf, Switzerland, v. 37, n. 7, Abril. 2003. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402004578>>. Data de acesso: Fev., 2016.

GUPTA, V.K.; GUPTA, B.; RASTOGI, A.; AGARWAL, S.; NAYAK, A.. **Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire.** *Water Research – Science Direct – Elsevier*, v.45. 2011. Disponível em <<file:///C:/Users/cliente/Downloads/1-s2.0-S004313541100279X-main.pdf>>. Data de acesso: Jan., 2014.

HARO, N. K.. **Remoção de bisfenol-A por adsorção.** 2013. 134 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2013. Disponível em <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/96406/000914605.pdf?sequence=1>>. Data de acesso: Jan., 2014.

HOSTERT, L.. **Caracterização de catalisadores Cu-K₂O/MXOY-Nb₂O₅ (M=Ce, La e Al): pela técnica de adsorção/dessorção DE N₂.** 2013. 36 f. Graduação (Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 2013. Disponível em <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1076/1/CT_COQUI_2012_2_03.pdf>. Data de acesso: Ago., 2014.

IBGE. **Uso de Agrotóxicos no Estado do Paraná.** 2001. Disponível em <<http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv7308.pdf>> Data de acesso: Out., 2014.

INCHEM. **Paraquat.** 2000. Disponível em <<http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim399.htm#PartTitle:1>. NAME> Data de acesso: Fev., 2016.

INICIATIVA **2,4-D. Propósitos.** Disponível em <<https://www.iniciativa24d.com.br/iniciativa/propositos/>> Data de acesso: Mar., 2014.

IUPAC. IUPAC Recommendations. Pure and Applied. Chemistry, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

LABORSOLO. **Levantamento do IBAMA sobre a venda e produção de agroquímicos no Brasil.** 2014. Disponível em <<http://www.laborsolo.com.br/site/mercado-agricola/levantamento-do-ibama-sobre-a-venda-e-producao-de-agroquimicos-no-brasil/>> Data de acesso: Mar., 2014.

LEBEAU, T.; LELIÈVRE, D.; WOLBERT, D.; LAPLANCHE, A.; PRADOS, M.; CÔTÉ, P. (1999) **Effect of natural organic matter loading on the atrazine adsorption capacity of an aging powdered activated carbon slurry**. *Water Research*, v. 33, p. 1695-1705.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E., BRAUN, A.M.. **Photochemical processes for water treatment**. *Chemical Reviews*, v.93, n.2, 1993. Disponível em <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00018a003>>. Data de acesso: Out. 2015.

LEMONS, A. M.; NOBLE, A. P.; SEGAT, H. J.; ALEXANDRE, I. D.; PAPPIS, L.; NUNES, L. T.; NEVES, L. V.. **Espectroscopia visível e ultravioleta**. 2009. Disponível em <<https://www.google.com.br/#q=Espectrofotometria+de+absor%C3%A7%C3%A3o+do+Ultravioleta-Vis%C3%ADvel+>>>. Data de acesso: Jan., 2016.

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

LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas, SP: Editora Átomo, 2008.

LIBÂNIO, P. A. C.; CHERNICHARO, C. A. de L.; NASCIMENTO, N. de O.. **A dimensão da qualidade de água: avaliação da relação entre indicadores sociais, de disponibilidade hídrica, de saneamento e de saúde pública**. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.10, n.3 - jul/set. 2005. Disponível em <<http://www.abes-dn.org.br/publicacoes/engenharia/resaonline/v10n03/v10n03a05.pdf>>. Data de acesso: Jul., 2014.

LOCH, F.. **Avaliação e otimização de um sistema para aplicação de processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes visando reuso**. 2013. 78 f. Tese (Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento) – Centro Universitário Univates, Lajeado. 2013. Disponível em <<https://www.univates.br/bdu/bitstream/10737/443/1/FernandoLoch.pdf>>. Data de acesso: Out., 2015.

LONDRES, F.. **Agrotóxicos no Brasil, um guia para ação em defesa da vida**. AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, Rio de Janeiro, 2011. 190 f.. Disponível em <<http://br.boell.org/sites/default/files/agrotoxicos-no-brasil-mobile.pdf>>. Data de acesso: Nov., 2014.

LOUREIRO, L. F.. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água.** 2012. Tese (Mestrado) - Universidade Federal do Espírito Santo. Disponível em <http://www.ct.ufes.br/ppgea/files/Disserta%C3%A7%C3%A3o_Lorena_Frasson_Loureiro.pdf>. Data de acesso: Set., 2014.

MACEDO, J. de S.. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso.** 2005. 106 f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2005. Disponível em <<http://200.17.141.110/pos/quimica/up/Dissert.%20jeremias.pdf>>. Data de acesso: Out., 2014.

MACHADO, Larisse Maria de Oliveira. **Estudo da regeneração com NaOH em carvão ativado saturado utilizado no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo.** 2012. 130 f. Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2012. Disponível em <<http://dissertacoes.poli.ufrj.br/dissertacoes/dissertpoli638.pdf>>. Data de acesso: Nov., 2013.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S.. **Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas.** *Química Nova*, São Paulo, v.30, n.1, jan./feb. 2007. <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000100032>. Data de acesso: Jan., 2016.

MEIO FILTRANTE. **Uso eficiente do carvão ativado como meio filtrante em processos industriais.** 2009. Disponível em <http://www.meiofiltrante.com.br/materias_ver.asp?action=detalhe&id=502&revista=n39>. Data de acesso: Jan., 2015.

MENEZES, C. T.; HELLER, L.. **Proposta de metodologia para priorização de sistemas de abastecimento de água para a vigilância da presença de agrotóxico.** *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.* 2005. Disponível em <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/VII-010.pdf>>. Data de acesso: Out., 2015.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse.** 2002. Disponível em <<http://pt.scribd.com/doc/204024124/Wastewater-Engineering-Treatment-and-Reuse-Metcalf-and-Eddy#scribd>>. Data de acesso: Jan., 2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **PIB do agronegócio deve crescer 4% este ano.** 2014. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2014/02/pib-do-agronegocio-deve-crescer-4porcento-este-ano>>. Data de acesso: Ago., 2014.

MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL. **Parecer Técnico sobre riscos para a saúde humana e animal associados ao uso de herbicidas à base de 2,4- D em plantas convencionais e transgênicas Tolerantes a Herbicidas.** 2014. Disponível em <http://aspta.org.br/wp-content/uploads/2014/04/Dossie_GEA-ANVISAMar2014.pdf>. Data de acesso: Nov., 2013.

MORAES, P. B.. **ST 502 – Tratamento biológico de efluentes líquidos. ST 503 – Tratamento físico-químico de efluentes líquidos.** Curso Superior de Tecnologia em Saneamento Ambiental CESET/UNICAMP. 2008. Disponível em <http://webensino.unicamp.br/disciplinas/ST502-293205/apoio/2/Resumo_caracteriza__o_de_efluentes_continua__o.pdf>. Data de acesso: Ago., 2014.

MORAIS, Josmaria Lopes de. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** 2005. 229 f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/3523/TESE%20DOUT%20PPGQ%20JOSMARIA%20LOPES%20DE%20MORAIS.pdf?sequence=1>>. Data de acesso: Out., 2015.

MOUSSAVI, G.; HOSSEINI, H.; ALAHABADI, A.. **The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon.** *Chemical Engineering Journal - Elsevier*, v.214 (2013) 172–179. 2012. Disponível em <<file:///C:/Users/cliente/Downloads/1-s2.0-S138589471201371X-main.pdf>>. Data de acesso: Fev., 2014.

NAKANISHI V. M.; FLUES, M.. **Determinação do coeficiente de distribuição (K_d) de Zn e Mn em colunas de solo pelo método de isoterma de adsorção.** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. 2007. Disponível em <http://pelicano.ipen.br/pibic/cd-virtual/2007%20-%20MARIE%20CURIE/pdf/IPEN/Vanessa_Mayumi_Nakanishi.pdf>. Data de acesso: Dez., 2015.

NETZ, Paulo A.; ORTEGA, George. G. **Fundamentos de Físico-Química - Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas.** Porto Alegre: Artmed, 2002.

NEVES, F. F.; SOUSA, R. B.; FILHO, A. P.; CUPO, P.; JÚNIOR, J. E.; BARBOSA, M. H. N.. **Severe paraquat poisoning: clinical and radiological findings in a survivor**. *Jornal Brasileiro de Pneumologia*, São Paulo, v.36, n.4, julh./agos. 2010. <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-37132010000400019>. Data de acesso: Mar., 2014.

NINKOVIĆ, M. B.; PETROVIĆ, R. D.; LAUŠEVIĆ, M. D.. **Removal of organochlorine pesticides from water using virgin and regenerated granular activated carbon**. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v.75, n.4, p. 565–573. 2010. Disponível em <<file:///C:/Users/cliente/Downloads/0352-51391000014N.pdf>>. Data de acesso: Jan., 2014.

OLIVAL, Virgilio Vieira de; MUZZI, Rozanna Marques; NOGUEIRA, Jéssica Alves; GOZZI, Fábio; TEODORO, Anderson; OLIVEIRA, Dirce Martins de; RAMOS, Dayana Doffinger; ROSA, Ana Paula Pereira da; OSUGI, Marly Eiko; PAULO, Paula Loureiro; OLIVEIRA, Silvio Cesar de; FERREIRA, Valdir Souza; OLIVEIRA, Lincoln Carlos Silva de; JUNIOR, Amilcar Machulek. **Estudo da degradação de pesticidas usados na região de Dourados-MS**. *Orbital – The eletronic journal of chemistry*, V. 4, n. 3, Jul.-Set./2012.

OLIVEIRA, I. dos S.. **Integração do tratamento microbiológico com células imobilizadas e tecnologias emergentes (processos oxidativos avançados) para o tratamento de efluentes gerados na indústria têxtil**. 2009. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

OLIVEIRA, S. A. de.. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. 2011. 251 f. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2011. Disponível em <<http://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/934286/1/OLIVEIRASA11TMcorrigido.pdf>>. Data de acesso: Jan., 2015.

OMS. **Substâncias químicas perigosas à saúde e ao ambiente**. 2000. Disponível em <file:///C:/Users/cliente/Downloads/subs_quimicas.pdf>. Data de acesso: Dez., 2014.

ORMAD M.P.; MIGUEL, N.; CLAVER, A.; MATESANZ, J.M.; OVELLEIRO, J.L.. **Pesticides removal in the process of drinking water production**. *Chemosphere – Science Direct – Elsevier*, v.71, 97–106, out. 2007. Disponível em <[file:///C:/Users/cliente/Downloads/1-s2.0-S0045653507012556-main\(1\).pdf](file:///C:/Users/cliente/Downloads/1-s2.0-S0045653507012556-main(1).pdf)>. Data de acesso: Out., 2014.

OXENFORD, Jeffrey L.; LYKINS JR., Benjamin W.. **Conference summary: Practical aspects of the design and use of CAG**. *Journal Awwa*, Copyright (C)

1991 American Water Works Association. Disponível em <file:///C:/Users/cliente/Downloads/waternet.0028823.pdf>. Data de acesso: Jun., 2015.

PAN, X.; SCHUCHMANN, M. N.; SONNTAG, V. C.. **Oxidation of benzene by the OH radical. A product and pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution.** *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, v2, n. 3, p. 289-297, 1993.

PEIXOTO, Sandra Cadore. **Validação e aplicação de método empregando quechers modificado e GC-ECD para determinação de resíduos de pesticidas em grão e casca de arroz.** 2010. 123 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2010. Disponível em <http://cascavel.ufsm.br/tede/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3376>. Data de acesso: Ago., 2014.

PEREIRA, S. V.. **Degradação da atrazina pelo processo uv/h₂O₂ e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica.** 2011. 184 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2011. Disponível em <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/teses-de-doutorado/2011/107-degradacao-da-atrazina-pelo-processo-uvh2o2-e-ozonio-identificacao-dos-intermediarios-e-avaliacao-da-atividade-estrogenica/file>>. Data de acesso: Fev., 2016.

PODDAR, M.; NAIR, A.N. B.; MAHINDRAKAR; A. B. **A Review on the Use of Rapid Small Scale Column Test (RSSCT) on Predicting Adsorption of Various Contaminants.** *Journal Of Environmental Science, Índia*, v.3, n.1, jan./fev. 2013. <<http://www.iosrjournals.org/iosr-jestft/papers/vol3-issue1/M0317785.pdf>>. Data de acesso: Jan., 2015.

QUADROS, Vasconcelo. **Brasil consome 14 agrotóxicos proibidos no mundo.** 2014. Disponível em <<http://ultimosegundo.ig.com.br/brasil/2014-02-24/brasil-consome-14-agrotoxicos-proibidos-no-mundo.html>>. Data de acesso: Fev., 2014.

REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C. de; VIEIRA, E. M.. **Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos.** *Química Nova*, São Paulo, v.29, n.4, jul./agos. 2006. <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000400032>. Data de acesso: Set., 2014.

RICHTER, C.; AZEVEDO NETO, J.M.. **Tratamento de água – Tecnologia atualizada**, 1ª Ed., São Paulo, 2005. Edgard Blücher Ltda.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. Copyright, 1984 by John Wiley & Sons. Inc.. Disponível em <<http://aevnmont.free.fr/SACH-BOOKS/Adsorption/Ruthven-Adsorption.pdf>>. Data de acesso: Set., 2014.

SALAMA, A. K.; OSMAN, K. A.. **Remediation of pesticide - Polluted Water using Ozonation as a Safe Method**. *Global Journal of HUMAN SOCIAL SCIENCE Geography, Geo-Sciences & Environmental Science & Disaster Management*. 2013. V.13, n.2. Majmaah University, KSA.

SALAME, I. I.; BAANDORZ, J. T. **Role of surface Chemistry in adsorption of phenol on activated carbons**. *Journal of Colloid and Interface Scienc*, Nova Iorque, v.264, n. 2, agos. 2003. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197970300420X>>. Data de acesso: Jan., 2015.

SALAZAR, Rodrigo Fernando dos Santos. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. 2009. 210 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, Lorena. 2009. Disponível em <<file:///C:/Users/cliente/Downloads/EQD09002.pdf>>. Data de acesso: Nov., 2015.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. de P. da; CAMPOS, S. X. de; VIEIRA, E. M. **Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água**. *Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 13, p. 53-58, jan./dez. 2003. Disponível em <<file:///C:/Users/cliente/Downloads/3165-6281-1-PB.pdf>>. Data de acesso: Mar., 2014.

SERRALHA, Bárbara Cristina de Souza. **Resíduos do Agrotóxico Atrazina em Água: Necessidade de Monitoramento e Questão de Saúde Pública**. 2011. 45 f. (Especialização em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro. 2011. Disponível em <[file:///C:/Users/cliente/Downloads/Monografia%20de%20Barbara%20Cristina%20de%20Souza%20Serralha%20\(4\).pdf](file:///C:/Users/cliente/Downloads/Monografia%20de%20Barbara%20Cristina%20de%20Souza%20Serralha%20(4).pdf)>. Data de acesso: Jan., 2015.

SILVA, J. C. J.. **Espectrometria Molecular UV-VIS**. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v.44, n.4, out/dez. 2013. Disponível em <http://www.ufjf.br/baccan/files/2010/10/Aula-4-2-Sem-2013_UV-VIS.pdf>. Data de acesso: Jan., 2016.

SILVA, L.. **Química das Águas**. 2012. Disponível em <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2012/11/Aula-3-Qu%C3%ADmica-das-%C3%A0guas1.pdf>>. Data de acesso: Jan., 2016.

SYNGENTA. **Gramoxone.** 2009. Disponível em <http://www.syngenta.com.mx/Data/Sites/1/descargables/hds/hds_gramoxone.pdf>. Data de acesso: Fev., 2016.

SOSINSKI, L. W... **A gestão dos usos múltiplos da água.** 2009. Disponível em <http://www.cpact.embrapa.br/imprensa/artigos/2009/agua_Lilian.pdf>. Data de acesso: Set., 2014.

SOUZA, R. de A. B. de.. **Avaliação da presença do herbicida paraquat no escoamento superficial em bacia hidrográfica de Bom Jardim-RJ, através de modelagem e simulação em SIG (Sistema de Informação Geográfica).** 2009. Tese (Doutorado Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro. 2009. Disponível em <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/15130/15130_1.PDF>. Data de acesso: Jan., 2016.

SPADOTTO, C. A.; MATALLO, M. B.; GOMES, M. A. F.. **Sorção do herbicida 2,4-D em solos brasileiros.** Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, v. 13, p. 103-110, jan./dez. 2003. Disponível em <[file:///C:/Users/cliente/Downloads/3170-6286-1-PB%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/cliente/Downloads/3170-6286-1-PB%20(1).pdf)>. Data de acesso: Mar., 2014.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida; JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Processos Oxidativos Avançados - Conceitos teóricos.** 2004. 83 f. Universidade Estadual de Campinas. Disponível em <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Data de acesso: Out., 2015.

TIGG. **Activated Carbon | What is Activated Carbon and How Does It Work?.** Disponível em <<http://www.tigg.com/what-is-activated-carbon.html>>. Data de acesso: Jan., 2015.

TUNDISI, José Galizia. **Água no Século XXI: Enfrentando a escassez.** São Carlos: Rima, 2005.

U.S. EPA. **About pesticides.** 2010. Disponível em <<http://www.epa.gov/pesticides/about/aboutus.htm>>. Data de acesso: Out., 2014.

U.S. EPA. **About pesticides.** 2014. Disponível em <<http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>>. Data de acesso: Jan., 2015.

U.S. Army Corps of Engineers. **Adsorption Design Guide**. 2001. Disponível em <https://www.wbdg.org/ccb/ARMYCOE/COEDG/dg_1110_1_2.pdf>. Data de acesso: Jan., 2015.

U.S. EPA. **Endocrine disruptor research**. 2013. Disponível em <<http://www.epa.gov/research/endocrinedisruption/faq.htm#2>>. Data de acesso: Set., 2014.

U.S. EPA. **Ingredients Used in Pesticide Products**. 2014. Disponível em <<http://www2.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/24-d>>. Data de acesso: Nov., 2014.

VASQUES, Andressa Regina. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. 153 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2008. Disponível em <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/90859/251395.pdf?sequence=1>>. Data de acesso: Mar. 2015.

Freitas, Vitor Pacheco de. **Degradação do pesticida 2,4-D utilizando ozonização**. 2011. Relatório de bolsa de iniciação científica.

VIEIRA, k. M.. **Aplicação dos processos oxidativos, redutivos e (foto) eletroquímicos na degradação de fármacos em meio aquoso**. 2011. 175 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2011. Disponível em <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-8FPU8P/362_tese__vieira_karla_moreira.pdf?sequence=1>. Data de acesso: Jan., 2016.

VILARINHO, Fernanda. **Pesticidas**. Instituto Nacional de Saúde. 2011. Disponível em <<http://repositorio.insa.pt/bitstream/10400.18/772/1/Pesticidas%202011.pdf>>. Data de acesso: Ago., 2014.

VON SPERLING, Marcos. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. V. 1, 3ª Ed., 2005. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA, Universidade Federal de Minas Gerais.

VYMAZAL, J.; BŘEZINOVÁ, T.. **The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: A review**. *Environment International* – Science Direct – Elsevier, v.75, p.11– 20. 2014. Disponível em

<file:///C:/Users/cliente/Downloads/1-s2.0-S0160412014003201-main.pdf>. Data de acesso: Fev., 2014.

WESTERHOFF, P.. **Rapid Small Scale Column Test (RSSCT) – Procedures for Arsenic Studies and Application of Results**. 2004. Disponível em <<http://epa.gov/nrmrl/wswrd/dw/arsenic/pubs/rssctAsteststudy.pdf>>. Data de acesso: Fev., 2015.

XAVIER, J. L. N. **Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos refratários**. 2012. 175 f. Tese (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012. Disponível em <<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/17172/tesisUPV3776.pdf?sequence>>. Data de acesso: Out., 2015.

ZUIM, Diana Regazzi. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. 2010. 154 f. Tese (Mestrado em Tecnologia dos Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2010. Disponível em <<http://www.posalim.ufpr.br/Pesquisa/pdf/DissertacaoDIANA.pdf>>. Data de acesso: Jan., 2016.

APÊNDICE 1

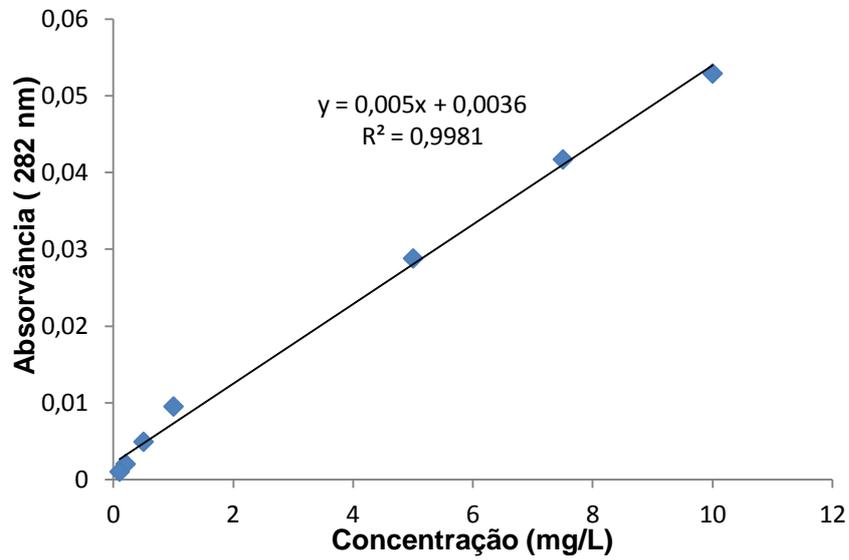


Figura 20. Curva de calibração do pesticida 2,4-D

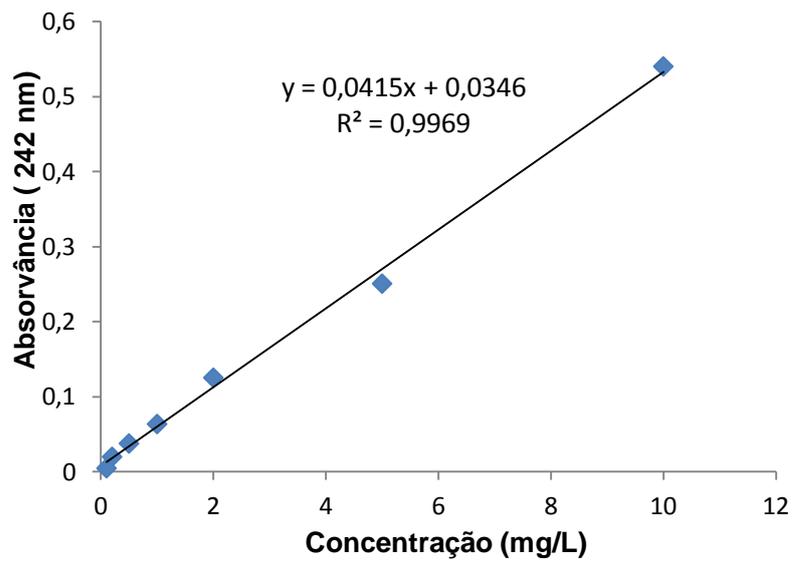


Figura 21. Curva de calibração do pesticida Paraquat

APÊNDICE 2

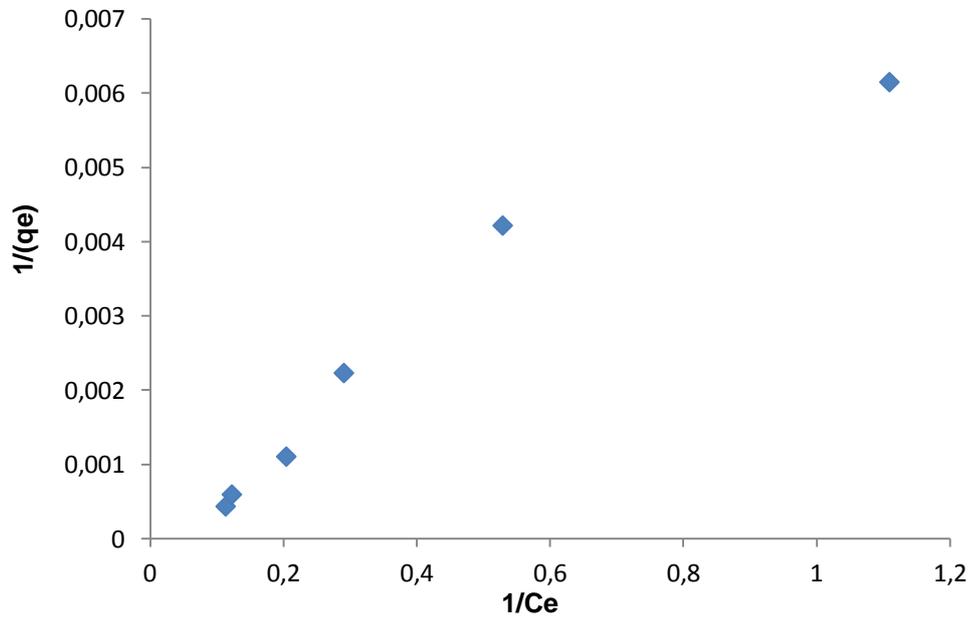


Figura 19. Isotherma do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Carbomafra C119, relação à concentração de pesticida. Modelo de Langmuir.

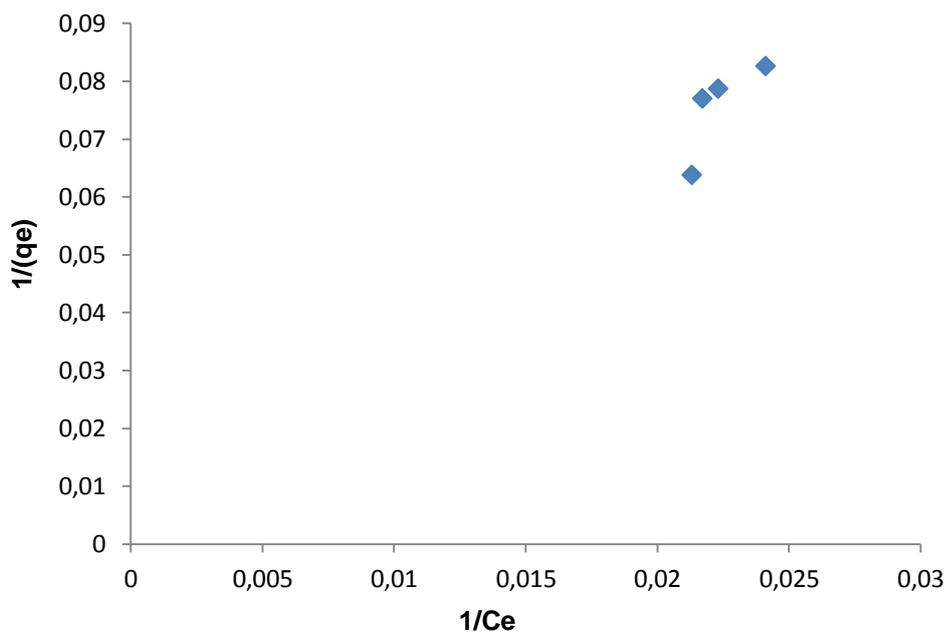


Figura 20. Isotherma do pesticida Paraquat utilizando o carvão ativado Carbomafra C119, em relação à concentração de pesticida. Modelo de Langmuir.

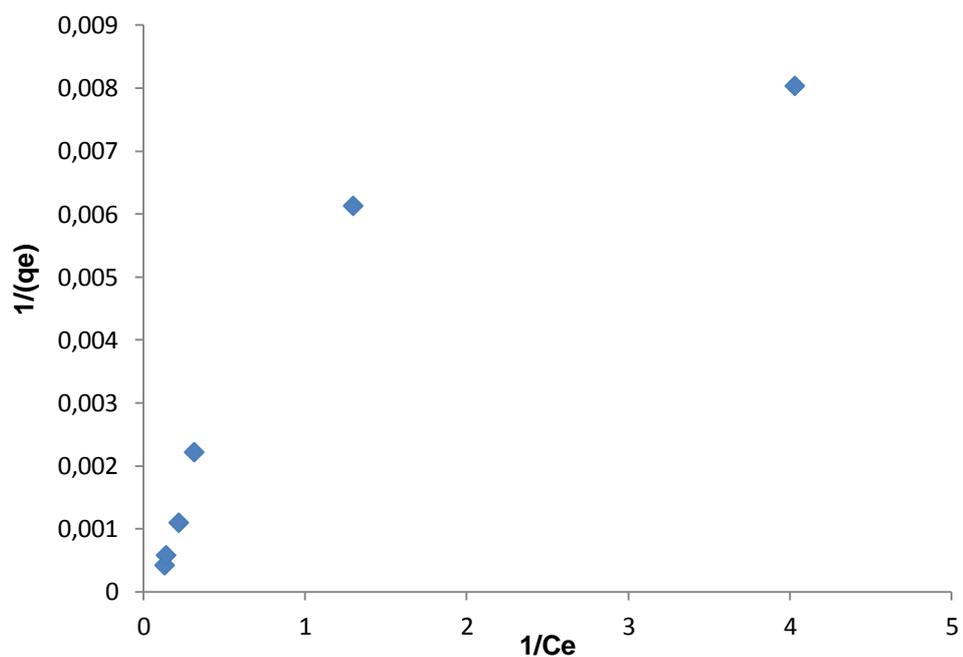


Figura 21. Isotherma do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv HC-900, em relação à concentração de pesticida. Modelo de Langmuir.

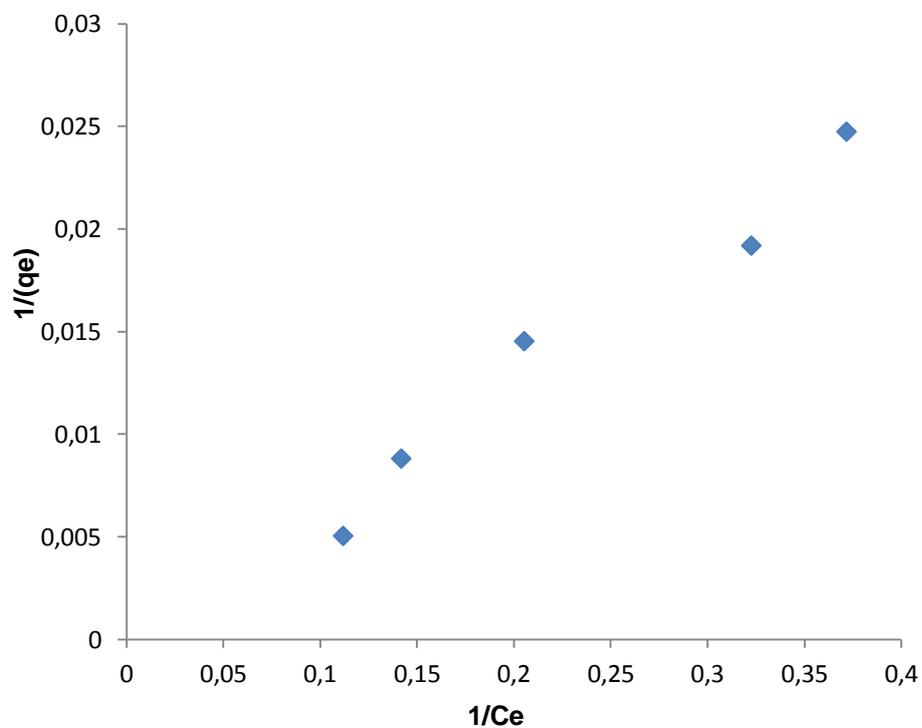


Figura 22. Isotherma do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Carbomafra C119, em relação ao COT. Modelo de Langmuir.

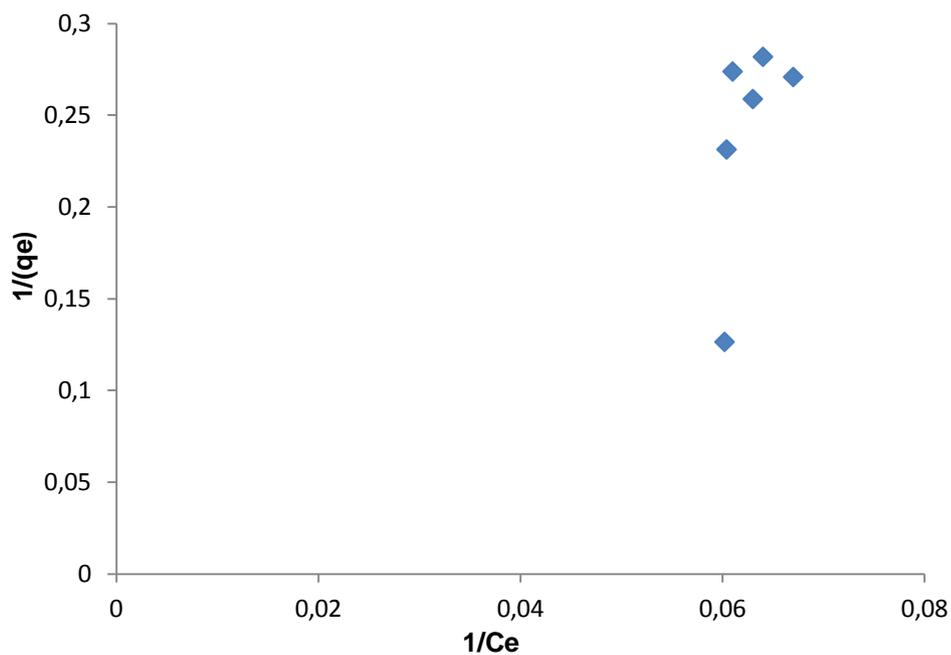


Figura 23. Isotherma do pesticida Paraquat utilizando o carvão ativado Carbomafra C119, em relação ao COT. Modelo de Langmuir.

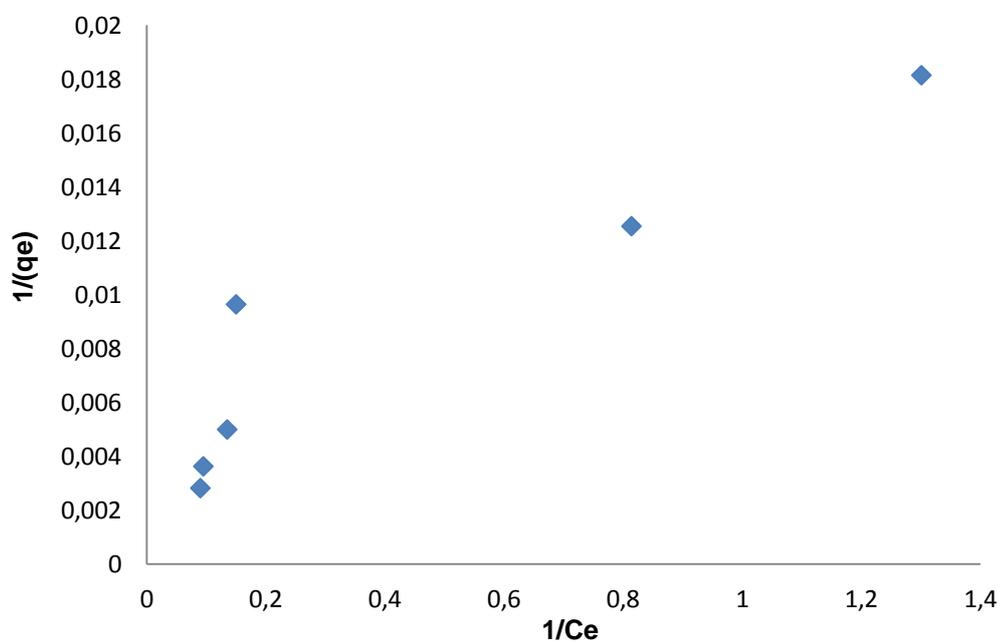


Figura 24. Isotherma do pesticida 2,4-D utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv HC-900, em relação ao COT. Modelo de Langmuir.

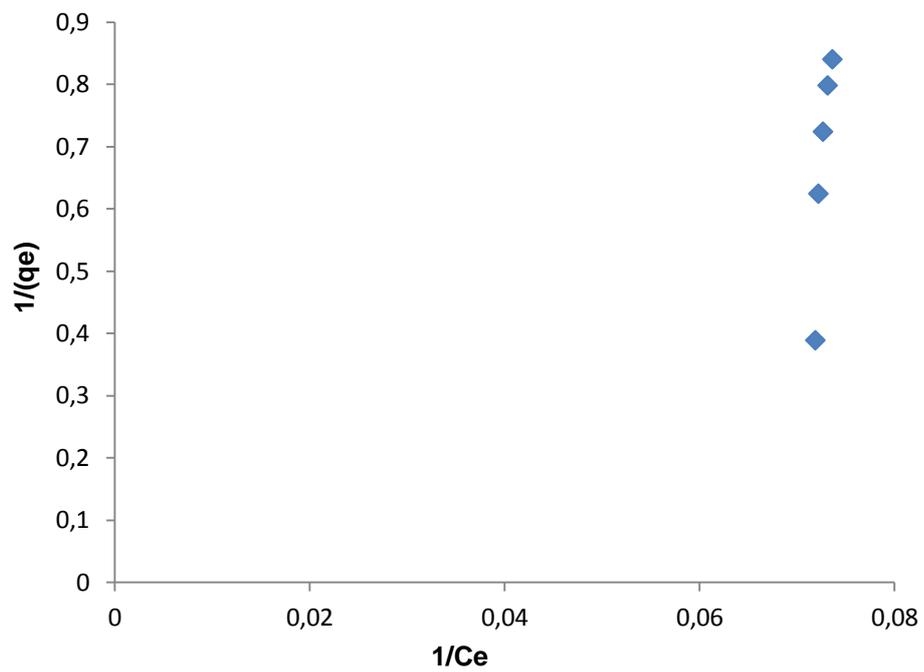


Figura 25. Isoterma do pesticida Paraquat utilizando o carvão ativado Brascarbo Hidroactiv HC-900, em relação ao COT. Modelo de Langmuir.