

**UNIVERSIDADE DE RIBEIRÃO PRETO**  
**Centro de Ciências Exatas Naturais e Tecnológicas**  
**Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental**

Ana Vera de Toledo Piza

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA  
DE CARVÕES ATIVADOS PARA A REMOÇÃO  
DE DIURON E HEXAZINONA**

Ana Vera de Toledo Piza



**RIBEIRÃO PRETO**  
**2008**

**MESTRADO**  
**UNAERP**  
**2008**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE CARVÕES  
ATIVADOS PARA A REMOÇÃO DE DIURON E HEXAZINONA**

**UNIVERSIDADE DE RIBEIRÃO PRETO**  
**Centro de Ciências Exatas Naturais e Tecnológicas**  
**Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA**  
**DE CARVÕES ATIVADOS PARA A REMOÇÃO DE DIURON**  
**E HEXAZINONA**

**ANA VERA DE TOLEDO PIZA**

**RIBEIRÃO PRETO**

**2008**

**ANA VERA DE TOLEDO PIZA**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE CARVÕES  
ATIVADOS PARA A REMOÇÃO DE DIURON E  
HEXAZINONA**

**Dissertação Apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental do  
Centro de Ciências Exatas Naturais e  
Tecnológicas da Universidade de Ribeirão  
Preto, para a Obtenção do Título de Mestre  
em Tecnologia Ambiental.**

**Orientadora: Prof. Dra. Maristela Silva Martinez**

**RIBEIRÃO PRETO**

**2008**

Ficha catalográfica preparada pelo Centro de Processamento Técnico da Biblioteca  
Central da UNAERP

- Universidade de Ribeirão Preto -

Piza, Ana Vera de Toledo.

P689c Avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados para a  
remoção de diuron e hexazinona. / Ana Vera de Toledo Piza. - -  
Ribeirão Preto, 2008.  
103f.: il + apêndices.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Maristela Silva Martinez.

Dissertação (mestrado) – Departamento de Pós-Graduação  
em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto.  
Ribeirão Preto, 2008.

1. Carvão ativado.
2. Adsorção.
3. Herbicidas.
4. Diuron.
5. Hexazinona. I. Título.

CDD: 628.16

# **ANA VERA DE TOLEDO PIZA**

## **AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE CARVÕES ATIVADOS PARA A REMOÇÃO DE DIURON E HEXAZINONA**

Dissertação de Mestrado  
apresentado ao Programa de  
Pós-Graduação em Tecnologia  
Ambiental da Universidade de  
Ribeirão Preto, para a Obtenção  
do Título de Mestre em  
Tecnologia Ambiental.

Aprovada março de 2008

### **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Maristela Silva Martinez  
UNAERP - Universidade de Ribeirão Preto

---

Prof. Dr. Reinaldo Pisani Júnior  
UNAERP - Universidade de Ribeirão Preto

---

Prof. Dr. Luiz Di Bernardo  
USP - Universidade de São Paulo

Ribeirão Preto

2008

## **DEDICATÓRIAS**

Aos meus pais, *Fernando e Marta*, pelo total apoio, incentivo e carinho.

Ao *Marcelo Figueiredo Ferreira*, pela paciência e pelos momentos de carinho e descontração.

As minhas filhas, *Marina e Luísa*.

## AGRADECIMENTOS

A minha orientadora **Prof. Dra. Maristela Silva Martinez** pela paciência, confiança, orientação, ajuda e amizade.

A Professora **Dra. Cristina Paschoalato** pela orientação, revisão dos conceitos, ajuda nos ensaios e esclarecimentos sobre o trabalho.

Ao **Professor Dr. Luiz Di Bernardo** pela ajuda no desenvolvimento da pesquisa e esclarecimentos sobre os ensaios e resultados.

A **Professora Dra. Ângela Di Bernardo** Dantas pela orientação e ajuda no desenvolvimento da pesquisa.

Ao **Renan Guerra e a Aline Villerá Silveira** pelos os ensaios realizados e pela amizade e carinho.

Ao coordenador do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da UNAERP, **Dr. Reinaldo Pisani Jr.** pela atenção e ajuda.

A **DuPont do Brasil S/A** pelo apoio concedido à pesquisa e pelas amostras cedidas de Hexazinona e Diuron.

A **FINEP Prosab – 5** pela oportunidade de participação neste projeto de grande importância.

A minha amiga **Miriam Raymundo da Silva** pela compreensão e cooperação.

A minha amiga **Renata Rueda** pelas opiniões, e os momentos de descontração.

Aos meus sogros, **Geraldo e Maria da Glória**, pela paciência, carinho e dedicação com as minhas filhas, para que este trabalho pudesse ser realizado.

## SUMÁRIO

### LISTA DE TABELAS

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

### RESUMO

### ABSTRACT

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
2.1	Objetivo Geral.....	19
2.2	Objetivos Específicos.....	19
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
3.1	Os Agroquímicos.....	21
3.1.1	Hexazinona.....	26
3.1.2	Diuron.....	28
3.1.3	Herbicida Comercial – Velpar.....	29
3.2	Carvão Ativado .....	30
3.2.1	O Uso do Carvão Ativado.....	31
3.3	Produção do Carvão Ativado.....	34
3.4	Características do Carvão Ativado.....	37
3.5	Adsorção.....	39
3.5.1	Mecanismos de Adsorção.....	40
3.5.2	Cinética de Adsorção.....	42
3.5.3	Isotermas de Adsorção.....	43
3.5.4	Isotermas de Langmuir.....	44
3.5.5	Isotermas de Freundlich.....	45
3.6	Avaliação do Carvão Ativado.....	47
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>49</b>
4.1	Densidade Real.....	51
4.2	Umidade e pH.....	52
4.3	Número de Iodo.....	53
4.4	Índice de Azul de Metileno.....	55
4.4.1	Determinação do Índice de Azul de Metileno.....	56

4.5	Teor de Cinzas.....	57
4.6	Análises dos Herbicidas.....	58
4.6.1	Seletividade.....	58
4.6.2	Precisão.....	58
4.6.3	Limite de Detecção.....	59
4.6.4	Repetibilidade.....	59
4.6.5	Exatidão.....	59
4.6.6	Adsorção da Mistura Hexazinona e Diuron por Espectrofotometria.....	60
4.6.7	Determinação da Isoterma de Adsorção de Hexazinona e de Diuron por Espectrofotometria.....	62
4.6.8	Determinação da isoterma de Adsorção de Hexazinona e Diuron por Cromatografia.....	62
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>64</b>
5.1	Densidade Real, Teor de Cinzas, Umidade, pH, Número de Iodo e Índice de Azul de Metileno.....	65
5.2	Análises dos Herbicidas.....	73
5.2.1	Adsorção da Mistura Hexazinona Diuron por Espectrofotometria.....	84
5.2.2	Determinação da Isoterma de Adsorção do Hexazinona e Diuron por Espectrofotometria.....	87
5.2.2.1	Hexazinona.....	87
5.2.2.2	Diuron.....	88
5.2.3	Determinação da Isoterma de Adsorção de Hexazinona e Diuron por Cromatografia.....	93
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>96</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>98</b>
	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>104</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Área plantada de cana-de-açúcar em hectares na região de Ribeirão Preto.	16
<b>Tabela 2</b>	Características Físico-químicas do hexazinona.....	28
<b>Tabela 3</b>	Características Físico-químicas do diuron.....	29
<b>Tabela 4</b>	Classificação IUPAC da distribuição de porosidade.....	39
<b>Tabela 5</b>	Principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.....	41
<b>Tabela 6</b>	Tipo de carvão, fabricante e suas especificações.....	51
<b>Tabela 7</b>	Diluição da solução estoque.....	56
<b>Tabela 8</b>	Densidade real das amostras de carvão ativado.....	65
<b>Tabela 9</b>	Resultados encontrados para o teor de cinzas dos carvões ativados.....	66
<b>Tabela 10</b>	Resultados encontrados para o teor de umidade.....	67
<b>Tabela 11</b>	Resultados dos valores de pH para os carvões ativados.....	67
<b>Tabela 12</b>	Resultados do número de iodo para os carvões ativados estudados.....	68
<b>Tabela 13</b>	Valores de índice de azul de metileno para os carvões avaliados.....	70
<b>Tabela 14</b>	Resultados da caracterização dos carvões ativados.....	72
<b>Tabela 15</b>	Carvões selecionados para o estudo de adsorção.....	73
<b>Tabela 16</b>	Seletividade da mistura hexazinona e diuron.....	74
<b>Tabela 17</b>	Seletividade do herbicida hexazinona.....	75
<b>Tabela 18</b>	Seletividade do herbicida diuron.....	75
<b>Tabela 19</b>	Precisão da mistura hexazinona e diuron.....	76
<b>Tabela 20</b>	Precisão do herbicida hexazinona.....	76
<b>Tabela 21</b>	Precisão do herbicida diuron.....	77
<b>Tabela 22</b>	Limite de detecção da mistura hexazinona e diuron.....	77
<b>Tabela 23</b>	Limite de detecção do herbicida hexazinona.....	78
<b>Tabela 24</b>	Limite de detecção do herbicida diuron.....	78
<b>Tabela 25</b>	Resultados da análise de repetibilidade da mistura hexazinona e diuron.....	79
<b>Tabela 26</b>	Resultados da análise de repetibilidade do herbicida hexazinona.....	79
<b>Tabela 27</b>	Resultados da análise de repetibilidade do herbicida diuron.....	80
<b>Tabela 28</b>	Concentrações obtidas de hexazinona pelos métodos espectrofotométrico e cromatográfico.....	81
<b>Tabela 29</b>	Concentrações obtidas de diuron pelos métodos espectrofotométrico e cromatográfico.....	83

<b>Tabela 30</b>	Resultados do estudo de adsorção da mistura diuron e hexazinona.....	85
<b>Tabela 31</b>	Parâmetros de adsorção das isothermas de freundlich para o herbicida hexazinona.....	89
<b>Tabela 32</b>	Parâmetros de Adsorção das isothermas de freundlich para o herbicida diuron.....	90
<b>Tabela 33</b>	Resultados da cromatografia.....	93
<b>Tabela 34</b>	Resultados obtidos do herbicida hexazinona pelos métodos espectrofotométrico e cromatográfico.....	95
<b>Tabela 35</b>	Resultados obtidos do herbicida diuron pelos métodos espectrofotométrico e cromatográfico.....	95

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Vendas de agrotóxicos no Brasil no ano de 2004.....	23
<b>Figura 2</b>	Molécula de Hexazinona.....	26
<b>Figura 3</b>	Molécula de Diuron.....	28
<b>Figura 4</b>	Esquema de ativação química de carvão.....	35
<b>Figura 5</b>	Esquema de ativação física do carvão.....	36
<b>Figura 6</b>	Esquema de ativação com plasma a frio de carvão.....	37
<b>Figura 7</b>	Grão de carvão ativado contendo diferentes tipos de poros.....	38
<b>Figura 8</b>	Fluxograma do estudo da capacidade adsortiva dos herbicidas diuron e hexazinona em carvões ativados.....	50
<b>Figura 9a</b>	Analizador de umidade Sartorius.....	52
<b>Figura 9b</b>	Analizador de umidade Sartorius.....	52
<b>Figura 10</b>	Shaker Tecnal TE – 420.....	53
<b>Figura 11</b>	Amostras sob vácuo.....	60
<b>Figura 12</b>	Equipamento utilizado para extração em fase sólida.....	63
<b>Figura 13</b>	Curva de calibração do azul de metileno.....	69
<b>Figura 14</b>	Isoterma de adsorção de azul de metileno – CAG 11.....	71
<b>Figura 15</b>	Isoterma de adsorção de azul de metileno – CAP 10.....	72
<b>Figura 16</b>	Espectro da mistura hexazinona e diuron.....	73
<b>Figura 17</b>	Curva de calibração da mistura hexazinona e diuron.....	74
<b>Figura 18</b>	Gráfico da leitura em CG-DNP em relação ao espectrofotômetro do herbicida hexazinona.....	82
<b>Figura 19</b>	Gráfico da leitura em CG-DNP em relação ao espectrofotômetro do herbicida hexazinona.....	84
<b>Figura 20</b>	Isoterma de Freundlich do CAP babaçu.....	86
<b>Figura 21</b>	Isoterma de Freundlich do CAG babaçu.....	86
<b>Figura 22</b>	Espectro de absorção UV do herbicida Hexazinona.....	87
<b>Figura 23</b>	Curva de calibração no espectrofotômetro do herbicida hexazinona.....	88
<b>Figura 24</b>	Espectro de absorção UV do herbicida diuron.....	88
<b>Figura 25</b>	Curva de calibração no espectrofotômetro do herbicida diuron.....	89
<b>Figura 26</b>	Isoterma de Freundlich do hexazinona - CAP babaçu.....	89
<b>Figura 27</b>	Isoterma de Freundlich do hexazinona - CAG babaçu.....	90

<b>Figura 28</b>	Isoterma de Freundlich do diuron - CAP babaçu.....	90
<b>Figura 29</b>	Isoterma de Freundlich do diuron - CAG babaçu.....	91
<b>Figura 30</b>	Dosagem de CAP Babaçu em relação ao residual de diuron.....	92
<b>Figura 31</b>	Dosagem de CAP Babaçu em relação ao residual de hexazinona.....	92
<b>Figura 32</b>	Isoterma de Freundlich do Hexazinona – CAP Babaçu.....	93
<b>Figura 33</b>	Isoterma de Freundlich do Diuron – CAP Babaçu.....	94
<b>Figura 34</b>	Isoterma de Freundlich do Hexazinona – CAG Babaçu.....	94
<b>Figura 35</b>	Isoterma de Freundlich do Diuron – CAG Babaçu.....	94

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials Annual Books
<b>AWWA</b>	American Water Works Association
<b>AZM</b>	Índice de azul de metileno
<b>BET</b>	Brunaer, Emmett e Teller
<b>CAG</b>	Carvão Ativado Granular
<b>CAP</b>	Carvão Ativado Pulverizado
<b>CG-DNP</b>	Cromatógrafo a gás com detetor de nitrogênio e fósforo
<b>CH<sub>4</sub></b>	Metano
<b>CO</b>	Monóxido de carbono
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>DAERP</b>	Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto
<b>DDT</b>	Dicloro Difenil Tricloroetano
<b>EMBRAPA</b>	Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária
<b>ETA</b>	Estação de Tratamento de Água
<b>EUA</b>	Estados Unidos da América
<b>FINEP</b>	Financiadora de Estudos e projetos
<b>FISPQ</b>	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
<b>H<sub>2</sub></b>	Gás hidrogênio
<b>HPLC</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência
<b>HPLC-MS</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a um espectrômetro de massa
<b>HPLC-</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de diodo
<b>PDA</b>	
<b>IAC</b>	Instituto de Agronomia de Campinas
<b>IBAMA</b>	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais
<b>IBGE</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
<b>IEA</b>	Instituto de Economia Agrícola
<b>IUPAC</b>	União Internacional de Química Pura Aplicada
<b>JIS K</b>	Japanese industrial Standard
<b>K</b>	Kelvin

<b>Kf</b>	Capacidade de adsorção do adsorvente para o adsorvato
<b>Km<sup>2</sup></b>	Quilômetro quadrado
<b>Kow</b>	Coefficiente de partição octonol-água
<b>MS</b>	Ministério da Saúde
<b>NE</b>	Noroeste
<b>OMS</b>	Organização Mundial de Saúde
<b>pKa</b>	Constante de ionização ácida
<b>PROSAB</b>	Programas de Pesquisas em Saneamento Básico
<b>SINDAG</b>	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola
<b>UNAERP</b>	Universidade de Ribeirão Preto
<b>UNICA</b>	União da Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>1/n</b>	Afinidade entre adsorvato e adsorvente

## RESUMO

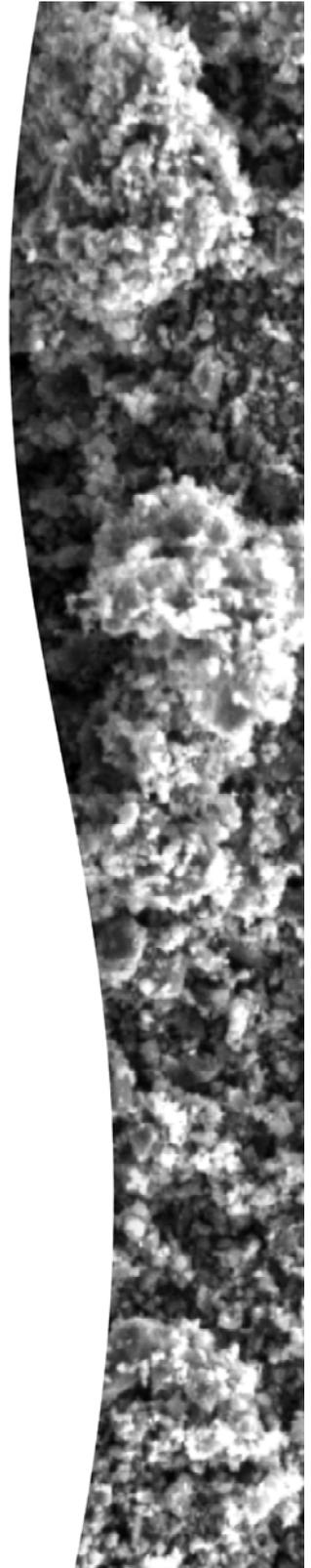
O município de Ribeirão Preto está localizado na região nordeste do Estado de São Paulo com uma população de aproximadamente 560.000 habitantes (IBGE, 2005). Na sua base econômica, a agroindústria sucroalcooleira se destaca sendo considerada como o principal pólo produtor de açúcar e álcool do Brasil. Na cultura de cana-de-açúcar são aplicados diversos defensivos agrícolas, dentre eles os herbicidas diuron e hexazinona. O município de Ribeirão Preto é aproximadamente 100% abastecido por água subterrânea advindo do Aquífero Guarani e distribuída pelo Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto (DAERP). Como o município apresenta áreas de recarga do aquífero, existe a preocupação da presença de microcontaminantes afetando a qualidade da água. Neste contexto, pretende-se com o presente trabalho estudar a capacidade adsorptiva de carvões ativados para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona. A metodologia usada envolveu a caracterização de oito tipos de carvão ativado pulverizado e de cinco tipos de carvão ativado granular produzidos no Brasil. Inicialmente, os carvões foram caracterizados segundo a densidade real, teor de umidade, pH, número de iodo, índice de azul de metileno e teor de cinzas. Baseado nos melhores resultados das caracterizações, na variação da matéria-prima e o tipo de carvão, foram selecionados 9 carvões ativados (4 pulverizados e 5 granulares). Para os carvões escolhidos foram feitos estudos de adsorção da mistura diuron mais hexazinona por espectrofotometria. Através destes estudos foram escolhidos dois carvões ativados, um granular e um pulverizado para a determinação das isotermas de adsorção de diuron e hexazinona por espectrofotometria e cromatografia gasosa. Os resultados da espectrofotometria e a cromatografia gasosa mostraram que os dois carvões ativados escolhidos possuem uma capacidade adsorptiva -  $K_f$  acima de  $350 \text{ (mg/g).(L/mg)}^{1/n}$  e a afinidade entre o adsorvato e adsorvente -  $1/n$  menor que 0,21 na remoção do herbicida diuron, e para o herbicida hexazinona uma capacidade adsorptiva  $K_f$  de aproximadamente  $124 \text{ (mg/g).(L/mg)}^{1/n}$  e  $1/n$  menor que 0,24.

**PALAVRAS-CHAVE:** carvão ativado, adsorção, herbicidas, diuron, hexazinona.

## ABSTRACT

The municipal district of Ribeirão Preto is located in the northeast region of the São Paulo State with a population of approximately 560.000 inhabitants (IBGE, 2005). In its economic base the agroindustry is considered as the main pole producing of sugar cane and alcohol of Brazil. In sugarcane culture they are applied several agricultural defensives among them the herbicides diuron and hexazinone. The city of Ribeirão Preto is 100% supplied for water underground come from of Water Bearing Guarani and is distributed by the department of water and Sewer of Ribeirão Preto (DAERP). As the municipal district presents areas of recharge of the water bearing guarani, there is possibility of appearing the substances, which can be affecting the quality of the water. In this context it is intended with the present work to study the adsorption capacity activated carbons in the liquid phase for removal of the herbicides diuron and hexazinone. The methodology used was involved the characterization of eight types of powdered activated carbons and five types granulate activated carbons that are produced in Brazil. Initially the carbons were characterized according to the real density, humidity percent, Ph, iodine numbers, index of methylene blue ashes percent. Based on the best results of the characterizations, in the variation raw material and carbon type, there are 9 activated carbons were selected (4 powdered and 5 granulate). The chosen carbons were done studies through adsorption of the mixture of diuron and hexazinone by espectrophometric methods. In these studies were chosen two activated carbons, a granulate one and a powdered one for determination of isotherms through adsorption diuron and hexazinone by espectrophometric methods and gaseous chromatograph. The results of espectrophometric and gaseous chromatographic is showed that two activated carbons which were chosen possess a adsorptive capacity -  $K_f$  higher 350 (mg/g).(L/mg)<sup>1/n</sup>) and the affinity between adsorbate and adsorbent – 1/n smaller than 0,21 for removal of the herbicide diuron, and for herbicide hexazinona a adsorptive capacity –  $K_f$  approximately 124 (mg/g).(L/mg)<sup>1/n</sup>) and 1/n smaller than 0,24.

**Key - Words** Activated carbons, adsorption, pesticides, diuron, hexazinone.



## ***1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA***

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A produção de cana – de – açúcar vem aumentando em todo o Brasil devido à crescente demanda pelo álcool usado como combustível principalmente em função dos veículos bicombustíveis e com a crescente exportação do açúcar.

A região de Ribeirão Preto, NE do estado de São Paulo, num raio de 43, 7 km abrange 16 municípios com 6008 km<sup>2</sup> onde são cultivados 283,13 ha de cana-de-açúcar, tendo um potencial produtivo nesta área de influência de 22,2 x 10<sup>7</sup> toneladas (IBGE, 2005). A cana-de-açúcar ocupa 47,12% da área total da região e é responsável hoje por 40% do álcool consumido no país. A Tabela 1 mostra a área plantada de cana-de-açúcar nesta região.

**Tabela 1** Área plantada de cana-de-açúcar em hectares na Região de Ribeirão Preto

Município	Área do Município km <sup>2</sup>	Área Plantada	t / ha
1 - Barrinha	147	11024	89,4
2 - Brodowski	280	11181	64,5
3 - Cravinhos	311	18770	82,1
4 - Dumont	111	7874	89,4
5 - Guataporá	413	25540	82,1
6 - Jardinópolis	503	28412	82,1
7 - Luiz Antônio	598	25166	77,0
8 - Pontal	355	22325	82,1
9 - Pradópolis	167	10499	69,5
<b>10 - Ribeirão Preto</b>	<b>650</b>	<b>32675</b>	<b>72,4</b>
11 - São Simão	618	17250	77,0
12 - Serra Azul	283	14870	69,5
13 - Serrana	126	6824	79,5
14 - Sertãozinho	403	30440	82,1
15 - Sta Rita do Passa Quatro	753	102289	84,4
16 - Sta Rosa do Viterbo	290	9974	69,5
Totais/Média	6008	283113	78,3

Fonte: IBGE – 2005

Segundo a União da Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo (UNICA), a área estimada com o plantio de cana-de-açúcar subiu de 3,67 milhões de hectares na safra de 2004/05 para 3,87 milhões de hectares em 2005/06 e deve apresentar acréscimos de 5,9%, perfazendo 4,5 milhões de hectares em 2007/08. Espera-se, também, produção crescente na safra atual, comparada à anterior, de 8,0%, atingindo 307,6 milhões de toneladas em 2007/08. Com a entrada das novas fronteiras agrícolas, cerca de 65% da área próxima a Andradina, Barretos e Jaboticabal serão utilizadas no plantio da cana. A estimativa é que o plantio chegue a 14 milhões de hectares até 2012 (Instituto de Agronomia de Campinas – IAC).

O abastecimento de água em Ribeirão Preto é 99% proveniente de água subterrânea do Aquífero Guarani e é tratada por desinfecção e fluoretação. São 99 poços artesianos em funcionamento e alguns destes poços estão situados em pontos de recarga do aquífero. Nestes pontos, a água da chuva se infiltra para as camadas profundas do solo atingindo a zona saturada. Nessas áreas, a presença de Neossolo Quartzarênico de textura arenosa aumenta a vulnerabilidade da água subterrânea à exposição de agroquímicos aplicados na superfície.

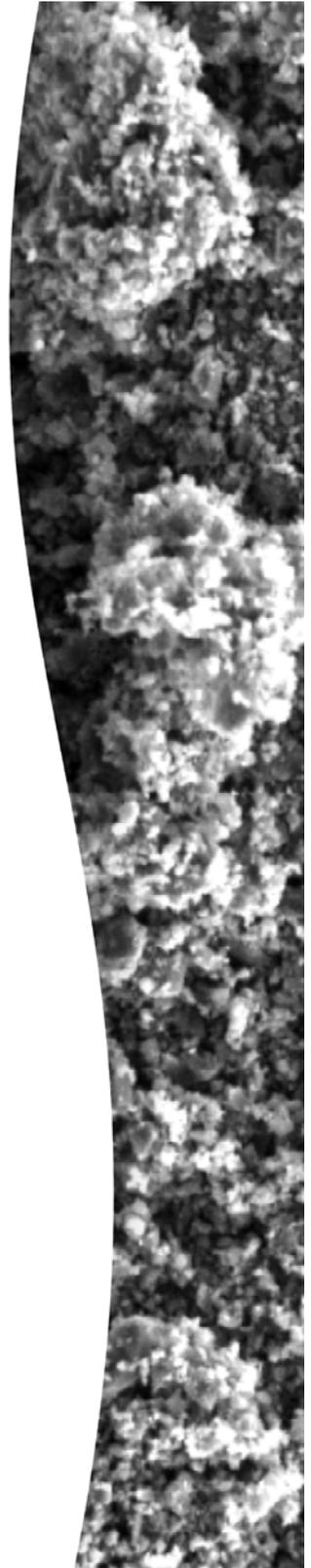
Os herbicidas diuron e hexazinona, dentre outros, vem sendo aplicados intensamente no cultivo de cana-de-açúcar. Estes herbicidas possuem alto potencial de lixiviação e, conseqüentemente, podem atingir as águas subterrâneas (JACOMINI, 2006).

No período de 1996 a 1999 em Ribeirão Preto, na área de recarga do aquífero, foram encontrados resíduos de diuron. Apesar de estarem em concentrações abaixo do permitido pela Organização Mundial de Saúde - OMS, a contaminação, segundo pesquisadores, está ocorrendo rapidamente em solos arenosos, necessitando de investigações mais detalhadas (EMBRAPA).

O DAERP – Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto – está preocupado com a demanda de água subterrânea e com a possibilidade da presença de microcontaminantes afetar a qualidade da água.

A adsorção é um processo de separação em que certos componentes em fase fluída são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente. Um importante exemplo para adsorção na fase líquida é o uso do carvão ativado para remover poluentes de águas residuárias e também para remover traços orgânicos de águas de abastecimento municipal (MCCABE, et al.,1993).

Neste contexto o desenvolvimento de tecnologia para a remoção destes microcontaminantes é de grande relevância. Este trabalho apresenta o estudo da remoção dos herbicidas diuron e hexazinona utilizando-se a adsorção em carvão ativado granular e pulverizado e vem contribuir para o desenvolvimento das pesquisas que estão sendo realizadas na Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP), financiadas pelo FINEP Prosab – 5: Rede de Água de Abastecimento na remoção de microcontaminantes de água de abastecimento superficial e subterrânea.



## ***2 OBJETIVOS***

## **2 OBJETIVOS**

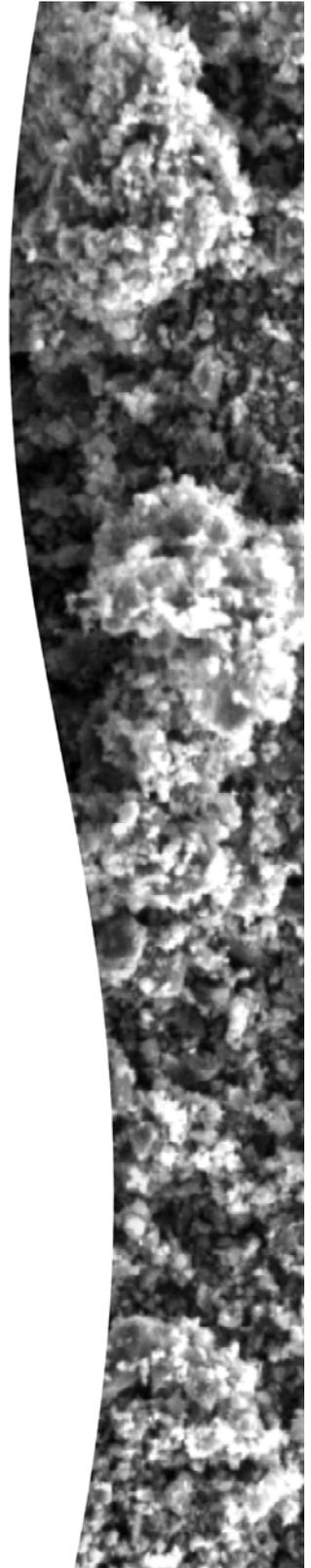
### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral do presente trabalho é estudar a capacidade adsortiva de carvões ativados em soluções aquosas de hexazinona e diuron, de forma a simular a remoção dos herbicidas em uma água sintética contaminada.

### **2.2 Objetivos específicos**

São objetivos específicos do presente estudo:

- Caracterização de treze tipos de carvões ativados quanto a densidade real, umidade, pH, número de iodo, índice de azul de metileno e teor de cinzas;
- Desenvolvimento de um método espectrofotométrico, para determinação da mistura hexazinona e diuron e de cada herbicida separado, mais rápido e de menor custo que o método cromatográfico;
- Estudos de adsorção dos carvões ativados com a mistura de diuron e hexazinona para a escolha de 1 carvão ativado pulverizado (CAP) e um carvão ativado granular (CAG);
- Avaliar cada herbicida separadamente e em conjunto, através da isoterma de Freundlich com os dois carvões escolhidos utilizando análises espectrofotométrica e cromatográfica para detecção das substâncias em solução.



### ***3 REVISÃO DA LITERATURA***

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Os Agroquímicos

Carraro (1997) definiu os agroquímicos como substâncias ou misturas de substâncias naturais ou sintéticas, destinadas a repelir ou combater pragas e organismos, que podem consumir ou deteriorar materiais usados pelo homem, incluído-se os alimentos e causar ou transmitir doenças ao homem e aos animais domésticos.

A Legislação Federal define o termo agroquímico na Lei nº7.802, de 11/07/1989, como:

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

Os agroquímicos podem ser definidos como quaisquer produtos da natureza biológica, física e química que tem a finalidade de exterminar pragas ou doenças que ataquem as culturas agrícolas. Os agroquímicos podem ser:

- Pesticidas ou praguicidas: que combatem insetos em geral;
- Fungicidas: que atingem os fungos;
- Herbicidas: que matam as plantas invasoras ou daninhas.

Segundo a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos da DuPont (2003), o modo de ação dos agroquímicos pode ser pelo contato resultante da absorção pelo tegumento do organismo alvo, pela ingestão onde age e penetra no organismo alvo através da via oral e pela ação fumegante que alcança o organismo alvo na forma de vapor, através das vias respiratórias.

A sua persistência no solo pode ser curta – até 90 dias, média – de 91 a 180 dias e grande – mais de 180 dias.

Os agroquímicos comercializados recebem uma classificação toxicológica segundo a Portaria Interministerial MS/MS nº 220, de 14/03/79 com base na dose letal (DL<sub>50</sub>) que segue:

- Classe I – extrema toxicidade;
- Classe II – alta toxicidade;
- Classe III – média toxicidade;
- Classe IV – pouca toxicidade.

Os agroquímicos podem ser classificados quanto à sua origem em orgânicos e inorgânicos. Os inorgânicos foram muito utilizados no passado, porém atualmente não representam mais do que 10% do total de agroquímicos em uso. São produtos a base de arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio, zinco e flúor que agem por contato, matando a praga por asfixia (<http://www.planetaorganico.com.br>). Os orgânicos compreendem os de origem vegetal e os organo-sintéticos. Os orgânicos de origem vegetal são de baixa toxicidade e de curta permanência no ambiente como o piretro contido no crisântemo e a rotenona extraída do timbó. Os organo-sintéticos, além de persistirem por muito tempo nos ecossistemas, também trazem problemas de saúde para os seres humanos (<http://www.planetaorganico.com.br>).

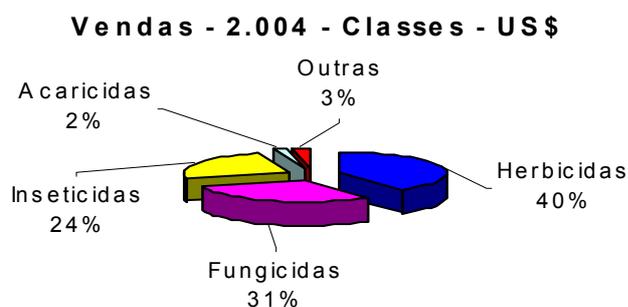
Os agroquímicos organo-sintéticos podem ser divididos nas seguintes classes segundo o site Planeta Orgânico (<http://www.planetaorganico.com.br>):

- **Clorados:** compostos por um hidrocarboneto clorado que tem um ou mais anéis aromáticos. Embora sejam menos tóxicos que outros organo-sintéticos, são mais persistentes no corpo e no ambiente, causando efeitos patológicos a longo prazo. Ele atua no sistema nervoso, interferindo nas transmissões dos impulsos nervosos;
- **Cloro-fosforados:** compostos por um éster de ácido fosfórico e outros ácidos a base de fósforo, que em um dos radicais da molécula possui também um ou mais átomos de cloro. Apresentam toxidez aguda, atuando sobre uma enzima fundamental do sistema nervoso e nas transmissões de impulsos nervosos;

- **Fosforados:** compostos apenas por ésteres de ácido fosfórico e outros ácidos a base de fósforo. Em relação aos agrotóxicos clorados e carbamatos, os fosforados são mais tóxicos mas se degradam rapidamente e não se acumulam nos tecidos gordurosos;
- **Carbamatos:** compostos por ésteres de ácido metilcarbônico ou dimetilcarbônico. São considerados de toxicidade aguda média, sendo degradados rapidamente e não se acumulam nos tecidos gordurosos. Muitos desses produtos foram proibidos em diversos países também em virtude do seu efeito altamente cancerígeno;
- **Uréias substituídas:** compostos que derivam de substituições da molécula de uréia. Segundo o Ministério da Saúde, possui baixa toxicidade para a saúde humana e já o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente - IBAMA considera que estes compostos possuem alta toxicidade para o meio ambiente.
- **Triazinas:** são compostos que apresentam estruturas com anel aromático triazínico. São consideradas de toxicidade média, sendo de persistência média no ambiente e no solo. São conhecidos pela sua habilidade em causar irritações sérias nos olhos.

Os dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG) mostram que o mercado mundial de agroquímicos movimenta atualmente US\$ 30 bilhões e de fertilizantes US\$ 50 bilhões. O Brasil é o 5º maior consumidor de pesticidas e movimenta US\$ 2,5 bilhões. Os herbicidas representam a maior parcela tanto em âmbito mundial como no Brasil (SINDAG, 2005).

A Figura 1 apresenta os dados de consumo das classes de agrotóxicos no ano de 2004 em US\$.



**Figura 1** Vendas de agrotóxicos no Brasil no ano de 2004

Fonte: SINDAG, 2005.

A agricultura químico-industrial juntamente com o uso de agrotóxicos provoca conseqüências danosas ao meio ambiente como a poluição das águas subterrâneas, superficiais e de abastecimento.

Um número de pesticidas aplicados não encontra a sua verdadeira finalidade, contaminando a atmosfera, o solo, a água, os alimentos e conseqüentemente os seres vivos. Quando acumulados no corpo humano, mesmo em doses pequenas, alguns pesticidas podem produzir sérios efeitos sobre a saúde como câncer e doenças degenerativas.

Os resultados de inúmeros trabalhos têm revelado a presença de níveis alarmantes de agroquímicos e seus produtos de degradação em solos e águas superficiais e subterrâneas. O uso indiscriminado destes pesticidas levou a contaminação dos solos dos estados americanos onde índices acima de 5000 mg/L de atrazina, 3900 mg/L de diuron e 1900 mg/L de parathion foram descrito na literatura. (PARSONS & WITT, 1989; WINTERLIN et al, 1989; CERDEIRA, 2001)

Prata *et al* (2000) estudaram o comportamento de herbicidas no solo. Foram discutidos os possíveis efeitos da adição de materiais orgânicos no comportamento de herbicidas no solo. Foi observado que a adição de vinhaça promove o aumento da atividade microbiana, o que proporciona a aceleração da degradação de herbicidas no solo, diminuindo sua persistência e dificultando em atingir os cursos de água subterrânea. Em alguns tratamentos, as doses de vinhaça proporcionaram uma alteração na classificação quanto à persistência, passando de média a reduzida para o diuron e de alta para média para a ametrina.

Lanças *et al* (2003) fizeram um estudo de monitoramento de hexazinona e diuron em águas de superfície (rios) em regiões canavieiras do Estado de São Paulo. As amostras foram coletadas em três regiões canavieiras tradicionais do Estado de São Paulo – Ribeirão Preto, Lençóis Paulista e Ourinhos – com histórico do uso destes herbicidas por pelo menos cinco anos nas áreas próximas e adjacentes. As amostras das águas dos rios foram coletadas quinzenalmente durante um ano. As análises foram feitas por Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de diodo (HPLC –PDA) com confirmação por espectro de UV e Cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a um espectrômetro de massa (HPLC-MS). Não foram detectados resíduos de hexazinona e diuron iguais ou superiores ao limite de detecção do método ( $0,01\text{mgL}^{-1}$ ), nas amostras das três regiões estudadas.

Machado *et al* (2004) estudaram a adsorção da ametrina em sedimento do Rio Mogi-Guaçu em Pirassununga, SP. Os resultados obtidos indicaram baixa adsorção para a ametrina em sedimento baseado no critério do coeficiente da isoterma de Freundlich.

Trovó *et al* (2004) analisaram a fotodegradação do herbicida tebutiuron utilizando o processo foto-fenton em reator solar em fluxo. Através dos resultados concluíram que o tebutiuron é facilmente degradado pelo processo proposto, empregando-se baixas concentrações de peróxido de hidrogênio, mesmo em altas vazões diminuindo custos e tempo de tratamento.

Sá *et al* (2004) avaliaram a percolação do herbicida tebutiuron em colunas de solo ao longo de 60 dias. Os resultados mostraram que na primeira simulação de chuva o tebutiuron foi detectado na concentração 17,6 mg/L. Cinco dias após a aplicação houve uma mobilidade rápida do princípio ativo encontrando-se 4,80 mg/L na água percolada e após 60 dias, o valor encontrado na água percolada não foi significativo (0,15 mg/L).

Tomita *et al* (2004) estudaram a toxicidade da mistura dos herbicidas atrazina e diuron sobre os microcrustáceos *Daphnia similis*. Verificaram que o diuron foi 15 vezes mais tóxico para o microcrustáceo que a atrazina quando estes foram expostos individualmente. Quando expostos juntos a toxicidade foi potencializada ficando cerca de 50% superior quando comparada com as toxicidades individuais dos herbicidas estudados e indicou que há diferenças na toxicidade aguda de agrotóxicos em ambiente aquático quando empregados isoladamente ou em misturas e também, a necessidade de se considerar este aspecto em estudos da toxicidade de agrotóxicos.

Lanças e Brondi (2005) desenvolveram e validaram uma metodologia analítica por cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação de multiresíduos dos pesticidas tebutiuron, hexazinona, diuron e ametrina utilizados na cana-de-açúcar em fonte de águas de abastecimento. As técnicas de extração avaliadas foram em fase sólida, líquido-líquido e com fluido supercrítico. Os melhores resultados foram obtidos com a extração líquido-líquido e em fase sólida.

Monteiro (2005) avaliou o uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na Bacia do Rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica no período de 2000 a 2003. Dos ingredientes ativos utilizados, observou-se o predomínio de moléculas de classe toxicológica III – média toxicidade (66,7%). Muitos produtos apresentam baixa tendência em adsorver ao solo (Koc), repercutindo em uma propensão de atingir os corpos d'água em função da mobilidade elevada. Os herbicidas glifosato, atrazina, ametrina e diuron representam aproximadamente 85% do volume total dos produtos consumidos neste período, sendo importante o seu monitoramento nos corpos hídricos.

Ferracini *et al* (2005) descreveram um método analítico que está sendo utilizado na determinação dos herbicidas hexazinona e tebutiuron em água subterrânea proveniente do Aquífero Guarani. O método é baseado em extração líquido-líquido que apesar de ser trabalhoso apresenta vantagens sobre a extração em fase sólida em relação ao custo, facilidade de obtenção do solvente e a simplicidade. Este método proposto mostrou ser eficiente e confiável para a determinação dos herbicidas tebutiuron e hexazinona em amostras de água subterrânea.

### 3.1.1 Hexazinona

É um herbicida pertencente ao grupo químico triazinona e seu uso é a aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes na cultura de cana-de-açúcar.

Seu nome segundo a União Internacional de Química Pura Aplicada (IUPAC) é: 3-cyclohexil-6-dimethylamino-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)-dione – sendo sua fórmula bruta –  $C_{12}H_{20}N_4O_2$ . A fórmula estrutural está apresentada na Figura 2.

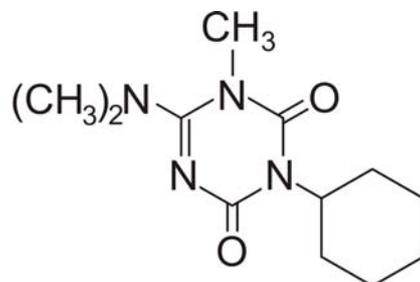


Figura 2 Molécula de Hexazinona

A Hexazinona apresenta classificação toxicológica classe III – mediantemente tóxica. A Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) da DUPONT (2003) relata que estudos toxicológicos em ratos e coelhos demonstraram as seguintes informações:

- Toxicidade aguda:

- $DL_{50}$  oral (ratos) > 2000 mg/kg;
- $DL_{50}$  dérmica (coelhos) > 4000 mg/kg;
- $DL_{50}$  inalatória (ratos) > 5,54 mg/L/4h.

- Efeitos locais:

- Não irritante ocular (ratos);
- Não irritante dérmico (coelhos).

- Sensibilização:

- Não sensibilizante cutâneo (cobaias).

- Informações Ecológicas: efeitos ambientais, comportamentos e impactos do produto:

- Impacto ambiental: o produto é tóxico para algas e organismos aquáticos.

- Ecotoxicidade:

- Toxicidade para algas:  $CE_{50}=0,15$  mg/L/96h
- Toxicidade para abelhas:  $DL_{50}(48h) > 100$  µg/abelha
- Toxicidade para peixes:  $CL_{50} > 100$  mg/L/96h
- Toxicidade para aves:  $CL_{50} > 2000$  mg/kg

O limite máximo de resíduo em mg/kg da hexazinona na cultura de cana-de-açúcar é de 0,1 mg/kg tendo um intervalo de segurança de 150 dias, conforme Resolução – RE nº 116 de 01/06/2001 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária –ANVISA.

O herbicida hexazinona apresenta as seguintes características físico – químicas na Tabela 2.

**Tabela 2** Características físico-químicas do hexazinona

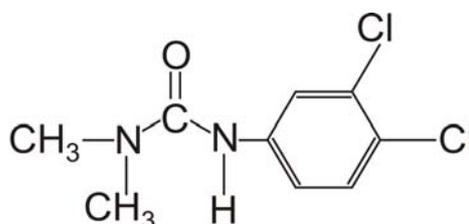
Características Físico - Químicas	Hexazinona
Fórmula bruta	$C_{12}H_{20}N_4O_2$
Peso molecular	252,32
Estado físico	Sólido cristalino marrom claro de odor característico
Ponto de fusão	113,5 °C
Solubilidade em água (pH 7 a 25 °C)	29,8 gL <sup>-1</sup>
Pressão de vapor a 25 °C	1,9x10 <sup>-7</sup> mmHg
Volatilidade	Muito baixa
Coefficiente de partição octanol-água (log K <sub>ow</sub> )	1,17 (pH 7)
Constante de ionização ácida (pKa)	1,1
Constante da Lei de Henry a 25 °C	< 1,1x10 <sup>-7</sup> atm·m <sup>3</sup> /mol
Fotólise na água (meia-vida)	> 30 dias

Fonte: LANÇAS, et al 2003.

### 3.1.2 Diuron

O Diuron é um herbicida pertencente ao grupo químico da uréia, apresentado sob a forma de suspensão concentrada com eficiência no controle de plantas daninhas tanto em pré como em pós-emergência precoce. É também indicado para as culturas de algodão, café, cana-de-açúcar e citros.

Seu nome segundo a IUPAC é: 3 – (3,4 Diclorofenil) 1,1 Dimetiluréia, sendo sua fórmula bruta  $C_9H_{10}Cl_2N_2O$  e fórmula estrutural mostrada na Figura 3:



**Figura 3** Molécula de diuron

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o diuron apresenta classificação – Classe IV (pouco tóxico) ao ser humano e Classificação – Classe II (altamente tóxico) para o meio ambiente. Este produto é altamente tóxico para organismos aquáticos, é solúvel em água e altamente persistente ao meio ambiente (meia vida de 91 a 180 dias).

Segundo a FISPQ da NORTOX (2004), as informações toxicológicas mostram os seguintes efeitos ambientais, comportamentos e impactos do herbicida diuron:

- Mobilidade: o diuron não apresenta deslocamento para as regiões vizinhas;

- Toxicidade para peixes:  $CL(I)_{50} = 96h = 0,79 \text{ mg/L}$  para a espécie *Brachydanio rerio*;
- Toxicidade para aves:  $DL_{50}$  varia de 1730 mg/kg a 5000 mg/kg.

Resultados obtidos com roedores em laboratório mostraram que o diuron é bem absorvido pelo trato gastrointestinal e vias respiratórias. Estudos sugerem que ele é parcialmente metabolizado no fígado por n-dealquilação, sendo o seu principal produto de sua metabolização a uréia.

O herbicida diuron apresenta as seguintes características físico – químicas representadas na Tabela 3.

**Tabela 3** Características físico-químicas do diuron

<b>Características Físico - Químicas</b>	<b>Diuron</b>
Fórmula bruta	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$
Peso molecular	233,1
Estado físico	Sólido cristalino esbranquiçado de odor característico
Ponto de fusão	157 °C
Solubilidade em água (pH 7 a 25 °C)	42 mg L <sup>-1</sup>
Pressão de vapor a 25 °C	$2,3 \times 10^{-9}$ mm Hg
Volatilidade	Muito baixa
Coefficiente de partição octanol-água (log K <sub>ow</sub> )	2,84 (pH 7)
Constante de ionização ácida (pKa)	Não se ioniza
Constante da Lei de Henry a 25 °C	$1,9 \times 10^{-12}$ atm·m <sup>3</sup> /mol
Fotólise na água (meia-vida)	43 dias

Fonte: LANÇAS *et al*, 2003.

### 3.1.3 Herbicida Comercial - Velpar

O velpar é um herbicida seletivo preparado, do grupo das triazinonas e uréias substituídas, contendo os ingredientes ativos do diuron e hexazinona na composição de 46,8% de diuron e 13,2% de hexazinona.

Segundo a FISPQ da DUPONT (2003) apresenta classificação toxicologia Classe III – mediantemente tóxico. Estudos toxicológicos em ratos e coelhos demonstraram as seguintes informações:

- Toxicidade aguda:

- $DL_{50}$  oral em ratos: 6798 mg/kg;

- DL<sub>50</sub> dérmica em ratos: > 8000 mg/kg;
- CL<sub>50</sub> inalatória (4 horas) Diuron Técnico: > 5,0 mg/L;
- CL<sub>50</sub> inalatória (1 hora) Hexazinona Técnico: > 7,48 mg/L.

- Efeitos locais:

- Irritabilidade dérmica em coelhos: o produto é considerado não irritante;
- Irritabilidade ocular em coelhos: o produto é considerado não irritante.

Estudos mostram os seguintes efeitos ambientais, comportamentais e impactos do produto:

- Impacto ambiental: o produto é tóxico para peixes;
- Mobilidade: o ingrediente ativo diuron não apresenta deslocamento para as regiões vizinhas;
- Persistência/Degradabilidade: os ingredientes ativos apresentam persistência média no ambiente;

- Ecotoxicidade:

- para peixes a espécie *Hyphessobrycon callistus* apresenta CL<sub>50</sub> (96h) = 46,15 mg/L;
- para algas: CE<sub>50</sub> = 0,15 mg/L em 96h;
- para abelhas: DL<sub>50</sub> (48h) > 100µg/abelha;
- para aves: DL<sub>50</sub> > 2000mg/kg (codornas).

### 3.2 Carvão Ativado

Os carvões ativados são materiais carbonosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Quando ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente.

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os mais utilizados são: cascas de coco, arroz e nozes; carvões minerais, madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona, grãos de café, entre outros.

A maioria dos materiais carbonáceos possui porosidade, com área superficial específica variando entre 10 a 15 m<sup>2</sup>/g. Após a ativação o carvão pode apresentar uma área superficial acima de 800 m<sup>2</sup>/g (CLAUDINO, 2003).

Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, porém a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o processo de fabricação utilizado.

### 3.2.1 O Uso do Carvão Ativado

O carvão ativado é uma forma de carbono especificamente tratada para aumentar significativamente suas propriedades de adsorção.

A adsorção de uma substância envolve sua acumulação na superfície entre duas fases, como líquido e sólido, ou gás e sólido. A molécula que acumula, ou adsorve, na interface é chamada adsorvato e o sólido no qual a adsorção ocorre é o adsorvente (SNOEYINK, 1990).

A maior parte das substâncias orgânicas que causam sabor, odor, cor, mutagenicidade e toxicidade são adsorvidas pelo carvão ativado.

No processo de tratamento de água, o carvão ativado pode ser utilizado na forma pulverizada ou granular.

Usualmente o carvão ativado granular (CAG) possui grãos com tamanho entre 0,5mm a 2,0mm, enquanto o carvão ativado pulverizado (CAP) tem partículas com tamanho máximo de 100µm, com tamanho correspondente a 90% que passa (em peso), na curva de distribuição granulométrica, igual à cerca de 50µm (ABNT – MB 3410).

Najm *et al* (1991) apresentaram uma revisão sobre a aplicação do carvão ativado pulverizado na remoção de orgânicos sintéticos das águas naturais e de abastecimento. Neste trabalho, os autores apresentaram os parâmetros de adsorção de Freundlich em carvão ativado de 44 contaminantes potenciais, os quais podem ser encontrados em águas de abastecimento, incluindo ametrina e outros pesticidas.

Petrie *et al* (1993) estudaram a remoção de pesticidas carbamatos e oxiclorofenoxiácidos em leitos filtrantes de areia, de carvão ativado, argila e de turfa. Os autores concluíram que dos quatro leitos filtrantes estudados o carvão ativado foi o mais eficiente na remoção de pesticidas.

Coelho (2003) estudou a capacidade de filtro lento com camada de areia e filtro lento com camada intermediária de carvão ativado granular na remoção de matéria orgânica natural medida por absorbância e atrazina. O filtro lento com camada intermediária de carvão ativado granular apresentou melhor desempenho na remoção de matéria orgânica natural, avaliada pela medida de absorbância e atrazina.

Vazzoler (2005) estudou a adsorção da atrazina em diferentes águas utilizando o carvão ativado. O autor constatou a possibilidade de aplicar o carvão ativado estudado em leitos de adsorção em uma ETA para remoção da atrazina, sugerindo aplicá-lo como meio adsorvedor durante a etapa de filtração ou se possível pós-filtração, pois nestas etapas são encontrados menores teores de matéria orgânica natural de água. Essa aplicação aumenta a relação custo benefício do emprego do carvão ativado na remoção da atrazina.

Coelho *et al* (2005) estudaram a capacidade de adsorção de carvão ativado granular e zeolita para a remoção do pesticida atrazina em águas sintéticas. Os resultados mostraram que o carvão ativado granular pode ser plenamente aplicado na remoção de atrazina em águas de abastecimento. Já a zeolita necessita de mais estudos na parte de dessorção superficial para verificar sua aplicação prática, uma vez que os ensaios não foram plenamente satisfatórios como no carvão ativado.

Silva (2005) estudou a remoção de microcistina de águas para abastecimento em sistema que associa unidades de adsorção por carvão ativado pulverizado e flotação por ar dissolvido em escala de laboratório. Os resultados mostraram que apenas a flotação seguida de filtração não foi capaz de remover a microcistina a níveis inferiores a  $1\mu\text{g/L}$  e que somente a aplicação de CAP não foi eficiente para tal nível de remoção. O melhor ponto de aplicação do CAP foi 1 hora e meia antes da mistura rápida tendo uma remoção satisfatória de microcistina e não prejudicou a pré-clarificação da água nas condições deste estudo.

Franco *et al* (2005) avaliaram a capacidade de adsorção em fase líquida de carvões ativados obtidos de resíduos agrícolas/ industriais como meio de predição de sua porosidade. Os resultados obtidos indicaram que os carvões ativados apresentaram características micro e mesoporosas destacando-se os carvões provenientes da madeira e do bagaço de cana-de-açúcar. Esses carvões podem ser utilizados no tratamento de água conforme a ABNT EB –

2133 de 1991. Os parâmetros do modelo de Freundlich revelaram que havia uma forte afinidade entre os carvões ativados e os adsorvatos estudados, que foi comprovado pelos baixos valores de  $1/n$  (próximos a zero). O aumento do valor da constante de Freundlich ( $K_f$ ) está relacionado à afinidade do iodo com o aumento da microporosidade do carvão e do azul de metileno com a mesoporosidade.

Coutinho *et al* (2005) prepararam e caracterizaram carvões ativados produzidos a partir da borracha de pneus usados. Os resultados permitiram concluir que obteve-se carvão ativado com características próximas as dos carvões ativados comerciais com área superficial específica próximas de  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . A variável mais significativa para o processo de ativação por  $\text{CO}_2$  e por vapor d'água foi a temperatura que apresentou um efeito negativo quanto ao rendimento de carvão ativado e positivo para a área superficial específica pois o aumento da temperatura, leva a um aumento da área superficial específica do carvão ativado obtido.

Kuroda *et al* (2005) estudaram a caracterização e a escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas para aplicação em sistemas de tratamento de água para o consumo humano. Os resultados obtidos no experimento constataram a baixa capacidade adsorptiva dos carvões selecionados para remoção da microcistina. A determinação do número de iodo e do índice de azul de metileno como estimativa dos volumes de micro e mesoporos mostrou ser uma ferramenta eficiente e de simples execução para controle da qualidade dos carvões ativados destinados ao uso em sistemas de tratamento de água para consumo humano.

Marchetto *et al* (2005) estudaram a interferência do processo de coagulação na remoção de compostos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento mediante aplicação de carvão ativado pulverizado em Estação de Tratamento de Água (ETA). Com os resultados experimentais obtidos, pôde-se concluir que o carvão ativado de origem vegetal forneceu melhores resultados quando comparado com o carvão ativado de origem mineral.

Jaguaribe *et al* (2005) avaliaram a performance dos carvões ativados do bagaço da cana-de-açúcar, babaçu, casca do coco para a remoção de residual de cloro. Os resultados mostraram que apenas o carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar foi capaz de remover 100% do residual de cloro.

Albuquerque Junior (2006) avaliou a produção e caracterização dos carvões ativados provenientes de casca de macadâmia, casca de coco, bagaço de cana-de-açúcar e resíduo de madeira de pinus para a remoção de microcistinas. Os carvões ativados obtidos da madeira de

pínus e bagaço de cana-de-açúcar apresentaram melhores estruturas porosas. Estes carvões conseguiram remover a microcistina acima de 98% em 10 minutos de contato.

Veras *et al* (2007) avaliaram a remoção do perturbador endócrino  $17\beta$  – Estradiol por diferentes tipos de carvão ativado pulverizado produzidos no Brasil em escala de bancada. Foi verificado que o modelo de Freundlich melhor representou a adsorção do  $17\beta$  – Estradiol nos carvões de origem vegetal. O carvão animal (osso) tem um comportamento diferenciado, pois ao mesmo tempo em que apresentou maior porcentual de remoção do hormônio, não se ajustou aos modelos de Freundlich e Langmuir.

Brandão *et al* (2007) estudaram a remoção de saxitoxinas por 5 tipos de carvão ativado pulverizado produzidos no Brasil, sendo 3 de origem vegetal, 1 de origem animal e 1 mineral. Dentre os parâmetros de caracterização determinados neste trabalho (número de iodo, índice de azul de metileno, área superficial BET e distribuição de tamanho de poros), nenhum parece ser bom indicador da capacidade dos carvões ativados pulverizados estudados em remover saxitoxinas.

### 3.3 Produção do Carvão Ativado

Segundo Pecci Filho (2000), os carvões ativados granulados (CAG) são produzidos a partir de matérias-primas rígidas, de modo a adquirirem dureza necessária para evitar perdas excessivas devido à fricção e manuseio. Desta forma, qualquer matéria-prima carbonácea poderia ser utilizada para a fabricação de carvão ativado, todavia, nem todas são economicamente viáveis. As mais utilizadas no Brasil, são de origem vegetal, como madeiras de pínus, acácia e as cascas de coco.

Os carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise e a ativação.

O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pelo material precursor.

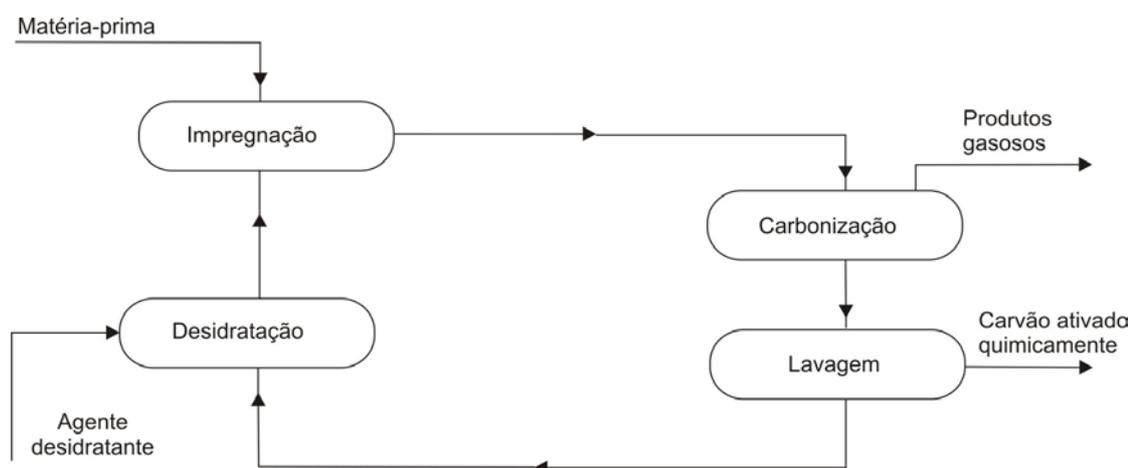
A carbonização é um tratamento térmico (pirólise) do material em atmosfera inerte e a temperatura superior a 473 K. Nesta etapa são removidos os materiais voláteis e os gases leves ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , e  $\text{C H}_4$ ), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa

primária, na qual vai favorecer a ativação posterior. O que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são: taxa de aquecimento, a temperatura final do aquecimento, o fluxo de gás de arraste e natureza da matéria - prima.

A finalidade principal da etapa de carbonização é a geração nos grãos da porosidade requerida e ordenação da estrutura compacta do material carbonáceo. Ambos os fatores influem na atividade do material carbonizado e sua reação com os agentes gasosos de ativação (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

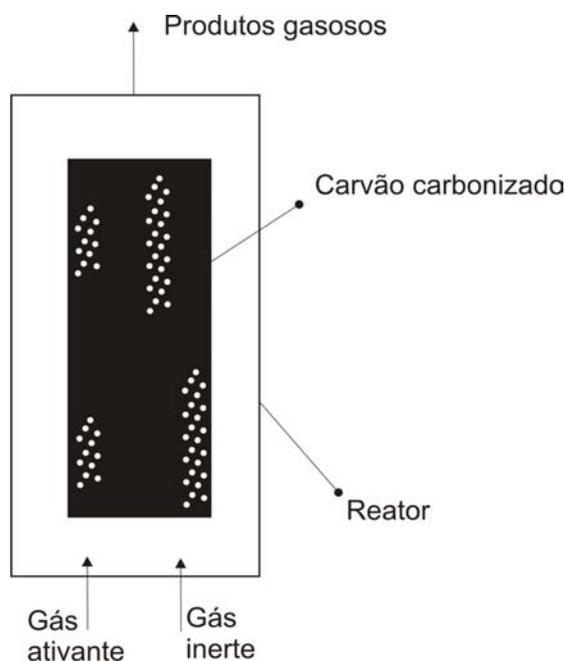
A ativação consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. Esta etapa é de fundamental importância porque será promovido o aumento da porosidade do carvão. São utilizados três tipos de processo de ativação: ativação química, ativação física, ou assistida a plasma.

A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico; hidróxido de potássio e cloreto de zinco, sobre a matéria-prima ainda não carbonizada para posterior carbonização a temperaturas superiores a 673 K. Em seguida o agente químico é removido por extração expondo a estrutura porosa do carvão ativado. A Figura 4 mostra o esquema de ativação química.



**Figura 4** Esquema da ativação química de carvão  
Fonte: DI BERNARDO e DANTAS (2005) V. 2, p. 1512

A ativação física, apresentada na Figura 5, consiste na reação do carvão com gases oxidantes (vapor, gás carbônico ou oxigênio) na faixa de temperatura de 1073 K a 1273 K.



**Figura 5** Esquema da ativação física de carvão

Fonte: DI BERNARDO e DANTAS (2005) V. 2, p. 1511

As principais reações endotérmicas que ocorrem na ativação física são:



O grau de carbonização e ativação é caracterizado pelo Grau de Conversão expresso em porcentagem em massa-, como mostra a Equação 4.

$$CG = \frac{m_0 - m}{m} \cdot 100 \quad (4)$$

Sendo:

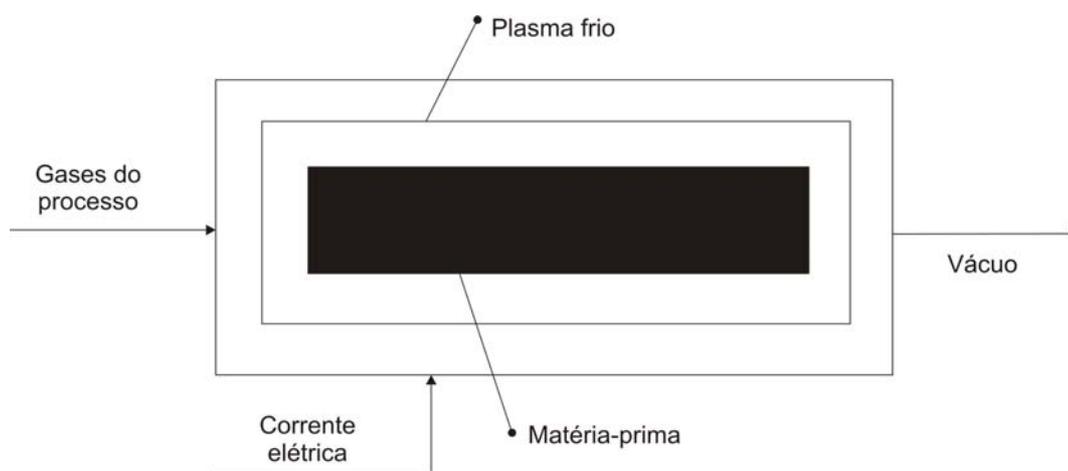
GC: grau de Conversão;

$m_0$ : massa inicial;

$m$ : massa final

Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes. A energia para o processo de ativação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta dependendo do tipo de forno empregado (SOARES, 2001).

Na ativação assistida à plasma a matéria-prima é tratada com plasma frio de caráter oxidante antes da carbonização conforme a Figura 6.



**Figura 6** Esquema da ativação com plasma a frio de carvão

Fonte: DI BERNARDO e DANTAS (2005) V. 2, p. 1512

### 3.4 Características do Carvão Ativado

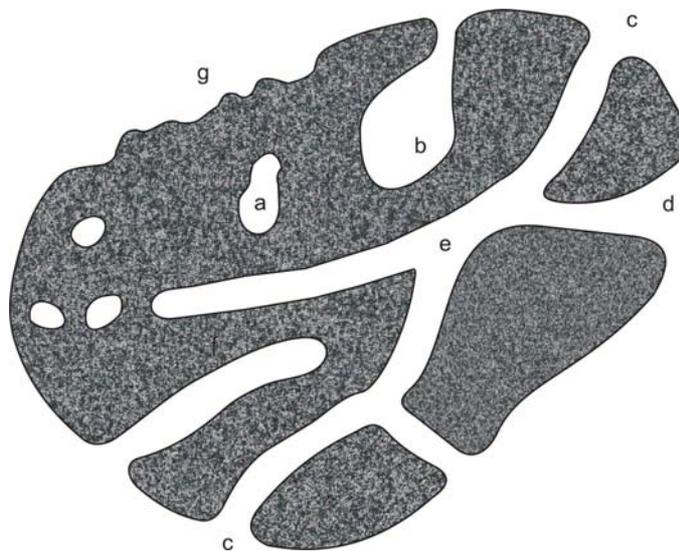
As características do carvão ativado podem ser de origem física ou química. Dentro das características físicas podem-se destacar: a densidade, a área superficial específica, a distribuição de tamanho de poro, a dureza e a granulométrica. Para as características químicas, destaca-se a química superficial que, dependendo do método de fabricação

utilizado, mostra significativa presença de grupamentos químicos contendo heteroátomos ligados na superfície do carvão ativado.

A distribuição de tamanho de poro dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material, nestes poros é que estão baseadas as propriedades físicas de adsorção, pois sendo este adsorvente um sólido com algumas características amorfas ocorre uma distribuição entre microporos, mesoporos e macroporos.

A IUPAC classifica os poros pelos seguintes parâmetros:

- Forma: Utiliza-se a expressão poro aberto e poro fechado para designar cavidades em materiais sólidos, sendo o poro aberto aquele que se comunica com a superfície externa e o fechado corresponde a uma cavidade isolada. Os poros abertos também são classificados quanto a seu formato que pode ser cilíndrico, garrafa ou funil, conforme e representado na Figura 7;
- Dimensão dos poros: Baseado nas propriedades de adsorção a IUPAC propõe a seguinte classificação dos poros conforme a Tabela 4.



**Figura 7** Grão de carvão ativado contendo diferentes tipos de poros.

Fonte: DI BERNARDO e DANTAS (2005) V. 2, p. 1516

Sendo que:

Poros abertos: b, c, d e f

Poros fechado: a

Formatos: Cilíndrico c ou f, garrafa: b e funil: d.

**Tabela 4** Classificação IUPAC da distribuição de porosidade

POROS	DIMENSÃO (Å)	CARACTERÍSTICAS
Microporos	Menor 20	Contribuem para a maior parte da área superficial, que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas. São importantes para a adsorção de moléculas maiores e moderadas e, também proporcionando a maior parte da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Mesoporos	Entre 20-500	São considerados sem importância para a adsorção, possuindo a função de servir como via de transporte para as moléculas atingirem os outros tipos de poros.
Macroporos	Maior 500	

Fonte: Teixeira; Coutinho e Gomes (2001)

Ainda segundo a IUPAC os microporos são subdivididos em:

- Microporos secundários: diâmetro entre 0,8 e 2 nm;
- Microporos primários: diâmetro menor que 0,8 nm.

### 3.5 Adsorção

Adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes, gás, vapor ou líquido (adsorvatos) para a superfície de um sólido adsorvente e assim a separação é realizada (GEANKOPOLIS, p.697, 1993). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN,1994).

Muitos adsorventes são materiais extremamente porosos e a adsorção toma espaço primeiramente nas paredes dos poros ou em sítios no interior da partícula. A separação ocorre devido às diferenças no peso molecular, forma ou polaridade.

A adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo com a diminuição da energia livre superficial, diminuição da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo de elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas

sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelo fenômeno de adsorção (CIOLA, 1981).

A adsorção na fase líquida é usada para remover compostos orgânicos de águas residuárias, impurezas coloridas de soluções de açúcar e óleos vegetais. A adsorção também pode ser usada para recuperar produtos que não são separados facilmente por destilação ou cristalização (MCCABE *et al*, p.811, 1993).

### 3.5.1 Mecanismos de Adsorção

Dependendo da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981).

A força eletrostática é o princípio físico básico para descrever as interações entre moléculas de adsorvente e adsorvato. Além da atração e repulsão eletrostática baseada na Lei de Coulomb, há outras interações físicas entre moléculas baseadas na força eletrostática, incluindo interações dipolo-dipolo, interações de dispersão e pontes de hidrogênio. Diz-se que uma molécula possui um momento dipolo quando há uma separação das cargas positivas e negativas dentro dela. Quando dois dipolos estão pertos um do outro, tendem a orientar suas cargas para diminuir sua energia livre combinada: as cargas negativas de um tendem a aproximar-se das cargas positivas do outro. Quando as forças eletrostáticas entre as cargas das duas moléculas são somadas, a interação dipolo-dipolo resultante é de atração entre as duas. Moléculas polares tendem a atrair-se umas às outras. As pontes de hidrogênio constituem caso especial da interação dipolo-dipolo no qual o átomo de hidrogênio em uma molécula tem uma carga positiva parcial e atrai um átomo ou outra molécula que tenha uma carga negativa parcial.

Quando duas moléculas neutras que não possuem dipolos permanentes aproximam-se, uma polarização fraca é induzida em cada uma resultando em uma interação fraca entre as moléculas conhecida como força de *Van der Waals*.

A **adsorção física** envolve fenômeno de condensação ou atração por forças de *Van der Waals*. Ela ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido.

As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido do soluto adsorvido e a fase fluida restante (RUTHVEN, 1997).

No interior do sólido, moléculas são completamente circundadas por moléculas similares e sujeitas às forças de equilíbrio. Devido a essas forças residuais serem suficientemente fortes, elas podem aprisionar moléculas de soluto com o qual o sólido está em contato. Este fenômeno é chamado de adsorção física (RAMALHO, 1993).

Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita e a natureza química do adsorvato é, portanto inalterada.

A **adsorção química** envolve uma interação entre o adsorvente e o adsorvato por meio de uma ligação química. O adsorvato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. (CIOLA,1981; RUTHVEN, 1997). Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorvato do adsorvente (FOUST *et al*,1982).

Na prática, a adsorção física é mais aplicada em processos de separação, como a remoção de contaminantes de origem sintética ou natural em águas, sendo um exemplo de sua aplicação à remoção de agroquímicos em águas de abastecimento, enquanto que a adsorção química é empregada principalmente em processos catalíticos, tendo como exemplo de sua aplicação a fotocatalise heterogênea.

Na Tabela 5 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção física e química.

**Tabela 5** Principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de <i>Van der Waals</i>	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes ou iônicas
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção = 2 a 6 kcal/mol	Calor de adsorção = 10 a 200 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: Teixeira; Coutinho e Gomes (2001)

Em geral, no tratamento de água de abastecimento, há o interesse na adsorção de um adsorvato orgânico, de um solvente polar (água) em um adsorvato apolar (carvão ativado). A atração entre adsorvato e solvente polar é mais fraca para adsorvatos pouco polares. Um adsorvato apolar é menos estabilizado por dipolo-dipolo ou pontes de hidrogênio à água e adsorve mais fortemente no carbono. Como exemplo, a adsorção de ácidos orgânicos da solução aquosa no carvão é mais forte à medida que o comprimento da molécula aumenta, uma vez que a cadeia de carbono mais longa é mais apolar (SNOEYINK,1990).

A adsorção de ácidos e bases em adsorventes apolares como o carvão ativado, pode depender fortemente do pH. Enquanto ambas formas, neutra e ionizadas destes compostos, podem adsorver no carvão, as formas ionizadas tendem a ser estabilizadas por interação com a água (polar). Isto significa que a adsorção de formas neutras é geralmente mais forte, e o pH do meio, em que ocorre a remoção máxima depende da constante de dissociação particular do ácido ou base (SNOEYINK,1990).

A adsorção de muitos compostos é reversível, o que significa que eles podem sofrer dessorção. A dessorção pode ser causada pelo efeito da competição ou por uma queda na concentração afluente.

A adsorção é influenciada em sua eficiência pelo pH, presença de outros adsorvatos, concentração do soluto, tipo de adsorvente, temperatura e tempo de contato.

Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. Todavia o valor ótimo de pH deve ser determinado em cada caso.

A temperatura é outro fator que afeta a adsorção. Altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido. Já baixas temperaturas são favoráveis à adsorção embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outros fatores.(FOUST *et al*,1982)

### 3.5.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados são: pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorvato e a natureza limitante de velocidade de adsorção (ZOGORSKY *et al*, 1976).

A adsorção em sistemas aquosos não é uma tecnologia simples. É regida por processos de cinética e equilíbrio que ocorrem nas seguintes etapas:

- Transporte convectivo das moléculas do adsorvato da fase líquida para a camada limite que circunda o adsorvente;
- Transporte por processo de difusão molecular do adsorvato da camada limite até a superfície externa do adsorvente;
- Quando o adsorvato ultrapassa a camada limite que circunda o adsorvente, o seu transporte ocorre em seu interior. Este transporte ocorre através da difusão molecular ao longo dos vazios internos da partícula de carvão ativado, ou através da difusão na superfície interna do adsorvente;
- Após o encontro de um sítio de adsorção vazio, o processo cinético de adsorção propriamente dito é realizado, ou seja, é efetuada a ligação entre o adsorvente e o adsorvato. O processo de adsorção física é muito rápido e algumas das etapas citadas anteriormente será a etapa limitante do processo. Porém, se o mecanismo de adsorção for químico, esta pode ser lenta o suficiente para ser a etapa limitante do processo.

De acordo com Ortiz *et al* (2003), o estudo da cinética de adsorção pode ser interpretado como uma reação química de 1ª ordem. A constante de velocidade de adsorção é de suma importância para a avaliação da resistência à transferência de massa nas etapas anteriores.

### 3.5.3 Isotermas de Adsorção

Uma das mais importantes características de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele pode acumular. Uma isoterma de adsorção indica a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente ( $Q_e$ ) e a concentração do adsorvato no equilíbrio na solução ( $C_e$ ) para temperatura constante.

Conforme Crittendem (1987), a isoterma é o melhor método para se avaliar a adsorção em carvão ativado, por reduzir o tempo necessário para se encontrar o equilíbrio e a possibilidade de biodegradação da molécula do adsorvato durante o ensaio de adsorção.

Segundo Oxenford et al (1989, p.61),

*As isotermas de adsorção têm uso extensivo para descrever o comportamento da adsorção e a capacidade de adsorção do carvão ativado em vários processos de remoção de compostos orgânicos em água. As isotermas são comumente usadas para selecionar o melhor carvão ativado em relação aos outros, estimarem a vida útil do carvão ativado e testar a capacidade de adsorção do carvão ativado {...}.*

Em suma, as isotermas de adsorção indicam:

- Como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- Informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

Existem na literatura diversos modelos matemáticos para descrever as isotermas de adsorção. As duas equações mais comuns são a isoterma de Langmuir e a de Freundlich.

### 3.5.4 Isoterma de Langmuir

Para Ciola (1981), a isoterma de Langmuir é válida para a adsorção em monocamada na superfície contendo um número finito de sítios. Este modelo segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados. Cada sítio pode acomodar somente uma monocamada e a molécula adsorvida tem a mesma energia em todos os sítios da superfície.

A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 5.

$$Q_e = \frac{b \cdot K_l \cdot C_e}{1 + K_l \cdot C_e} \quad (5)$$

Na qual  $Q_e$  é a quantidade de substância adsorvida em mg/g,  $b$  é uma constante que representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvente para um determinado tipo de adsorvato e  $K_l$  é a constante de equilíbrio de Langmuir.

Porém, a determinação dos parâmetros de adsorção é feita a partir da regressão linear fornecida pela Equação 6.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{b \cdot K_l \cdot C_e} + \frac{1}{b} \quad (6)$$

Segundo Mezzari (2002), a isoterma de Langmuir falha em vários aspectos devido entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície do carvão ativado. Mas, apesar de suas limitações, a equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas.

### 3.5.5 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é muito usada para descrever os processos de adsorção devido a sua enorme correlação com os dados experimentais (SNOEYINK, 1980).

A equação da isoterma é descrita conforme a Equação 7.

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

Ou por sua forma de regressão linear como mostra a Equação 8.

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

Sendo:

$Q_e$  : quantidade de adsorvato adsorvida (mg/g);

$C_e$  : concentração de equilíbrio (mg/L);

$K_f$  : capacidade de adsorção do adsorvente para o adsorvato  $((\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n})$ ;

$1/n$  : afinidade entre adsorvato e adsorvente.

O parâmetro  $K_f$  indica a capacidade de adsorção do adsorvente para o adsorvato. Portanto, quanto maior o  $K_f$  maior será sua capacidade de adsorção. A constante  $1/n$  verifica o quanto é espontânea e forte a adsorção, ou seja, a existência de afinidade entre adsorvato e adsorvente.

Segundo Crittenden *et al* (1998), quanto menor o valor da constante  $1/n$ , maior será a força de adsorção. Seus valores adimensionais devem se situar entre 0 e 1, para que a adsorção seja considerada favorável.

Conforme Di Bernardo e Dantas (2005, v.2, p.1520),

*O parâmetro K está relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, enquanto n depende das características da adsorção. Para valores fixos de  $C_e$  e de  $1/n$ ,  $q_e$  será tanto maior quanto maior for K e, para valores fixos de K e de  $C_e$ , a ligação da adsorção será mais forte quanto menor for o valor de  $1/n$ . Para valores de  $1/n$  muito pequenos, a capacidade de adsorção independe de  $C_e$  e a isoterma de adsorção (relação entre  $q_e$  e  $C_e$ ) se aproxima da horizontal, com  $q_e$  aproximadamente constante, de forma que a isoterma é denominada irreversível. Se o valor de  $1/n$  for muito elevado, a ligação na adsorção será fraca, com  $q_e$  variando significativamente para pequenas variações de  $C_e$ , de modo que a equação de Freundlich não pode ser mais utilizada.*

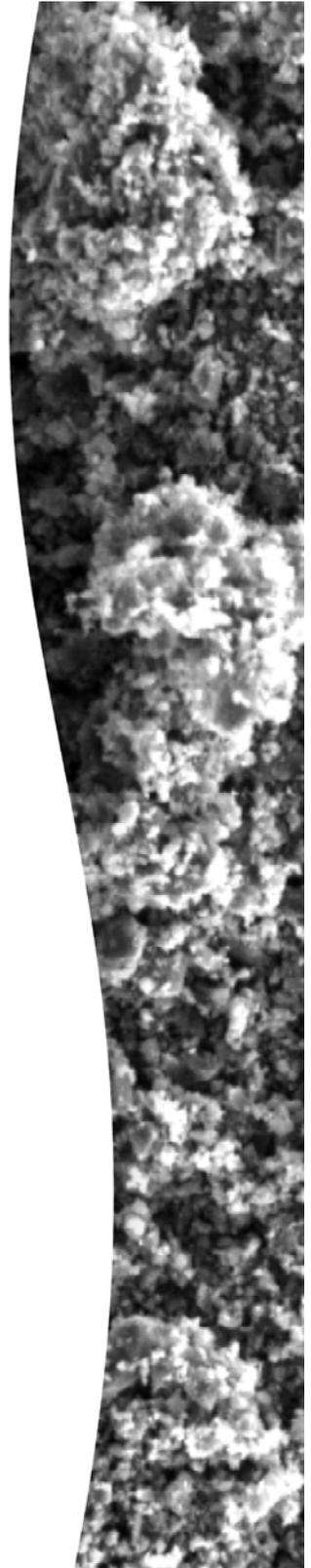
Para exemplificar, pode-se citar dois diferentes adsorvatos, o Dicloro Difenil Tricloetano (DDT) que tem  $K_f$  igual a 322  $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$  e  $1/n$  igual a 0,50 e o bromofórmio que tem  $K_f$  igual a 20  $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$  e  $1/n$  igual a 0,52, para Di Bernardo e Dantas (2005), valores diferentes de  $K_f$  e  $1/n$  aproximadamente iguais, o DDT apresenta capacidade de adsorção maior que o segundo, pois tem maior valor de  $K_f$ , ou seja, será mais facilmente removido que o bromoformio.

### 3.6 A Avaliação do Carvão Ativado

Segundo American Society for Testing and Materials Annual Books (ASTM STANDARDS, 1989) os parâmetros mais comuns para a avaliação dos carvões ativados são:

- a. Teor de Cinzas – são impurezas minerais acrescentadas à massa do carvão e sua procedência deve-se a combinação entre matérias orgânicos e inorgânicos. Portanto, o teor de cinzas é dependente do tipo de matéria-prima e do processo de fabricação;
- b. Teor de Umidade - é resultante da combinação entre a umidade superficial e a inerente ao produto. A incorporação de água ocorre durante as etapas de fabricação, transporte e armazenamento. É o resultado da redução de peso quando a substância é aquecida, sob condições específicas;
- c. pH - o pH depende da matéria-prima e processo de fabricação. É obtido pela análise do extrato aquoso;
- d. Número de Dureza - é um termo referente à resistência mecânica à decomposição das partículas medidas por testes específicos. É uma forma de avaliar a resistência do carvão quando submetido ao desgaste de bolas de aço por atrito, sob agitação em um aparelho vibratório denominado ro-tap. Permite comparar lotes de carvão ativados entre si;
- e. Massa Específica Aparente - é a relação de massa por unidade de volume do carvão ativado, incluindo o volume de poros e espaços interpartículas segundo a norma da ABNT – MB 3413;
- f. Número de Iodo - é definido como a quantidade de miligramas de iodo de uma solução aquosa, adsorvidas por um grama de carvão ativado, sob condições específicas segundo a norma – ABNT – MB 3410;
- g. Azul de Metileno - é definido como a quantidade de azul de metileno adsorvido quando a concentração residual é de 0,24mg/L, conforme a norma JIS K 1474-1991;
- h. Área Superficial - é a área total da superfície porosa do carvão ativado, calculada pela equação de BET(Brunauer, Emmett, Teller), pelos dados de adsorção e dessorção de nitrogênio, sob condições específicas. É expressa em  $m^2/g$  de carvão ativado;

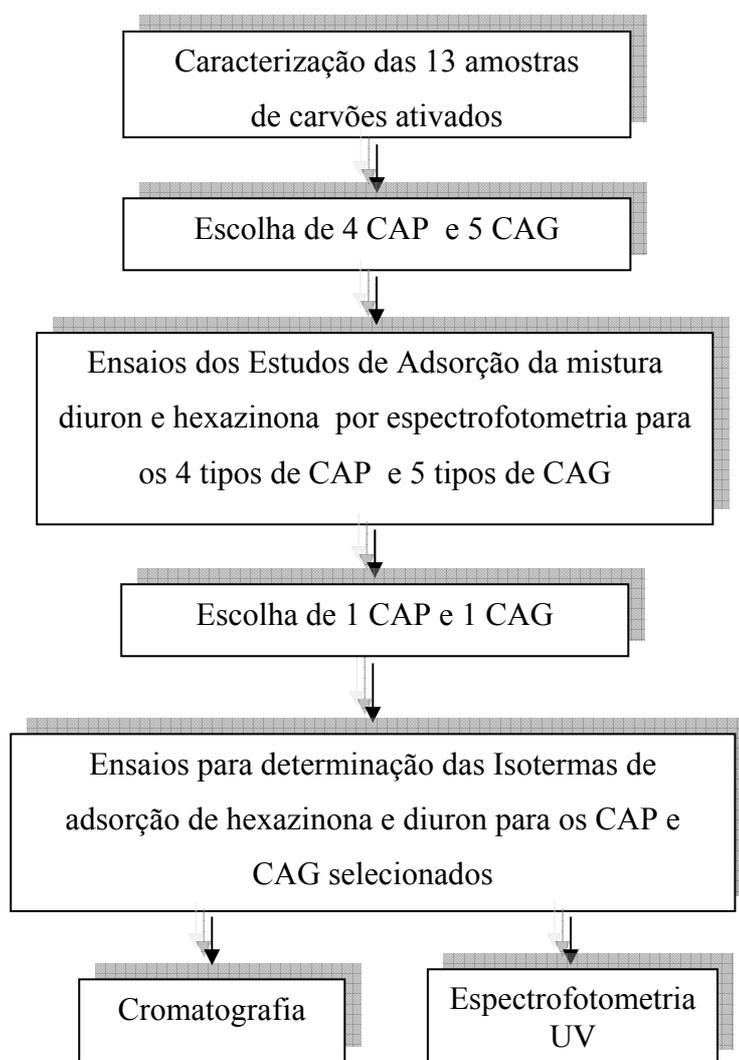
- i. Volume de Poros - é o volume de poros na unidade de peso do adsorvente. Pode ser obtido através da porosimetria de mercúrio nos poros sob alta pressão. É expresso em  $\text{cm}^3/\text{g}$  por unidade de massa adsorvente;
- j. Capacidade de Adsorção - é a quantidade de um determinado componente adsorvido de um fluido. Pode ser medida através de testes com o fluido a purificar, obtendo-se curvas de adsorção para aquelas condições específicas.



## ***4 METODOLOGIA***

#### 4 METODOLOGIA

Na Figura 8 é apresentado o fluxograma das etapas realizadas para o desenvolvimento do trabalho para se determinar a capacidade de adsorção dos herbicidas diuron e hexazinona em carvões ativados.



**Figura 8** Fluxograma do estudo da capacidade adsorptiva dos herbicidas diuron e hexazinona em carvões ativados

Foram estudados 13 tipos de carvão ativado, sendo 5 amostras de carvão ativado granular (CAG) e 8 amostras de carvão ativado pulverizado (CAP) destinados ao uso em sistemas de tratamento de águas. A Tabela 6 mostra os tipos de carvões estudados, os seus fabricantes, a matéria-prima e as especificações recebidas de cada um.

**Tabela 6** Tipo de carvão, fabricante e suas especificações.

<b>Amostra</b>	<b>Tipo de Carvão</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Matéria Prima</b>	<b>Especificações</b>
01	Carvão Ativado Granular	Bahia carbon	Coco	CA 350 20x50 #
02	Carvão Ativado Pulverizado	Bahia carbon	Coco	CA 125 FM
03	Carvão Ativado Pulverizado	Bahia carbon	Coco	125P
04	Carvão Ativado Pulverizado	Bahia carbon	Coco	CAP 125 R
05	Carvão Ativado Pulverizado	Bahia carbon	Coco	125C
06	Carvão Ativado Granular	Bonechar	Osso	20X50 #
07	Carvão Ativado Pulverizado	Bonechar	Osso	
08	Carvão Ativado Granular	Cabomafra	Pinho	20X50 #
09	Carvão Ativado Pulverizado	Cabomafra	Pinho	106-90
10	Carvão Ativado Pulverizado	Tobasa	Babaçu	
11	Carvão Ativado Granular	Tobasa	Babaçu	20X50
12	Carvão Ativado Granular	Alphacarbo	Madeira	W810
13	Carvão Ativado Pulverizado	Alphacarbo	Madeira	W610

As amostras de carvão foram caracterizadas segundo a densidade real, teor de umidade, pH, número de iodo, índice de azul de metileno e teor de cinzas.

Para a caracterização dos carvões, utilizaram-se os mesmos com granulometria inferior a 325 mesh. Para isso, os carvões passaram por um processo de moagem utilizando um moinho de bola, relação 4 para 1 ou seja, para 1kg de carvão utilizou 4 kg de bolas de moagem de alta alumina. A moagem foi efetuada a seco, e o tempo utilizado foi 24 horas por amostra.

#### 4.1 Densidade Real

As amostras foram secas em estufa a 100°C, uma massa foi pesada em balança de precisão, e feita a determinação da densidade real utilizando um picnômetro a hélio da marca Micromeritics USA. A moagem e a determinação da densidade real foram efetuadas no laboratório de cerâmica do Departamento de Ciências dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

## 4.2 Umidade e pH

Para determinação da umidade em base úmida, foi utilizado um analisador de umidade Sartorius Udh (Figura 9a e b). Foi adicionada uma quantidade de carvão suficiente para cobrir uniformemente o prato receptor de amostra. A amostra foi então mantida a 110 °C até estabilização do resultado.



**Figura 9a** Analisador de Umidade Sartorius



**Figura 9b** Analisador de Umidade Sartorius

Para as medidas de pH, foi utilizado um peagâmetro digital marca Analion com eletrodo de vidro combinado. Determinou-se o pH inicial de água milliQ, adicionou-se 2 g do carvão em 100 mL de água milliQ e manteve-se a suspensão sob agitação a 100 rpm por 48 horas em um shaker Tecnal modelo TE420 (Figura 10). Em seguida, a mistura foi filtrada em um filtro de papel com porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$  e determinou-se o pH no filtrado. As análises foram realizadas em triplicata.



**Figura 10** Shaker Tecnal TE 420

### 4.3 Número de Iodo

O número de iodo foi determinado conforme a norma MB – 3410 da ABNT.

Em um frasco de Erlenmeyer com boca esmerilhada de 250 mL, previamente seco a aproximadamente 130 °C por 30 min, foi colocada uma massa de 1,0 g de carvão pesado com precisão de 0,1 mg. Foram adicionados 10 mL de ácido clorídrico 20% e o sistema foi agitado. A suspensão formada foi aquecida numa chapa de aquecimento a aproximadamente 150 °C e deixada por 30 s em ebulição. Posteriormente, foi retirada e resfriada a temperatura ambiente. Em seguida, com uma pipeta volumétrica, adicionou-se 100 mL de solução de iodo 0,1 N. A solução obtida foi agitada vigorosamente durante 30 s. Imediatamente após agitação, a amostra foi filtrada por gravidade, em funil de vidro, com papel de filtro qualitativo (18,5 cm) para um béquer de 100 mL desprezando-se os primeiros 20 mL. 50 mL do filtrado, com auxílio de uma pipeta foi transferido para um béquer de 250 mL e titulou-se com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até uma coloração levemente amarelada. Então, foi adicionado cerca de 2 mL de solução indicadora de amido 0,5 % em massa e continuou a titulação até o desaparecimento da coloração azul. O volume total da solução de tiosulfato de sódio 0,1N gasto foi anotado em mL(Va).

O número de iodo sem a correção da normalidade do filtrado foi calculado pela Equação 9:

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,2 \cdot B \cdot V_a)}{P} \quad (9)$$

Sendo que:

$\frac{X}{M}$ : número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual;

A: normalidade da solução de iodo 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e multiplicada por 12693;

B: normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e multiplicada por 126,93;

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

P: massa da amostra de carvão ativado pulverizado (g).

O cálculo da normalidade do filtrado residual é obtido pela Equação 10:

$$C = \frac{N_2 \cdot V_a}{50} \quad (10)$$

Sendo que:

C: normalidade do filtrado residual;

N<sub>2</sub>: normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução;

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

Encontrado o valor da normalidade do filtrado residual através da Equação 10, foi determinado o seu valor de correção para a obtenção do índice de iodo real. Este procedimento foi efetuado utilizando a tabela de correção da Norma N – 3410 em anexo A, juntamente com a Equação 11:

$$I = \frac{X}{M} \cdot D \quad (11)$$

Em que:

$\frac{X}{M}$ : índice de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado. (Valor encontrado através da Equação 9);

D: fator de correção da normalidade do filtrado residual encontrado na tabela da ABNT – 3410 (anexo A).

A determinação do número de iodo foi realizada em triplicata para as 13 amostras de carvão e seu resultado foi expresso pela média aritmética dos valores encontrados.

#### 4.4 Índice de Azul de Metileno

As determinações do índice de azul de metileno (AZM) foram realizadas segundo a norma JIS K 1474 da Japanese Industrial Standard. Inicialmente, secou-se 1,0 g de azul de metileno em estufa com temperatura regulada a 110 °C, durante um período de 4 horas. Resfriou-se em um dessecador com sílica gel à temperatura ambiente. Pesou-se a massa de azul de metileno e para a obtenção da porcentagem de umidade utilizou-se a Equação 12:

$$S' = S \cdot \left\langle \frac{1}{100 - W} \right\rangle \cdot 100 \quad (12)$$

Em que:

S': massa inicial;

S: massa após secagem;

W: % de umidade em base seca.

Foi preparada uma solução de trabalho com 1,2 g de azul de metileno dissolvida em um volume final de um litro com solução tampão fosfato.

#### 4.4.1 Determinação do Índice de Azul de Metileno

Para a construção da curva de calibração padrão para azul de metileno foi preparada uma solução estoque de concentração 24 mg/L com tampão de fosfato. Em seguida, foram feitas as diluições apresentadas na Tabela 7 usando como solvente a solução tampão Fosfato.

**Tabela 7** Diluição da Solução Estoque

Volume solução Estoque mL	Volume Final mL	Concentração de AZM mg/L
1	100	0,24
2	100	0,48
4	100	0,96
5	100	1,20
10	100	2,40

Leu-se a absorbância no comprimento de onda 665 nm utilizando um espectrofotômetro Hach modelo DR 2000.

Foram pesadas, com precisão de 0,1 mg, as seguintes massas de carvão ativado: 0,10 g, 0,12 g, 0,14 g, 0,16 g, 0,18 g, 0,20 g, 0,22g, 0,24 g, 0,26 g, 0,28 g e 0,30 g. Cada uma das massas foi transferida para um frasco com tampa e em cada uma foram adicionados 25 mL da solução de trabalho de azul de metileno (1200mg/L). As misturas foram agitadas em Shaker por 30 minutos a 160 rpm. Após a agitação, as mesmas foram filtradas em filtro de papel de 20 cm. Os filtrados foram transferidos para cubetas de vidro com 1 cm de caminho óptico e lidas as absorbâncias em 665nm. Utilizando a curva de calibração foram determinadas as concentrações finais de AZM em cada frasco.

Para o cálculo do azul de metileno adsorvido foi utilizada a Equação 13:

$$Q = \frac{\langle 1200 - C \rangle \cdot \frac{25}{1000}}{S} \quad (13)$$

Sendo que:

Q: azul de metileno adsorvido (mg/g);

C: concentração final de azul de metileno calculado pela curva (mg/L);

S: massa do carvão (g);

1200: concentração de azul de metileno inicial (mg/L);

25/1000: volume de azul de metileno (L).

Determinado o azul de metileno adsorvido foi construída a isoterma para o azul de metileno em um gráfico contendo a concentração de azul de metileno final em relação ao azul de metileno adsorvido.

O índice de azul de metileno considerado foi calculado na concentração remanescente de 0,24 mg/L através da Equação 14:

$$M = \frac{Q}{1,2} \quad (14)$$

Em que:

M: índice de azul de metileno (mL/g);

Q: azul de metileno adsorvido (mg/g) para 0,24 mg/L;

1,2: concentração de azul de metileno inicial (g/L).

#### 4.5 Teor de Cinzas

Para a determinação do teor de cinzas, pesou-se cerca de 1 g de carvão ativado isento de umidade em um cadinho de porcelana sem tampa, previamente seco e tarado em balança analítica com quatro casas decimais de precisão. O cadinho foi colocado com a amostra de carvão ativado na mufla previamente aquecida até que não apareçam mais pontos pretos e elevou-se a temperatura de 700 a 800°C removendo periodicamente e cuidadosamente o resíduo com um fio de platina de modo a verificar, pela cor uniforme o aspecto mais ou menos homogêneo, que todo o carvão foi queimado. Deixou-se o cadinho na mufla até que a amostra de carvão ativado queimasse completamente. Retirou-se a amostra da mufla, resfriando-a num dessecador. Determinou-se a massa do resíduo da queima através da pesagem na balança analítica e o teor de cinzas pela Equação 15:

$$Tc(\%) = \frac{MR}{MA} \cdot 100 \quad (15)$$

Em que:

MA: massa da amostra;

MR: massa do resíduo de carvão ativado após a queima.

Baseados nos resultados obtidos na caracterização inicial dos carvões foram escolhidos nove carvões para a continuidade dos estudos. Foram selecionados 4 carvões ativados pulverizados e 5 carvões ativados granulares.

#### **4.6 Análises dos Herbicidas**

Foi preparada uma solução aquosa de 25 mg/L do herbicida comercial que contém 13,2 % de hexazinona e 46,8% de diuron e traçando o espectro na região UV – 200 a 350 nm em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 1E, utilizando uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. Foi construída uma curva de calibração, no comprimento de onda do máximo de absorção, para a mistura de herbicida estudada. O método foi validado com relação à seletividade, precisão, limite de detecção, repetibilidade e exatidão.

O mesmo procedimento foi adotado para os herbicidas separadamente. Para estes ensaios foram utilizados os herbicidas hexazinona com pureza de 98,1% e diuron com pureza de 98,6% cedidos pela Dupont do Brasil SA.

##### **4.6.1 Seletividade**

Foi traçado o espectro na região de ultravioleta no comprimento de onda 200-300 nm de uma amostra da mistura de hexazinona e diuron com concentração de 15 mg/L por dez vezes.

O mesmo procedimento foi feito para cada um dos herbicidas, separadamente, com uma concentração de 10 mg/L.

##### **4.6.2 Precisão**

Utilizando a curva de calibração construída no comprimento de onda de 250 nm, foi determinada a concentração de uma solução contendo 16 mg/L da mistura de hexazinona e diuron por dez vezes.

Para cada herbicida o processo foi o mesmo com uma concentração de 9 mg/L de hexazinona e 5 mg/L de diuron no comprimento de onda de 247 nm.

### 4.6.3 Limite de Detecção

Utilizando a curva de calibração foram determinadas as concentrações experimentais de soluções padrões contendo 15 mL/L, 7,5 mL/L, 4 mL/L, 3,75 mL/L, 3 mL/L e 1,875 mL/L da mistura de hexazinona e diuron. As leituras foram feitas no comprimento de onda 250 nm.

Para o hexazinona e diuron, separadamente, foram preparadas para cada herbicida, a partir da solução padrão, amostras de 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L, 5 mg/L, 6 mg/L, 7mg/L, 8mg/L, 9mg/L e 10 mg/L. A leituras foram feitas no no comprimento de onda 247 nm para o herbicida hexazinona e 247 nm para o diuron. Verificou-se a menor quantidade em que cada amostra pode ser detectada utilizando a curva de calibração.

### 4.6.4 Repetibilidade

Foi escolhido um ponto da curva linear da mistura de hexazinona e diuron no comprimento de onda de 250 nm de concentração 15mg/L e esta concentração foi lida no espectrofotômetro Cary 1E 10 vezes sucessivas.

O mesmo procedimento foi feito com o hexazinona e diuron separadamente. A concentração do hexazinona foi de 6 mg/L e do diuron 3 mg/L.

### 4.6.5 Exatidão

Determinou-se a concentração de soluções de diuron e hexazinona de 1 a 10 mg/L pelo método espectrofotométrico. As soluções foram diluídas 10 vezes e foi realizada a extração.

A extração em fase sólida foi feita em um sistema à vácuo, com um cartucho para cada concentração, da marca Supelco C -18. A fase sólida foi ativada adicionando-se no cartucho 10 mL de metanol em incremento de 1 mL e em seguida foi adicionado 100 mL da amostra lentamente. O sistema foi mantido sob vácuo por mais 10 a 15 minutos até que o cartucho estivesse totalmente seco. O cartucho foi eluído em um “vial” com 25 mL de metanol em incrementos de 5 mL. E então levado para análise cromatográfica. Foi eluído 1 mL de metanol para controle.

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás com detetor de nitrogênio e fósforo (CG - DNP) da marca Variam CP 3800. A coluna usada foi da Factorfour Capillary Column, modelo Vf - 5 ms 30 m x 0,25 mm ID e 0,25µm de filme. As

condições de operação foram: corrente de pérola de 3300 A, temperatura do injetor de 250 °C e temperatura do detetor de 300 °C, rampa de aquecimento de 120 °C por 1 min, uma velocidade de 6°C/min até 180 °C e uma velocidade de 15°C/min até atingir 300 °C onde permanece por 2 min e meio totalizando um tempo de corrida de 21,30 min.

Foi construído um gráfico um gráfico na qual no eixo das abscissas foram colocados os valores obtidos pelo método espectrofotométrico e no eixo das ordenadas os valores obtidos pelo método cromatográfico.

#### 4.6.6 Adsorção da Mistura Hexazinona e Diuron por Espectrofotometria

Os ensaios de adsorção da mistura foram baseados nas normas ASTM – D 3922-89 e ASTM D 3860 –89a.

Para estes ensaios, em uma balança analítica, foram pesadas 10 massas diferentes de carvão de 0,0010g a 0,0100g e transferidas para um frasco de vidro onde foi adicionado 10 mL de solução tampão fosfato e 40 mL de água milliQ. As amostras então foram colocadas sob vácuo por 3 horas conforme a Figura 11.



**Figura 11** Amostras sob vácuo

Em seguida cada frasco recebeu a adição de 25 mg/L da mistura e colocadas na mesa agitadora tipo Shaker a 160 rpm por 2 horas. As amostras foram filtradas no papel Whatman 40 e depois em membrana de 0,45 µm. Foi determinado então a concentração final do herbicida no espectrofotômetro Cary –1 E.

Calculou-se a quantidade de componente adsorvido através da Equação 16:

$$X = C_0 \cdot V - C \cdot V \quad (16)$$

Em que:

X: quantidade de componentes adsorvidos (mg);

C<sub>0</sub>: concentração inicial antes do experimento (mg/L);

C: concentração final depois do experimento (mg/L);

V: volume da amostra (L).

Determinou-se a quantidade de componentes adsorvidos por unidade de massa de cada carvão estudado através da Equação 17:

$$\frac{X}{M} = \frac{C_0 \cdot V - C \cdot V}{M} \quad (17)$$

Em que:

M : massa do carvão (g);

X : quantidade de componente adsorvido (mg);

$\frac{X}{M}$  : componentes adsorvidos por unidade de massa de carvão (mg/g);

C<sub>0</sub>: concentração inicial antes do experimento (mg/L);

C: concentração final depois do experimento (mg/L);

V: volume da amostra (L).

Com a leitura da concentração final no espectrofotômetro e dos cálculos efetuados foi construído um gráfico do logaritmo na base dez da concentração final (C) em relação ao logaritmo na base dez dos componentes adsorvidos por unidade de massa de carvão (X/M) em mg/L. Através dos resultados encontrados foram selecionados 1 carvão ativado pulverizado e 1 carvão ativado granular para a continuidade dos estudos.

#### **4.6.7 Determinação da Isoterma de Adsorção de Hexazinona e de Diuron por Espectrofotometria**

Foi preparada uma solução de 25mg/L de hexazinona e traçado o espectro UV 200-350 nm no espectrofotômetro Cary-1 E. Foi construída uma curva de calibração para o hexazinona em 247 nm. O mesmo procedimento foi feito com o herbicida diuron.

Para estes ensaios foram utilizados os herbicidas hexazinona com pureza de 98,1% e diuron com pureza de 98,6% cedidos pela Dupont do Brasil SA.

As realizações destas análises foram baseadas nas normas ASTM – D 3922 – 89 e ASTM D 3860 – 89a e sua metodologia foi a mesma do item 4.6.1

Os carvões estudados nestes ensaios foram os escolhidos no item anterior e a análise foi feita em quadruplicata.

Com a leitura da concentração final no espectrofotômetro e os dados calculados conforme as equações 16 e 17, foi construído para cada herbicida e cada carvão estudado um gráfico em escala logarítmica na base dez da concentração final (C) em relação à quantidade de componentes adsorvidos por unidade de massa (X/M) e traçada a reta e através da equação da reta, calculado os coeficientes  $K_f$  e  $1/n$  da isoterma de Freundlich.

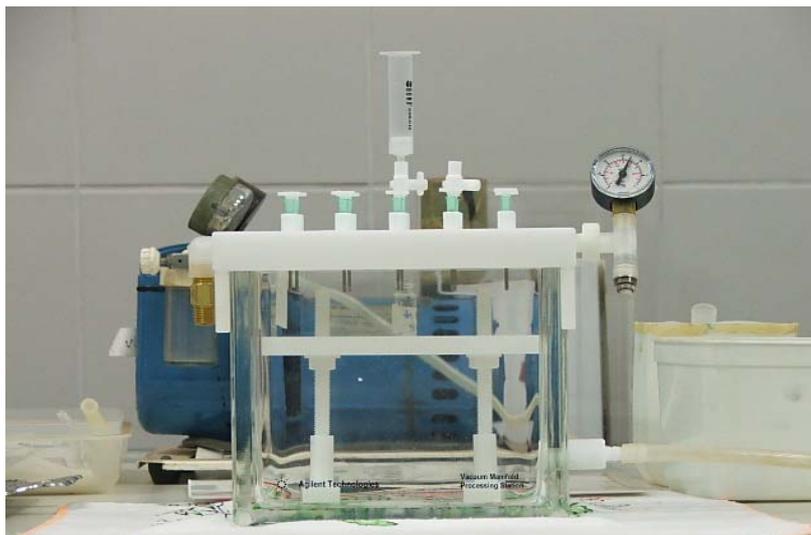
#### **4.6.8 Determinação da Isoterma de Adsorção de Hexazinona e de Diuron por Cromatografia**

No preparo das soluções para os ensaios de cromatografia considerou-se a composição do hexazinona e diuron contida no herbicida comercial, sendo: 13,2% de hexazinona e 46,8% de Diuron. Fez-se uma solução estoque de hexazinona e uma de Diurom de 25 mg/L cada.

Para estes ensaios, em uma balança analítica, foram pesadas 10 massas diferentes de carvão de 0,0010g a 0,0060g e transferidas para um frasco de vidro onde foi adicionado 10 mL de solução tampão fosfato e 40 mL de água milliQ. As amostras então foram colocadas sob vácuo por 3 horas.

Em seguida cada frasco recebeu a adição de 25 mg/L da solução estoque e colocadas na mesa agitadora tipo Shaker a 160 rpm por 2 horas. As amostras foram filtradas no papel Whatman 40 e depois em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ . Foram separados 100 mL de cada amostra em frascos de vidro para a devida extração.

A extração em fase sólida foi feita em um sistema a vácuo de extração, conforme Figura 12, onde foram colocados dois cartuchos C -18 de filtro da marca Supelco. A fase sólida foi ativada adicionando-se em cada cartucho 2mL de metanol em incremento de 1 mL e em seguida foi adicionado 100 mL da amostra coletada. Após o término da passagem da amostra pelo cartucho, o sistema permaneceu sob vácuo por mais 10 a 15 minutos até que os cartuchos estivessem totalmente secos.

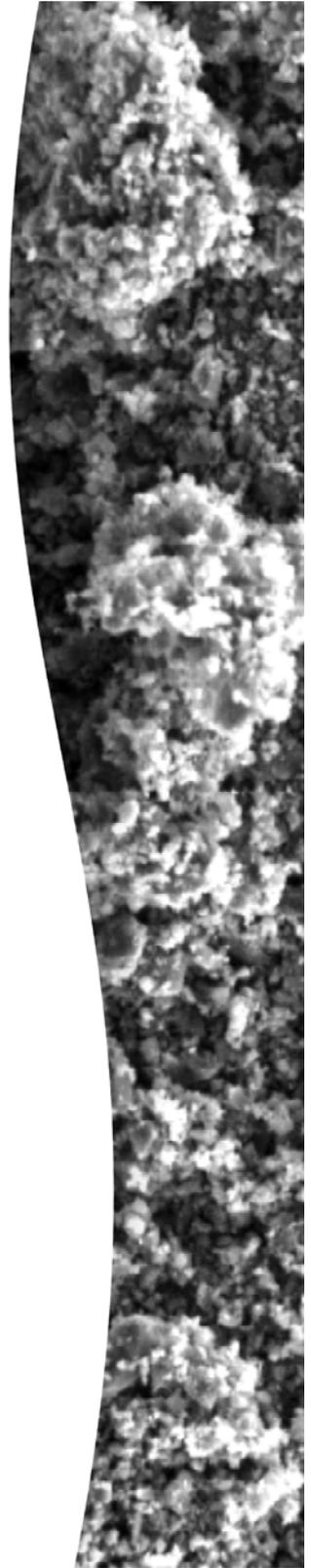


**Figura 12** Equipamento utilizado para extração em fase sólida

Na base de cada cartucho foi colocado um “vial”, fechou-se o recipiente ligou-se o vácuo e foi adicionado em cada cartucho 10 mL de metanol em incrementos de 1mL. O sistema foi desligado e os “vial” foram levados para análise cromatográfica.

As análises cromatográficas foram realizadas conforme o item 4.6.5 exatidão.

Os dados experimentais obtidos foram ajustados ao modelo de Freundlich.



## ***5 RESULTADOS E DISCUSSÃO***

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho teve início com a caracterização de 13 amostras de carvão de matérias-primas e fornecedores variados. Das 13 amostras foram selecionadas 9 para prosseguimento do trabalho.

As 13 amostras de carvão foram moídas, com a finalidade de atingir uma granulometria inferior a 325 mesh que é um fator de grande importância na remoção de poluentes na água por adsorção em carvão ativado porque, quando há a diminuição da granulometria há um aumento na superfície de contato entre o adsorvato e o adsorvente devido à redução da resistência à transferência de massa no interior das partículas.

Serão apresentados a seguir os resultados obtidos na caracterização dos carvões estudados. Todos os resultados representam a média das análises realizadas em triplicata.

### 5.1 Densidade Real, Teor de Cinzas, Umidade, pH, Número de Iodo e Índice de Azul de Metileno

A determinação da Densidade Real foi efetuada no Departamento de Engenharia de Materiais na Universidade Federal de São Carlos – SP e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 8.

**Tabela 8** Densidade Real das amostras de carvão ativado

Amostra	Tipo de Carvão	Matéria-Prima	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )
01	CAG	Coco	2,7594
02	CAP	Coco	2,1793
03	CAP	Coco	2,2184
04	CAP	Coco	2,1789
05	CAP	Coco	2,2388
06	CAG	Oso	2,7719
07	CAP	Oso	2,7671
08	CAG	Pinho	2,1443
09	CAP	Pinho	2,0499
10	CAP	Babaçu	2,4229
11	CAG	Babaçu	2,9001
12	CAG	Pinho	1,9281
13	CAP	Pinho	2,1221

Os resultados mostram que a densidade de todos os carvões estudados não ultrapassa de 2,9 g/cm<sup>3</sup>.

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos na caracterização do teor de cinzas das 13 amostras de carvão estudadas.

**Tabela 9** Resultados encontrados para o teor de cinzas dos carvões ativados

Amostra	Tipo de Carvão	Matéria-Prima	Teor de Cinzas (% em massa)
01	CAG	Coco	12,46
02	CAP	Coco	7,07
03	CAP	Coco	11,47
04	CAP	Coco	10,62
05	CAP	Coco	11,69
06	CAG	Osso	10,46
07	CAP	Osso	11,02
08	CAG	Pinho	7,81
09	CAP	Pinho	12,01
10	CAP	Babaçu	13,19
11	CAG	Babaçu	8,90
12	CAG	Pinho	3,71
13	CAP	Pinho	9,95

Ao comparar os resultados da densidade real na Tabela 8 com os resultados do teor de cinzas na Tabela 9, percebe-se que o CAG 12 com menor densidade real é o que apresenta menor teor de cinzas e o CAG 11 com maior densidade real possui um teor de cinzas próximo a 9%.

Diversas impurezas minerais são acrescentadas à massa do carvão ativado durante a sua formação. Essas impurezas são denominadas de cinzas e a sua procedência é resultado da combinação entre os materiais orgânicos e inorgânicos.

Através da análise dos resultados descritos na Tabela 9 pode-se perceber que a maioria dos carvões apresenta um baixo teor de cinzas o que pode acarretar no aumento do poder de adsorção do carvão ativado devido o aumento da formação e o aumento do número de poros.

Os Carvões 2 de coco, 8 de pinho e 12 de pinho são os que apresentam menor teor de cinzas. Os restantes possuem teor de cinzas entre 10% e 14%

Segundo Jaguaribe *et al* (2005), o teor de cinzas é um indicador da qualidade do carvão ativado e em geral a porcentagem de teor de cinzas de carvão ativado comercial é de até 15%.

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados obtidos para o teor de Umidade dos carvões ativados.

**Tabela 10** Resultados encontrados para o teor de umidade

Amostra	Tipo de Carvão	Matéria-Prima	Umidade (% p/p)
01	CAG	Coco	5,14
02	CAP	Coco	9,55
03	CAP	Coco	6,76
04	CAP	Coco	7,05
05	CAP	Coco	7,80
06	CAG	Osso	4,67
07	CAP	Osso	5,11
08	CAG	Pinho	9,82
09	CAP	Pinho	9,88
10	CAP	Babaçu	6,38
11	CAG	Babaçu	3,55
12	CAG	Pinho	12,29
13	CAP	Pinho	10,93

Segundo a norma EB – 2133/1991, a umidade dos carvões não deve ultrapassar de 8%. Através dos resultados, observou-se que a maioria dos carvões obedece a esse limite, com exceção da amostra 02, cuja matéria-prima é o coco e as amostras 08, 09, 12 e 13 cujas matérias-primas são o pinho. O carvão 11 proveniente da matéria-prima Babaçu é o que possui menor teor de umidade seguido carvão 6 e 7 de osso e o carvão 1 de coco.

Segundo Largosse et al (2005), carvões ativados com alto teor de umidade é um indicativo que apresentam em sua superfície grandes quantidades de grupos químicos oxidados.

Os resultados da determinação do pH para cada carvão estudado estão mostrados na Tabela 11.

**Tabela 11** Resultados dos valores de pH para os carvões ativados

Amostra	Tipo de Carvão	Matéria Prima	pH <sub>final</sub>
01	CAG	Coco	8,72
02	CAP	Coco	8,06
03	CAP	Coco	8,54
04	CAP	Coco	8,53
05	CAP	Coco	8,85
06	CAG	Osso	8,97
07	CAP	Osso	8,73
08	CAG	Pinho	8,80
09	CAP	Pinho	9,96
10	CAP	Babaçu	9,57
11	CAG	Babaçu	9,55
12	CAG	Pinho	9,00
13	CAP	Pinho	9,64

O pH é um parâmetro importante a ser estudado porque pode ter um efeito significativo nas características da adsorção, uma vez que determina as interações eletrostáticas. Desta forma, o pH da solução determina a carga superficial do carvão e a dissociação do eletrólito. Os resultados mostraram que todos os carvões estudados neste trabalho são alcalinos. Segundo Jaguaribe et al (2005), o que determina a natureza ácida ou básica de um carvão ativado depende de sua preparação e grupos químicos ligados na sua superfície, bem como o tipo de tratamento que o carvão foi submetido. Portanto os resultados indicam a existência de grupamentos químicos básicos ligados à estrutura do material carbonoso.

Segundo Boehm (1994), carvões com baixo conteúdo de oxigênio apresentam propriedades superficiais básicas e comportamento de troca de ânions.

Os resultados obtidos na determinação do número de iodo estão apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12** Resultados do Número de Iodo para os carvões ativados estudados

Amostra	Tipo de Carvão	Matéria Prima	Número de Iodo
			mg .g <sup>-1</sup> MB – 3410 da ABNT
01	CAG	Coco	889,19
02	CAP	Coco	821,17
03	CAP	Coco	361,00
04	CAP	Coco	470,62
05	CAP	Coco	684,10
06	CAG	Osso	–
07	CAP	Osso	–
08	CAG	Pinho	988,14
09	CAP	Pinho	707,12
<b>10</b>	<b>CAP</b>	<b>Babaçu</b>	<b>939,10</b>
<b>11</b>	<b>CAG</b>	<b>Babaçu</b>	<b>1028,80</b>
12	CAG	Pinho	798,74
13	CAP	Pinho	638,21

Segundo Baçaoui et al (2001), a molécula de iodo é facilmente adsorvida no carvão ativado devido ao seu pequeno tamanho (aproximadamente 0,27 nm) permitindo a penetração em microporos. Portanto, o número de iodo é muito usado para representar a quantidade de microporos presentes em uma amostra de carvão.

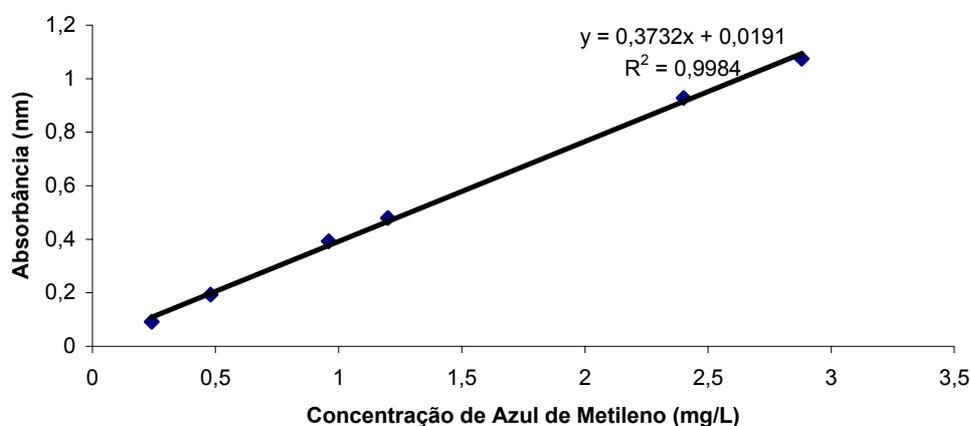
Segundo a norma EB – 2133/1991, o limite mínimo exigido de número de iodo para os carvões que são utilizados em estações de tratamento de água é de 600 mg/g. O padrão para a American Water Works Association (AWWA) é de 500 mg/g.

Observa-se através dos valores apresentados na Tabela 12 que apenas as amostras 3 e 4 dos carvões ativados pulverizados (CAP) estão com um número de iodo abaixo do permitido pela norma citada acima. Sendo que as amostras 6 e 7 CAG e CAP respectivamente, provenientes de osso tiveram o número de iodo nulo, ou seja não houve capacidade de adsorção de iodo para estas amostras.

As amostras de CAP que apresentam maior número de iodo são: a 10 cuja matéria-prima é o babaçu seguida da 2 de coco. As amostras de CAG com maior número de iodo são: a 11 de babaçu, a 8 de pinho e a 1 de coco.

Como o número de iodo está ligado a quantidade de microporos, pode-se afirmar que, quanto maior o número de iodo maior será a capacidade de adsorção de moléculas pequenas. Portanto, os carvões com maior capacidade de adsorção são os CAP 2 e 10 e os CAG 1, 8 e 11.

A Figura 13 mostra a curva de calibração para determinar o índice de azul de metileno.



**Figura 13** Curva de calibração do azul de metileno

A Tabela 13 apresenta os resultados do índice de azul de metileno de cada amostra de carvão ativado.

**Tabela 13** Valores de Índice de azul de metileno para os carvões avaliados

Amostra	Tipo de Carvão	Matéria-Prima	Índice de Azul de Metileno (mg.g <sup>-1</sup> ) JIS K 1474/1991	K <sub>f</sub>	1/n
01	CAG	Coco	160	211,32	0,0557
02	CAP	Coco	110	142,92	0,0745
03	CAP	Coco	70	91,02	0,0364
04	CAP	Coco	70	91,26	0,0225
05	CAP	Coco	100	140,77	0,0954
06	CAG	Osso	Nulo	Nulo	Nulo
07	CAP	Osso	Nulo	Nulo	Nulo
08	CAG	Pinho	180	225,01	0,0346
09	CAP	Pinho	120	128,55	0,0394
10	CAP	Babaçu	120	150,07	0,1446
11	CAG	Babaçu	170	213,65	0,046
12	CAG	Pinho	130	140,27	0,0779
13	CAP	Pinho	110	118,09	0,0737

Segundo Jaguaribe *et al.* (2001) o índice de azul de metileno vem sendo utilizado como um parâmetro para estimar a mesoporosidade do carvão ativado. Quanto maior o índice de azul de metileno, maior a capacidade de adsorção de moléculas intermediárias.

O índice de azul de metileno fornece uma indicação da capacidade do carvão ativado em adsorver moléculas semelhantes ao azul de metileno e está relacionado com diâmetro dos poros que deve ser maior que 1,5 nm. Este fato é evidenciado nos resultados da Tabela 13 .

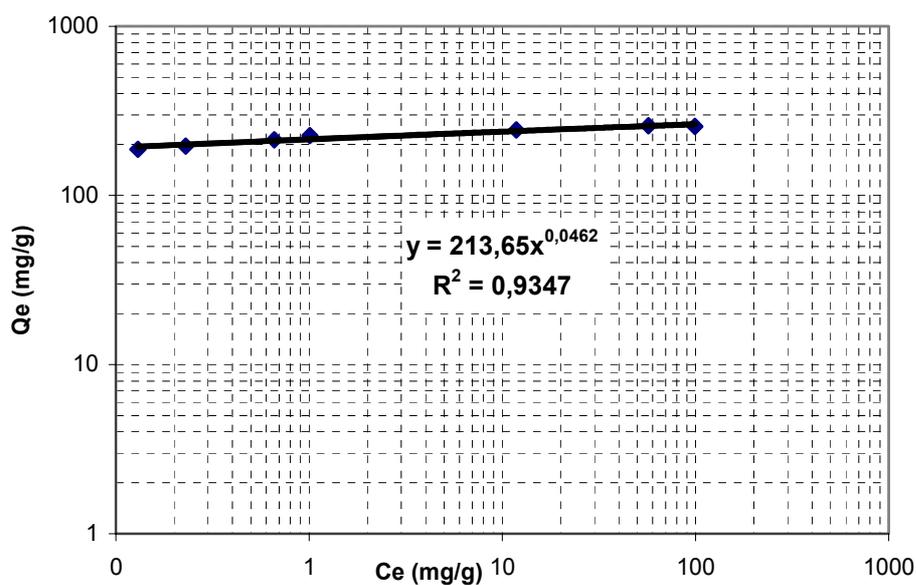
No Brasil não há parâmetros mínimos estabelecidos em relação ao índice de azul de metileno como acontece com o número de iodo mas, segundo Baçaoui *et al* (2001) em Marrocos, o limite mínimo de adsorção de azul de metileno é 180 mg/g de carvão.

A metodologia para a determinação do número de iodo e índice de azul de metileno não se aplica para os carvões de osso porque, de acordo com o trabalho realizado, ocorre uma reação dos mesmos com a adição do ácido com forte liberação de gás.

Os carvões que apresentaram número de iodo mais elevado também apresentaram índice de azul de metileno mais alto. Com isso, verificou-se que houve similaridade de comportamento entre o número de iodo e o índice de azul de metileno.

Através da análise da Tabela 13, percebe-se que, os CAG 1, 8 e 11 são os que apresentam maior índice de azul de metileno e conseqüentemente maior capacidade de adsorção.

A Figura 14 mostra a isoterma de adsorção do azul de metileno obtida para o carvão ativado granular:



**Figura 14** Isoterma de adsorção de azul de metileno – CAG 11

A isoterma de adsorção de azul de metileno do CAG 11, representada na Figura 14, é a que apresenta maior valor de  $K_f$ , ou seja, maior capacidade de adsorção e melhor afinidade entre o adsorvato e adsorvente ( $1/n$ ).

Com a análise das tabelas 12 e 13 percebe-se que os CAP com maior número de iodo e índice de azul de metileno e conseqüentemente maior capacidade de adsorção são os CAP 2 de coco, 9 de pinho e 10 de babaçu.

A Figura 15 mostra a isoterma de adsorção do azul de metileno obtida para o carvão ativado pulverizado 10:

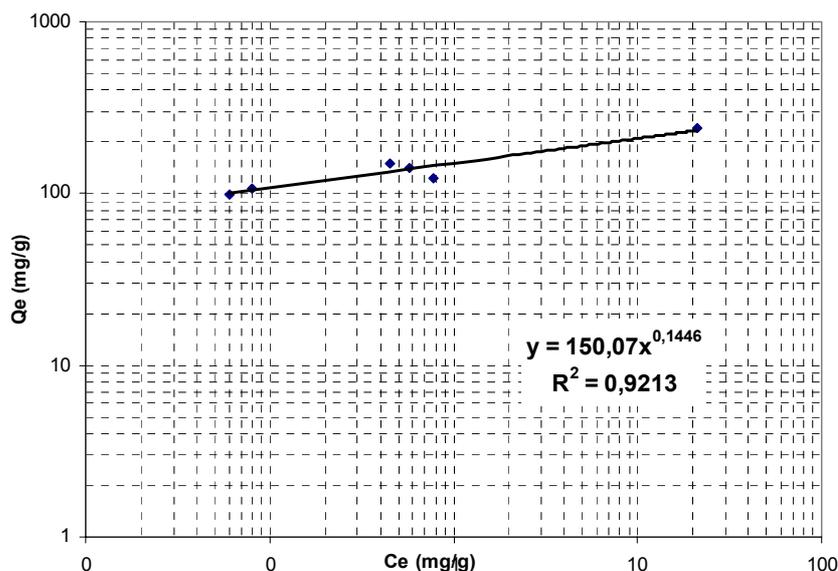


Figura 15 Isoterma de adsorção de azul de metileno – CAP 10

A isoterma de adsorção de azul de metileno do CAP 10 é a que melhor apresenta capacidade de adsorção  $K_f = 150,07$  e  $1/n = 0,1446$  que representa a afinidade entre o adsorvato e adsorvente. Quanto menor o valor de  $1/n$  maior a afinidade.

A Tabela 14 apresenta os resultados gerais das caracterizações dos carvões estudados.

Tabela 14 Resultados da caracterização dos carvões ativados

Amostra	Tipo de Carvão	Matéria-Prima	Densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Umidade (% p/p)	pH	Teor de Cinzas (%)	Índice de Azul de Metileno	Número de Iodo (mg/g)
01	CAG	Coco	2,7594	5,14	8,72	12,46	160	889,19
02	CAP	Coco	2,1793	9,55	8,06	7,07	110	821,17
03	CAP	Coco	2,2184	6,76	8,54	11,47	70	361,00
04	CAP	Coco	2,1789	7,05	8,53	10,62	70	470,62
05	CAP	Coco	2,2388	7,80	8,85	11,69	100	684,10
06	CAG	Ossó	2,7719	4,67	8,97	10,46	Nulo	–
07	CAP	Ossó	2,7671	5,11	8,73	11,02	Nulo	–
08	CAG	Pinho	2,1443	9,82	8,80	7,81	180	988,14
09	CAP	Pinho	2,0499	9,88	9,96	12,01	120	707,12
10	CAP	Babaçu	2,4229	6,38	9,57	13,19	120	939,10
11	CAG	Babaçu	2,9001	3,55	9,55	8,90	170	1028,80
12	CAG	Pinho	1,9281	12,29	9,00	3,71	130	798,74
13	CAP	Pinho	2,1221	10,93	9,64	9,95	110	638,21

O critério para a seleção do carvão ativado foi a variação da matéria-prima, o tipo de carvão e os melhores resultados de caracterização. Com isso foram escolhidos 2 carvões de

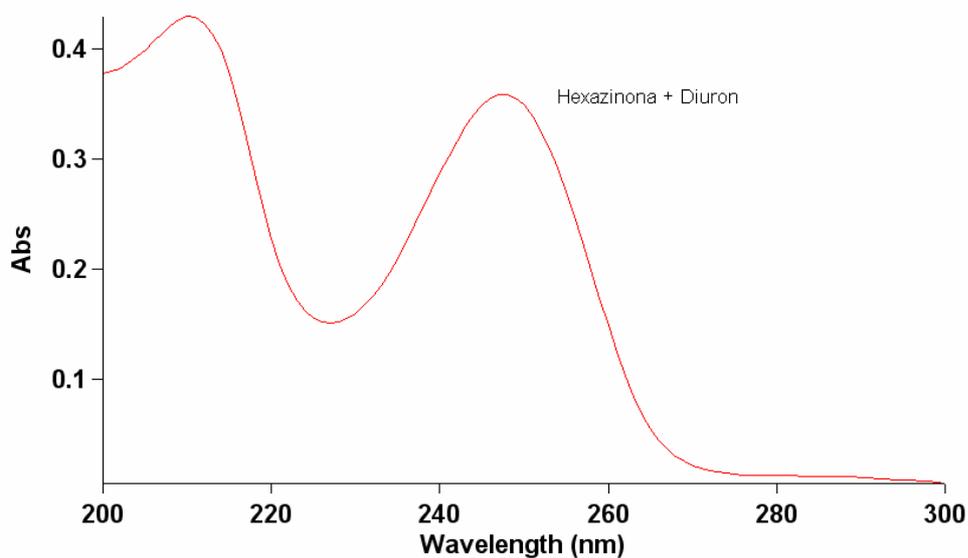
osso, 3 de pinho, 2 de coco e 2 de babaçu. A Tabela 15 apresenta os carvões selecionados para a continuidade dos estudos.

**Tabela 15** Carvões Selecionados para o estudo de adsorção

Amostra	Tipo de Carvão	Matéria Prima
01	CAG	Coco
02	CAP	Coco
06	CAG	Ossso
07	CAP	Ossso
08	CAG	Pinho
09	CAP	Pinho
10	CAP	Babaçu
11	CAG	Babaçu
12	CAG	Pinho

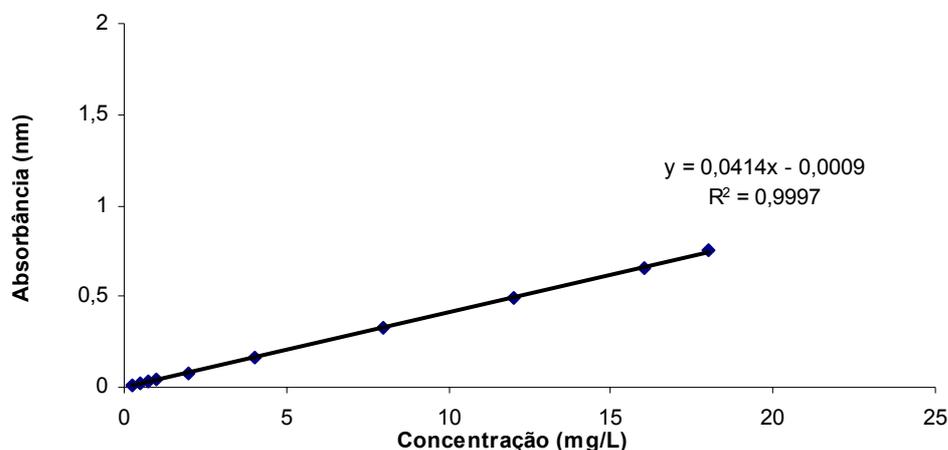
## 5.2 Análises dos Herbicidas

A Figura 16 apresenta o espectro de absorção UV da solução aquosa contendo a mistura de diuron e hexazinona.



**Figura 16** Espectro da mistura hexazinona e diuron

Observa-se que o comprimento de onda com o máximo de adsorção é 250 nm. Utilizando este comprimento de onda foi construída uma curva de calibração para a mistura de herbicida estudada conforme mostra a Figura 17.



**Figura 17** Curva de calibração da mistura hexazinona e diuron

As Tabelas 16 a 27 mostram os resultados da validação do método espectrofotométrico da mistura hexazinona e diuron e de cada herbicida separadamente.

A Tabela 16 mostra os valores de absorbância em 247 nm e 210 nm da mistura de hexazinona e diuron para a seletividade.

**Tabela 16** Seletividade da mistura hexazinona e diuron

Amostra	Absorbância (247 nm)	Absorbância (210 nm)
1	0,551	0,782
2	0,556	0,790
3	0,558	0,794
4	0,561	0,797
5	0,562	0,799
6	0,562	0,800
7	0,565	0,804
8	0,566	0,806
9	0,567	0,806
10	0,567	0,807
<b>Média</b>	<b>0,561</b>	<b>0,798</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,005</b>	<b>0,007</b>
<b>Desvio Médio</b>	<b>0,004</b>	<b>0,006</b>

Os resultados mostrados na Tabela 16 indicam um baixo desvio médio e padrão das absorbâncias lidas dez vezes sucessivas.

A Tabela 17 mostra os valores de absorvância em 247 nm do herbicida hexazinona para a seletividade.

**Tabela 17** Seletividade do herbicida hexazinona

<b>Amostra</b>	<b>Absorbância</b>
1	0,3994
2	0,4126
3	0,4129
4	0,4128
5	0,4141
6	0,4142
7	0,4322
8	0,4189
9	0,4135
10	0,4133
<b>Média</b>	<b>0,4144</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,0076</b>
<b>Desvio Médio</b>	<b>0,0044</b>

Para o hexazinona os resultados da seletividade expressos na Tabela 17 mostraram um baixo desvio médio e padrão das absorvâncias lidas.

A Tabela 18 mostra os valores de absorvância em 247 nm do herbicida diuron para a seletividade.

**Tabela 18** Seletividade do herbicida diuron

<b>Amostra</b>	<b>Absorbância</b>
1	0,8976
2	0,9176
3	0,9196
4	0,9210
5	0,9192
6	0,9191
7	0,9193
8	0,9192
9	0,9192
10	0,9193
<b>Média</b>	<b>0,9171</b>
<b>Devio Padrão</b>	<b>0,0065</b>
<b>Desvio Médio</b>	<b>0,0039</b>

O herbicida diuron também apresenta baixos valores de desvio médio e padrão na seletividade como mostra a Tabela 18.

**Tabela 19** Precisão da mistura hexazinona e diuron

<b>Amostra</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Absorbância</b>
1	17,96	0,7515
2	17,96	0,7517
3	17,97	0,7521
4	17,98	0,7523
5	17,97	0,7520
6	17,97	0,7521
7	17,96	0,7517
8	17,96	0,7518
9	17,96	0,7518
10	17,96	0,7515
<b>Média</b>	<b>17,96</b>	<b>0,7518</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,006</b>	<b>0,0003</b>
<b>Desvio médio</b>	<b>0,006</b>	<b>0,0002</b>

Os resultados da Tabela 19 da mistura hexazinona e diuron mostram que houve uma ótima precisão nas dez leituras sucessivas e portanto apresentando um baixo desvio padrão e médio.

**Tabela 20** Precisão do herbicida hexazinona

<b>Amostra</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Absorbância</b>
1	9,2	0,6102
2	9,18	0,6142
3	9,17	0,6135
4	9,18	0,6138
5	9,17	0,6134
6	9,18	0,6142
7	9,18	0,6137
8	9,2	0,6152
9	9,19	0,6149
10	9,19	0,6145
<b>Média</b>	<b>9,18</b>	<b>0,6137</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,010</b>	<b>0,0013</b>
<b>Desvio médio</b>	<b>0,008</b>	<b>0,0008</b>

A Tabela 20 mostra os dados de precisão do herbicida hexazinona. A precisão foi muito boa nas dez leituras sucessivas, apresentando um baixo desvio médio e padrão.

**Tabela 21** Precisão do herbicida diuron

Amostra	Concentração (mg/L)	Absorbância
1	5,6	0,4375
2	5,9	0,4573
3	5,9	0,4578
4	5,9	0,4580
5	5,9	0,4581
6	5,9	0,4583
7	5,9	0,4580
8	5,9	0,4583
9	5,9	0,4584
10	5,9	0,4582
<b>Média</b>	<b>5,87</b>	<b>0,4559</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,09</b>	<b>0,0061</b>
<b>Desvio médio</b>	<b>0,05</b>	<b>0,0036</b>

A Tabela 21 mostra que a precisão para o herbicida diuron foi excelente, apresentando um pequeno desvio padrão e médio.

**Tabela 22** Limite de Detecção da mistura hexazinona e diuron

Amostra (mg/L)	Concentração (mg/L)
15	15,11
7,5	7,63
5	5,30
4	4,20
3,75	4,72
3	2,16
1,825	2,87

A partir dos resultados obtidos percebe-se que o limite de detecção da mistura hexazinona e diuron é de 4 mg/L pois abaixo deste ponto de leitura não apresenta exatidão.

**Tabela 23** Limite de detecção do herbicida hexazinona

Amostra (mg/L)	Concentração (mg/L)
10	9,96
9	9,01
8	8,09
7	6,96
6	5,99
5	5,00
4	3,94
3	2,98
2	2,02
1	1,03
0,9	0,8
0,8	0,68
0,7	0,21
0,6	0,13
0,5	0,06
0,4	-0,02
0,3	-0,06
0,2	-0,03
0,1	-0,26

Ao analisar a Tabela 23 observa-se que o limite de detecção do herbicida hexazinona é 1,0 mg/L pois abaixo deste valor não há mais exatidão.

**Tabela 24** Limite de detecção do herbicida diuron

Amostra (mg/L)	Concentração (mg/L)
10	11,3
9	10,3
8	9,1
7	7,9
6	6,7
5	5,5
4	4,1
3	3
2	2,1
1	1
0,9	1,1
0,8	1
0,7	0,8
0,6	0,7
0,5	0,6
0,4	0,5
0,3	0,4
0,2	0,2
0,1	0,1
0,01	-0,2

O limite de detecção do herbicida diuron é de 0,1 mg/L porque abaixo deste ponto de leitura não há mais exatidão como pode-se observar na Tabela 24.

**Tabela 25** Resultados da análise de Repetibilidade da mistura hexazinona e diuron

<b>Amostra</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Absorbância</b>
1	14,57	0,6099
2	14,58	0,6104
3	14,58	0,6102
4	14,57	0,6098
5	14,58	0,6102
6	14,58	0,6101
7	14,61	0,6109
8	14,61	0,6115
9	14,61	0,6115
10	14,63	0,6122
<b>Média</b>	<b>14,59</b>	<b>0,6106</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,019</b>	<b>0,0007</b>
<b>Desvio Médio</b>	<b>0,017</b>	<b>0,0006</b>

Os resultados obtidos na análise de repetibilidade da mistura hexazinona e diuron são muito satisfatórios uma vez que mostram a fidelidade obtida nas condições operacionais, apresentando uma diferença mínima nas leituras da concentração e absorbância e conseqüentemente, com valores baixos de desvios padrão e médio.

**Tabela 26** Resultados da análise de repetibilidade do herbicida hexazinona

<b>Amostra</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Absorbância</b>
1	5,97	0,3994
2	6,17	0,4126
3	6,17	0,4129
4	6,17	0,4128
5	6,19	0,4141
6	6,19	0,4142
7	6,46	0,4322
8	6,26	0,4189
9	6,18	0,4135
10	6,18	0,4133
<b>Média</b>	<b>6,194</b>	<b>0,4143</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,112</b>	<b>0,0075</b>
<b>Desvio Médio</b>	<b>0,066</b>	<b>0,0044</b>

**Tabela 27** Resultados da análise de repetibilidade do herbicida diuron

<b>Amostra</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Absorbância</b>
1	3,2	0,1192
2	3,3	0,2026
3	3,3	0,2128
4	3,3	0,2129
5	3,3	0,213
6	3,3	0,2131
7	3,3	0,2132
8	3,3	0,2135
9	3,3	0,2133
10	3,3	0,2138
<b>Média</b>	<b>3,3</b>	<b>0,2027</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,03</b>	<b>0,0280</b>
<b>Desvio Médio</b>	<b>0,01</b>	<b>0,0167</b>

As Tabelas 26 e 27 mostram os resultados de repetibilidade dos herbicidas hexazinona e diuron separadamente. Observa-se que há fidelidade nas condições operacionais, pois as diferenças entre as concentrações e absorbâncias são mínimas, conseqüentemente desvios médio e padrão baixos.

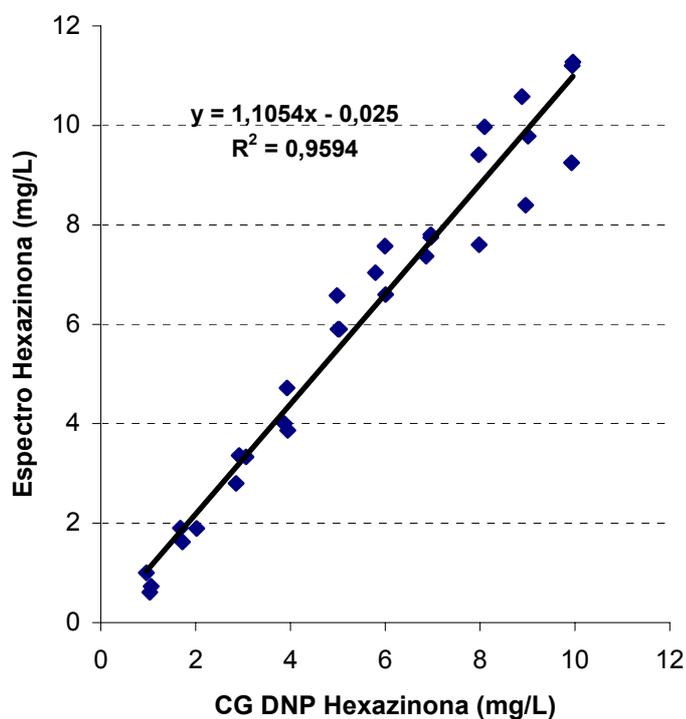
A exatidão do método foi realizada através da construção do gráfico das concentrações lidos no CG DNP pelas mesmas concentrações lidas no espectrofotômetro dos herbicidas hexazinona e diuron.

A Tabela 28 mostra as concentrações obtidas do herbicida diuron por espectrofotometria e cromatografia.

**Tabela 28** Concentrações obtidas de hexazinona pelos métodos espectrofotométrico e cromatográfico

<b>Conc. Esperada (mg/L) Hexazinona</b>	<b>Conc. Obtida (mg/L) Espectro</b>	<b>Conc. Obtida (mg/L) CG DNP</b>
1,00	1,03	0,61
1,00	0,96	1,00
1,00	1,06	0,73
2,00	2,02	1,90
2,00	1,72	1,62
2,00	1,68	1,90
3,00	3,06	3,33
3,00	2,92	3,36
3,00	2,85	2,80
4,00	3,94	3,87
4,00	3,93	4,72
4,00	3,87	4,00
5,00	4,98	6,58
5,00	5,03	5,90
5,00	5,00	5,90
6,00	5,79	7,04
6,00	5,99	7,57
6,00	6,01	6,60
7,00	6,86	7,37
7,00	6,96	7,75
7,00	6,96	7,80
8,00	7,97	9,41
8,00	8,09	9,97
8,00	7,98	7,60
9,00	8,88	10,58
9,00	9,01	9,78
9,00	8,96	8,40
10,00	9,93	9,25
10,00	9,96	11,28
10,00	9,94	11,20

A Figura 18 mostra a exatidão do método para o herbicida hexazinona.



**Figura 18** Gráfico da leitura em CG DNP em relação ao espectrofotômetro do herbicida hexazinona

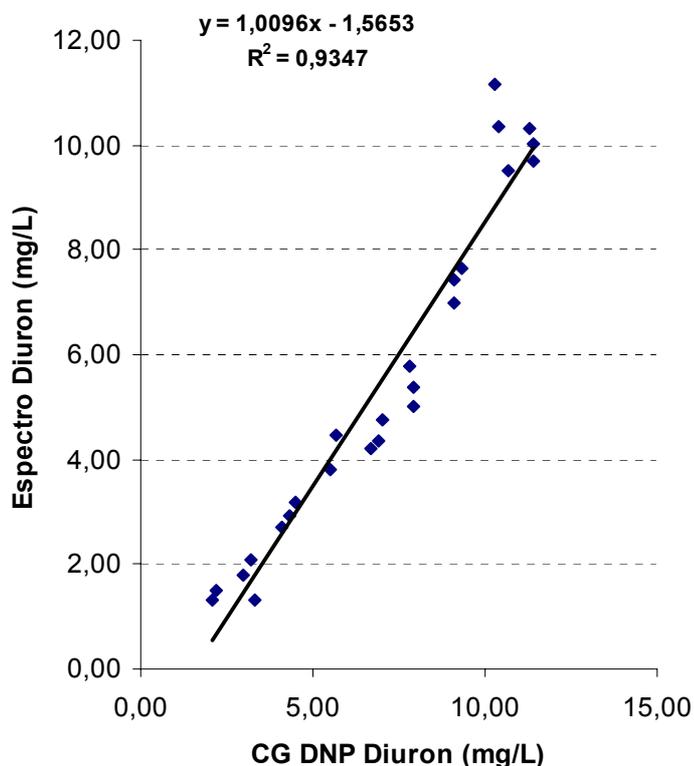
Ao analisar a Figura 18 observa-se que o coeficiente angular da reta é próximo de 1 e o ajuste dos pontos experimentais -  $R^2$  foi próximo de 1 que indica um ajuste ideal. Desta forma, método espectrofotométrico para o herbicida hexazinona apresentou ser eficiente como o método cromatográfico CG DNP no intervalo estudado e recomendado.

A Tabela 29 mostra as concentrações obtidas do herbicida diuron por espectrofotometria e cromatografia.

**Tabela 29** Concentrações obtidas de hexazinona pelos métodos espectrofotométrico e cromatográfico

<b>Conc. Esperada (mg/L)</b> <b>Diuron</b>	<b>Conc. Obtida (mg/L)</b> <b>Espectro</b>	<b>Conc. Obtida (mg/L)</b> <b>CG DNP</b>
1,00	1,00	0,69
1,00	1,20	0,84
1,00	0,70	0,71
2,00	2,20	1,51
2,00	2,10	1,31
2,00	1,90	1,40
3,00	3,30	1,30
3,00	3,20	2,07
3,00	3,00	1,80
4,00	4,50	3,20
4,00	4,30	2,91
4,00	4,10	2,71
5,00	5,70	4,48
5,00	5,70	4,94
5,00	5,50	3,80
6,00	7,00	4,74
6,00	6,90	4,36
6,00	6,70	4,20
7,00	7,80	5,78
7,00	7,90	5,38
7,00	7,90	5,00
8,00	9,30	7,63
8,00	9,10	7,43
8,00	9,10	7,00
9,00	10,70	9,50
9,00	10,40	10,35
9,00	10,30	11,15
10,00	11,40	9,71
10,00	11,30	10,30
10,00	11,40	10,03

A Figura 19 mostra a exatidão do método para o herbicida diuron.



**Figura 19** Gráfico da leitura em CG DNP em relação ao espectrofotômetro do herbicida diuron.

Da mesma forma que houve exatidão do método para o hexazinona houve para o herbicida diuron. Ou seja, ao analisar a Figura 19 percebe-se que o método espectrofotométrico apresenta a mesma fidedignidade que o método cromatográfico.

Os coeficientes lineares do herbicida diuron e do hexazinona são próximos de 1 o que significa um ajuste ideal.

### 5.2.1 Adsorção da Mistura Hexazinona e Diuron por Espectrofotometria

Os resultados obtidos no estudo de adsorção da mistura hexazinona e diuron nos intervalos de concentração de 0 a 15 mg/L dos carvões ativados, estão representados na Tabela 30. Todos os experimentos foram realizados com temperatura ambiente constante e em triplicata.

**Tabela 30** Resultados do estudo de adsorção da mistura diuron e hexazinona

Amostra	Tipo de Carvão	Matéria Prima	1/n	Kf
01	CAG	Coco	0,2593	222,28
02	CAP	Coco	0,2704	194,67
06	CAG	Osso	nulo	nulo
07	CAP	Osso	-0,15	nulo
08	CAG	Pinho	0,2698	230,95
09	CAP	Pinho	0,4115	109,23
<b>10</b>	<b>CAP</b>	<b>Babaçu</b>	<b>0,3082</b>	<b>276,29</b>
<b>11</b>	<b>CAG</b>	<b>Babaçu</b>	<b>0,327</b>	<b>296,92</b>
12	CAG	Pinho	0,1376	219,79

O parâmetro Kf está relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, enquanto n depende das características da adsorção (DI BERNARDO E DANTAS, 2005).

Os coeficientes  $K_f$  e  $1/n$  são importantes na análise dos resultados porque quanto maior o valor de  $1/n$  menor a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente e conseqüentemente, quanto menor o valor de  $1/n$  maior afinidade entre o adsorvato e adsorvente. Quanto maior for o coeficiente Kf e menor o  $1/n$  maior será a adsorção do adsorvato pelo adsorvente.

Os carvões CAG 11 e o CAP 10 foram os que apresentaram maior capacidade de adsorção. Os CAP e CAG de Osso não conseguiram adsorver a mistura, apresentando valores negativos.

As Figuras 20 e 21 mostram as melhores isotermas obtidas para o CAP e CAG respectivamente:

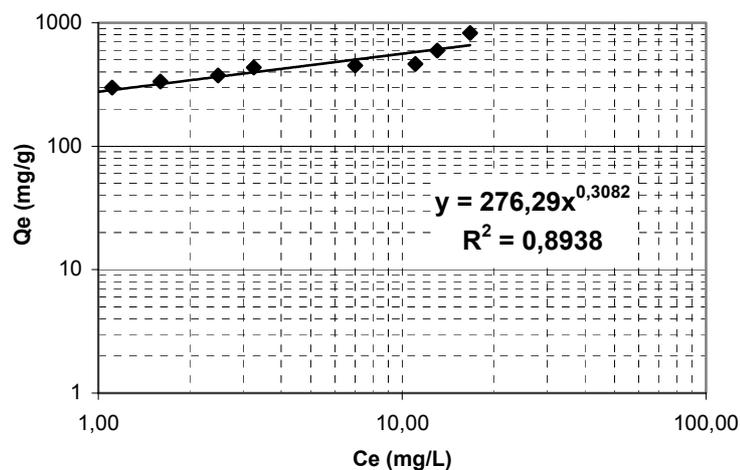


Figura 20 Isoterma de Freundlich do CAP Babaçu

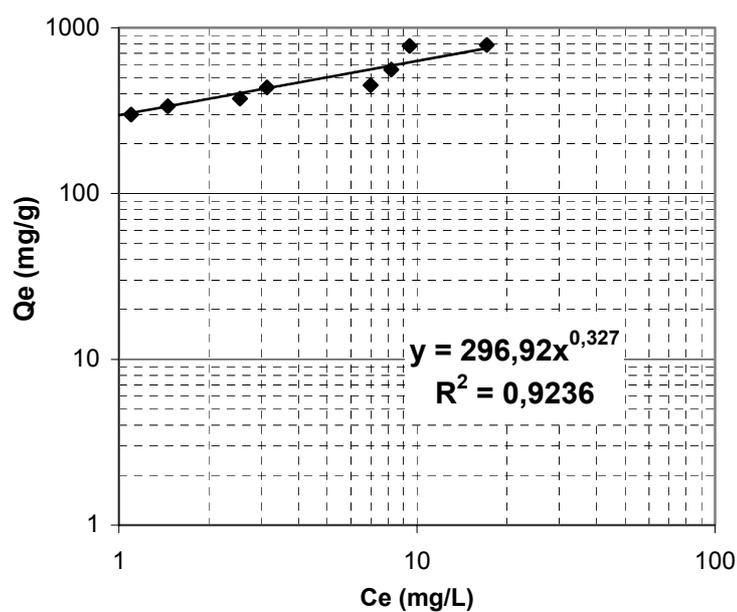


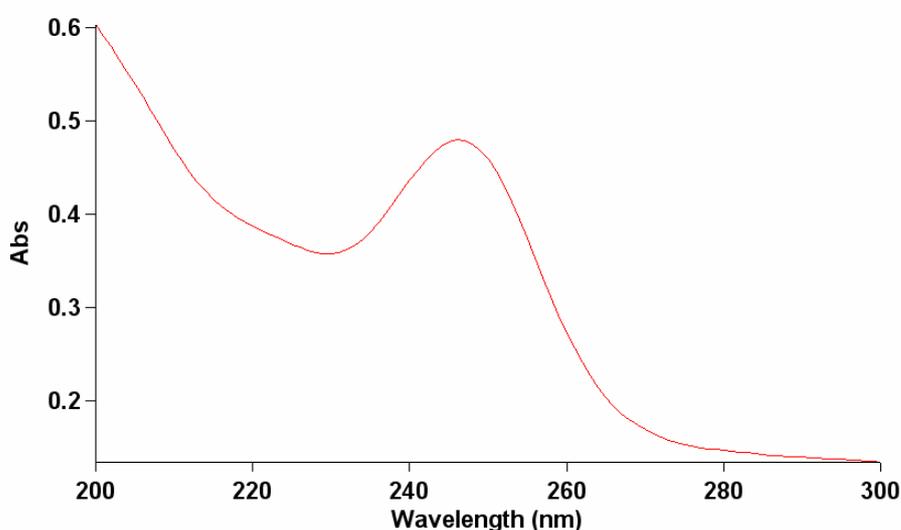
Figura 21 Isoterma de Freundlich do CAG Babaçu

Portanto, ao analisar a Tabela 30 e as isotermas de Freundlich representadas pelas Figuras 20 e 21, percebe-se que os carvões que apresentam maior Kf, ou seja, maior adsorção são os CAG e CAP de babaçu. Portanto, para a continuidade dos estudos foram escolhidos os carvões de babaçu 10 e 11.

## 5.2.2 Determinação da Isotherma de Adsorção do Hexazinona e Diuron por Espectrofotometria

### 5.2.2.1 Hexazinona

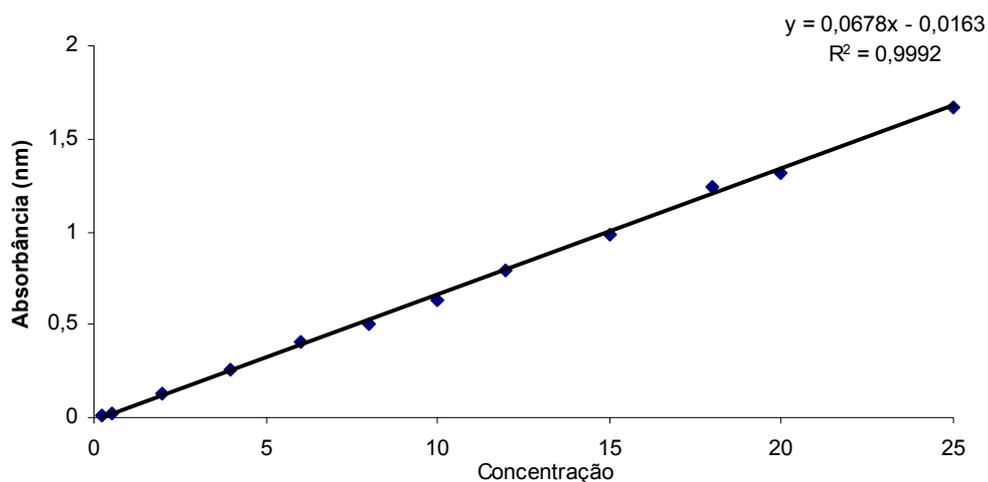
Para a aplicação do método espectrofotométrico foi preparada uma solução padrão de hexazinona e traçado o espectro UV entre 200 nm a 350 nm. A Figura 20 apresenta o espectro de absorção UV da hexazinona.



**Figura 22** Espectro de absorção de UV do herbicida Hexazinona

Através deste procedimento, obteve-se o espectro de absorção do herbicida hexazinona, conforme Figura 22, que indicou o comprimento de onda de absorção máxima. O comprimento de onda encontrado foi de 247 nm.

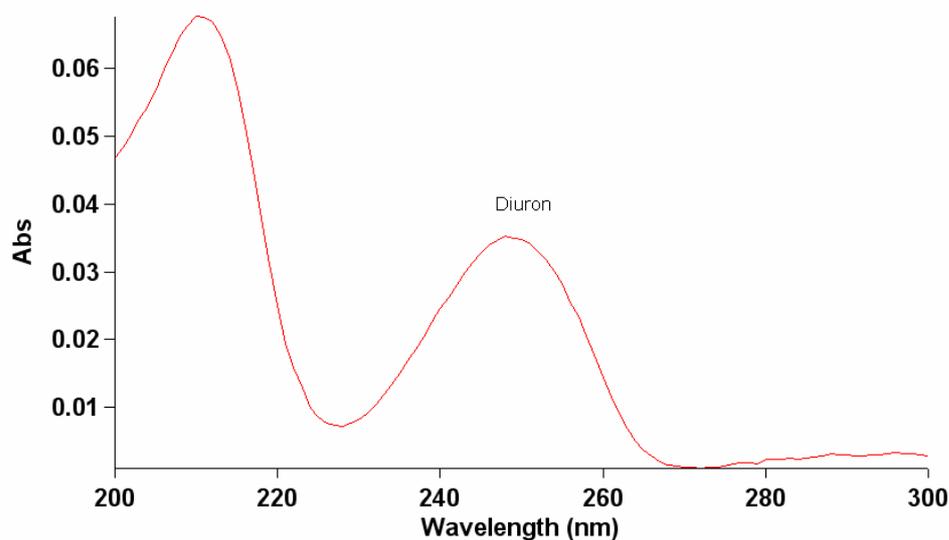
Utilizando o máximo de absorção, foi construída uma curva de calibração para o herbicida hexazinona conforme mostra a Figura 23.



**Figura 23** Curva de Calibração no espectrofotômetro do herbicida hexazinona

### 5.2.2.2 Diuron

O mesmo procedimento adotado para o herbicida hexazinona no item 5.2.2.1 foi adotado para o herbicida diuron. A Figura 24 apresenta o espectro de absorção UV do diuron.



**Figura 24** Espectro de absorção de UV do herbicida diuron

O comprimento de onda com máxima absorção foi de 247 nm e utilizando este máximo de absorção, foi construída uma curva de calibração para o herbicida diuron conforme mostra a Figura 25.

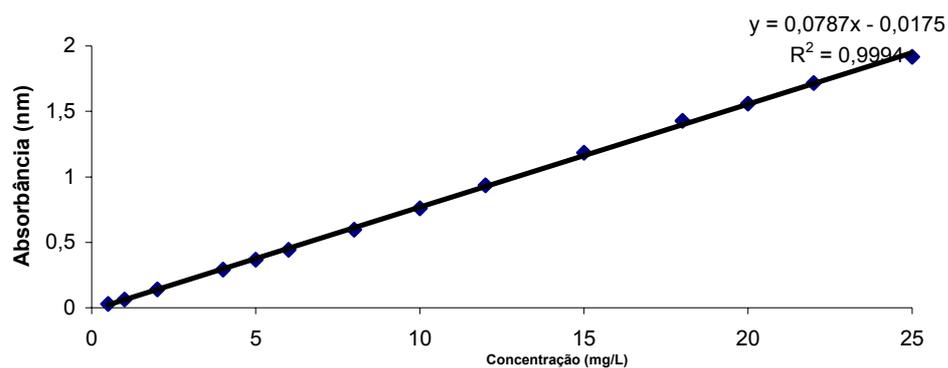


Figura 25 Curva de Calibração no espectrofotômetro do herbicida diuron

Nas tabelas 31 e 32, encontram-se as médias dos valores dos seguintes parâmetros de adsorção da hexazinona e diuron: constante de capacidade adsortiva de Freundlich (Kf); constante de afinidade adsortiva de Freundlich (1/n) e os coeficientes de ajuste das equações aos pontos experimentais (R<sup>2</sup>).

Tabela 31 Parâmetros de Adsorção das isotermas de Freundlich para o herbicida hexazinona

Amostra	Tipo de Carvão	Matéria Prima	1/n	Kf	R <sup>2</sup>
10	CAP	Babaçu	0,40195	82,459	0,9916
11	CAG	Babaçu	0,2433	100,01	0,8316

Os gráficos das Isotermas de Freundlich para o herbicida hexazinona encontram-se nas figuras 26 e 27.

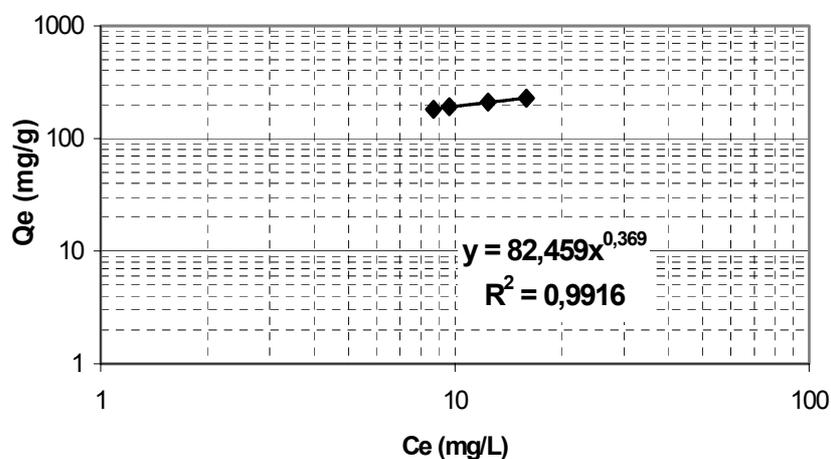
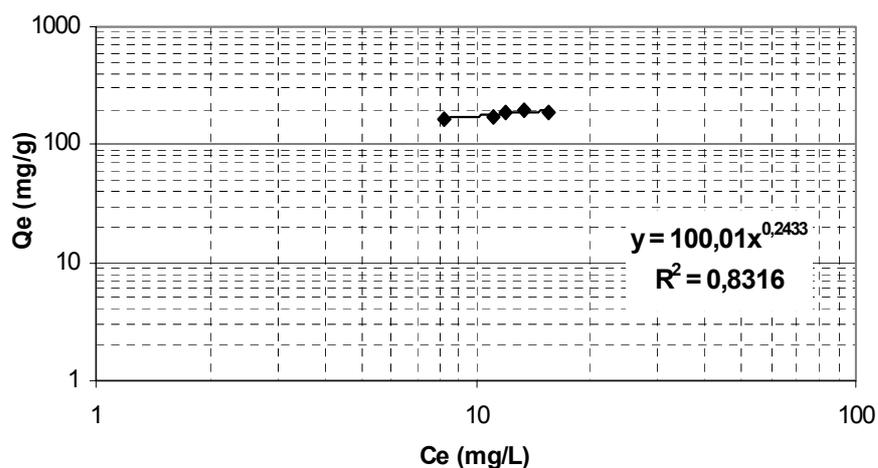


Figura 26 Isoterma de Freundlich do hexazinona - CAP Babaçu

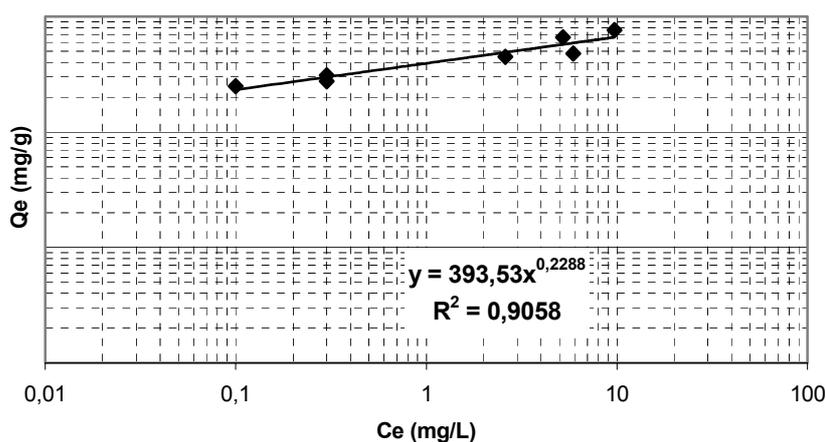


**Figura 27** Isoterma de Freundlich do hexazinona – CAG Babaçu

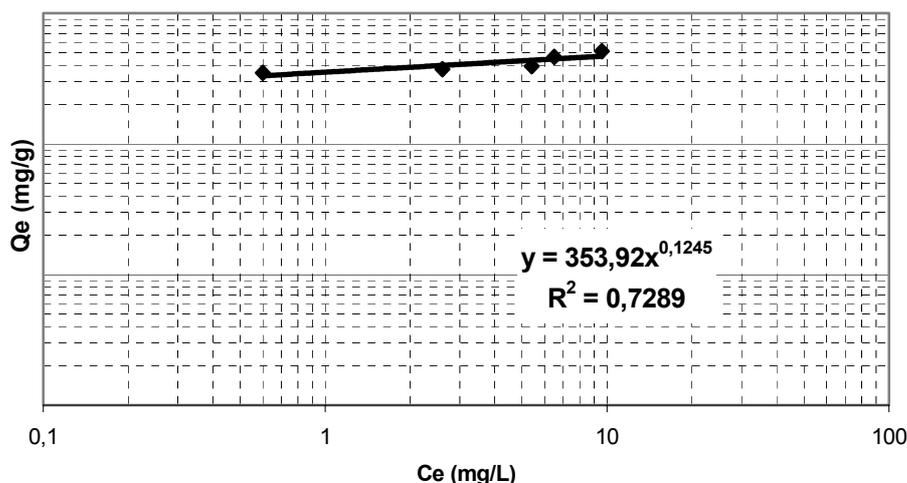
A Tabela 31 e as Figuras 26 e 27 mostram que a adsorção do herbicida hexazinona foi relativamente baixa em ambos os carvões estudados. Uma possível explicação é o fato do herbicida hexazinona ter caráter básico e os carvões estudados também.

**Tabela 32** Parâmetros de Adsorção das isotermas de Freundlich para o herbicida diuron

Amostra	Tipo de Carvão	Matéria Prima	1/n	Kf	R <sup>2</sup>
10	CAP	Babaçu	0,2226	373,84	0,8338
11	CAG	Babaçu	0,1742	316,62	0,9713



**Figura 28** Isoterma de Freundlich do diuron - CAP Babaçu

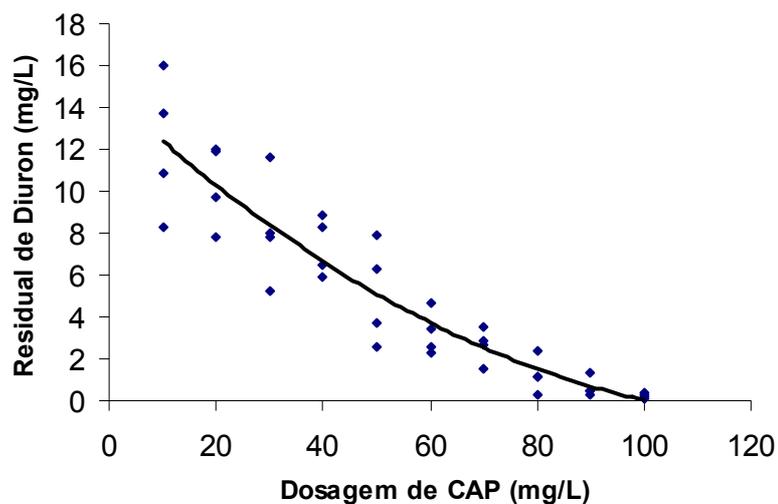


**Figura 29** Isoterma de Freundlich do diuron - CAG Babaçu

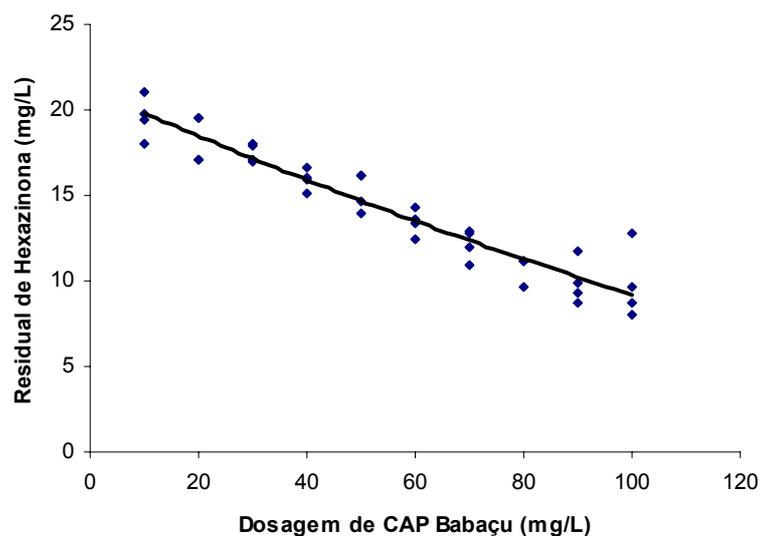
Analisando a Tabela 32 e as Figuras 28 e 29, verifica-se através dos parâmetros de adsorção que o CAP 10 e o CAG 11 de babaçu são eficientes na remoção do herbicida diuron uma vez que possuem a constante de capacidade adsorptiva –  $K_f$  acima de 310 e a afinidade adsorptiva menor que 1. O ajuste dos pontos experimentais ao modelo de Freundlich -  $R^2$  foi próximo de 1 que indica um ajuste ideal. Essa eficiência pode ser decorrente do fato do herbicida diuron ter caráter neutro. Como a adsorção sofre uma grande influência do pH e as formas ionizadas tendem a ser estabilizadas por interação com a água, a adsorção de formas neutras é mais forte.

Portanto como as isotermas são usadas para selecionar o melhor adsorvente em relação aos outros e testar a capacidade de adsorção do adsorvente conclui-se que os carvões estudados conseguem uma boa adsorção para o herbicida diuron em relação ao herbicida hexazinona.

As figuras 30 e 31 apresentam as curvas de residuais de diuron e hexazinona para os CAP de babaçu.



**Figura 30** Dosagem de CAP Babaçu em relação ao residual de diuron



**Figura 31** Dosagem de CAP Babaçu em relação ao residual de Hexazinona

Percebe-se que há um decaimento com relação à dosagem de carvão. Ou seja, quanto maior a dosagem de carvão, menor o residual do herbicida. Através destes gráficos é possível estimar a dosagem de CAP necessária para a adsorção do herbicida.

Ao analisar os gráficos das Figuras 29 e 30, observa-se que o residual de diuron decai mais acentuadamente que o da hexazinona confirmando o fato do herbicida diuron ser bem mais adsorvido pelo CAP que o herbicida hexazinona.

### 5.2.3 Determinação da Isoterma de Adsorção de Hexazinona e de Diuron por Cromatografia

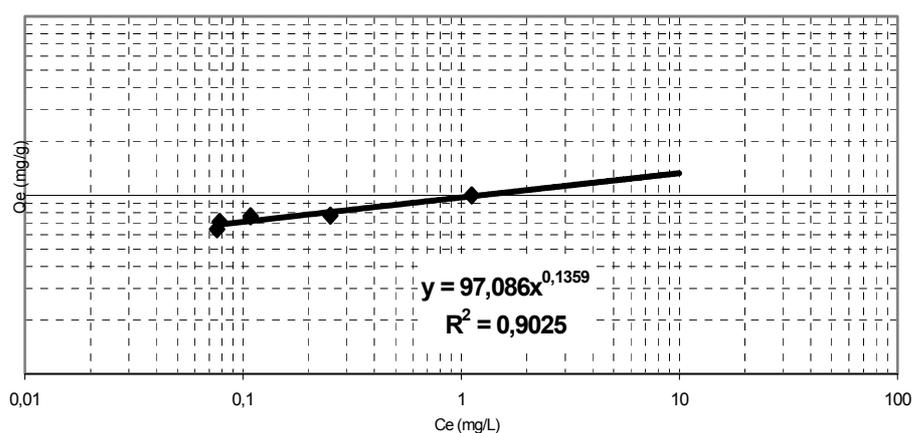
As curvas de calibração dos herbicidas hexazinona e diuron encontram-se no APÊNDICE B.

Na Tabela 33 encontram-se os resultados obtidos pelo método cromatográfico.

**Tabela 33** Resultados da Cromatografia

Massa de Carvão (g)	CAP Babaçu Hexazinona (mg/L)	CAP Babaçu Diuron (mg/L)	CAG Babaçu Hexazinona (mg/L)	CAG Babaçu Diuron (mg/L)
0,0010		2,783981	1,610155	5,399061
0,0020	1,306082	3,377716	0,936719	2,752316
0,0025	1,1186235	3,607759	0,747018	0,738613
0,0030	0,859775	0,848129	0,398303	0,631259
0,0035	0,605091	1,038650	0,270219	0,586982
0,0040	0,251071	0,183945	0,173816	0,221029
0,0045	0,108483	0,138676	0,080221	0,133577
0,0050	0,078125	0,146010	0,051193	0,033822
0,0055	0,075975	1,689215	0,069689	0,029577
0,0060	0,044183	0,047436	0,034885	0,073364

Baseado nos resultados da cromatografia para os herbicidas hexazinona e diuron foram construídas as isotermas de Freundlich para os CAP e CAG de babaçu que estão representas nas figuras 32, 33, 34 e 35.



**Figura 32** Isoterma de Freundlich do Hexazinona - CAP Babaçu

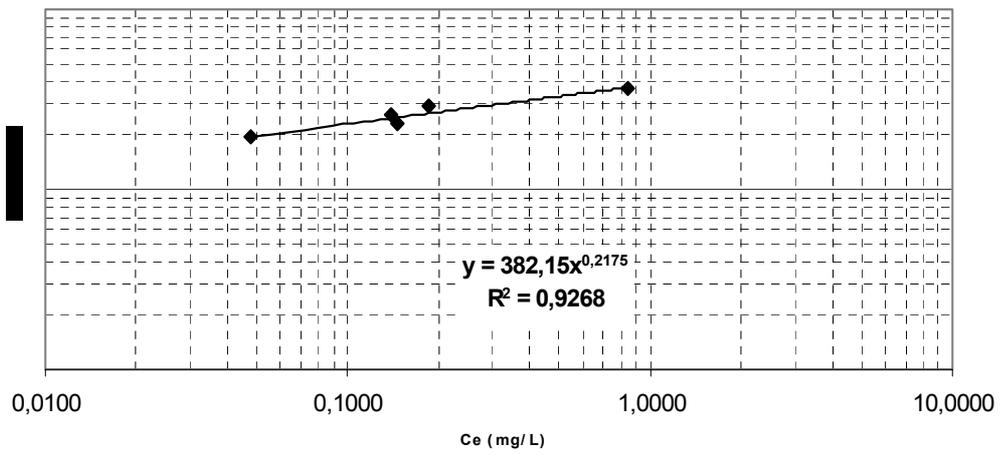


Figura 33 Isotherma de Freundlich do Diuron - CAP Babaçu

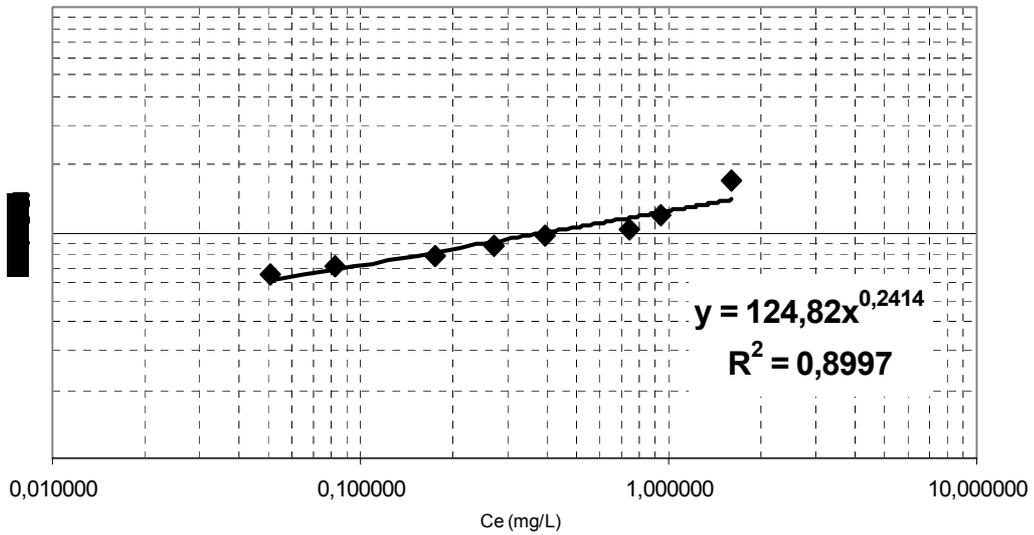


Figura 34 Isotherma de Freundlich do Hexazinona - CAG Babaçu

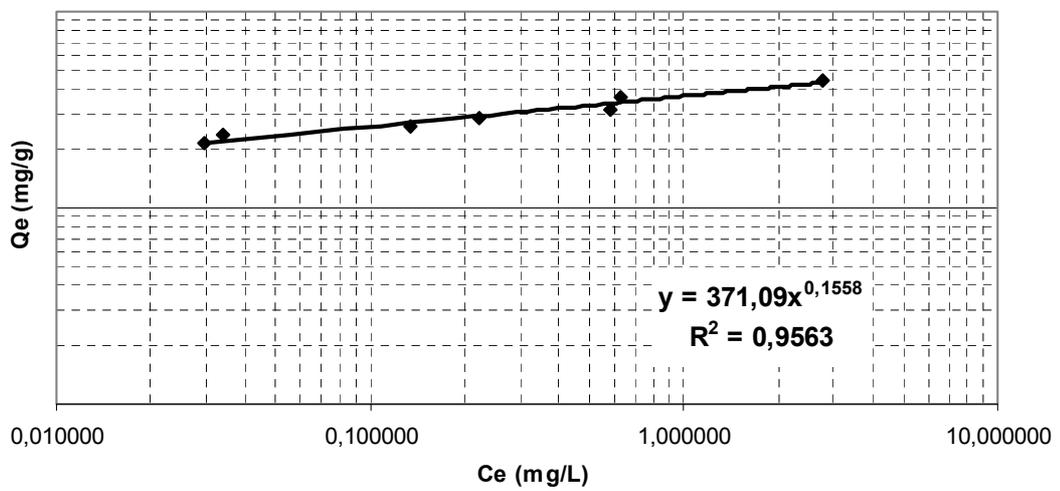


Figura 35 Isotherma de Freundlich do diuron - CAG Babaçu

Analisando Figuras 31 a 35 das isotermas de Freundlich percebe-se que os CAP e CAG de babaçu são mais eficientes na remoção do herbicida diuron do que do herbicida hexazinona. Os valores de Kf para o herbicida diuron estão acima de 320, o que indica uma boa adsorção. O CAG de babaçu apresenta melhor adsorção que o CAP de babaçu para os herbicidas diuron e hexazinona.

A Tabela 34 mostra os resultados obtidos para o herbicida hexazinona dos CAP 10 e 11 e CAG 10 e 11 por espectrofotometria e cromatografia.

**Tabela 34** Resultados obtidos do herbicida hexazinona pelos métodos espectrofotométrico e cromatográfico

Método	Tipo de Carvão	Matéria-Prima	1/n	Kf (mg/g).(L/mg) <sup>1/n</sup>
Espectrofotométrico	CAP	Babaçu	0,369	82,459
Cromatográfico	CAP	Babaçu	0,1359	97,086
Espectrofotométrico	CAG	Babaçu	0,2433	100,01
Cromatográfico	CAG	Babaçu	0,2414	124,82

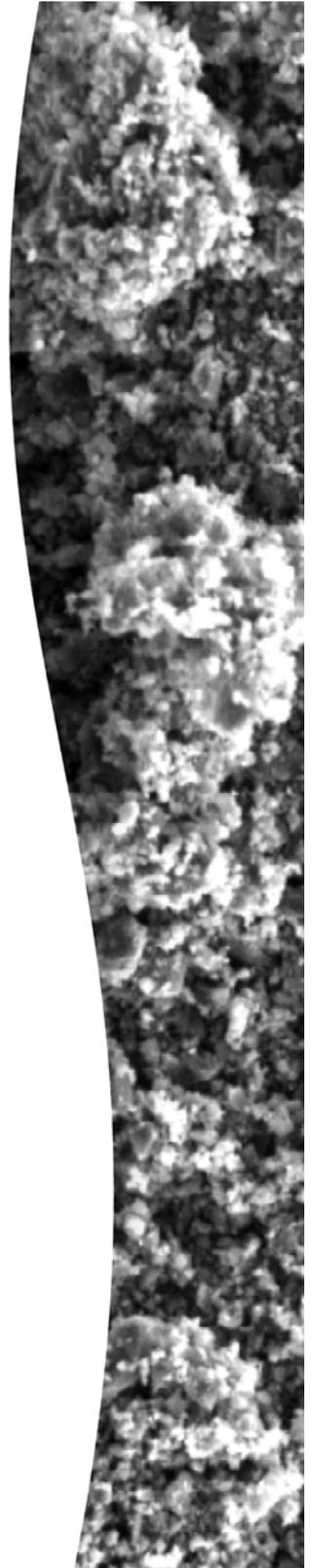
Observa-se através dos dados da Tabela 34 que os resultados para o herbicida hexazinona dos métodos espectrofotométrico e cromatográfico estão bem concordantes.

A Tabela 35 mostra os resultados obtidos para o herbicida diuron dos CAP 10 e 11 e CAG 10 e 11 por espectrofotometria e cromatografia.

**Tabela 35** Resultados obtidos do herbicida diuron pelos métodos espectrofotométrico e cromatográfico

Método	Tipo de Carvão	Matéria-Prima	1/n	Kf (mg/g).(L/mg) <sup>1/n</sup>
Espectrofotométrico	CAP	Babaçu	0,2288	393,53
Cromatográfico	CAP	Babaçu	0,2175	382,15
Espectrofotométrico	CAG	Babaçu	0,1245	353,92
Cromatográfico	CAG	Babaçu	0,1558	371,09

Os dados da Tabela 35 mostram a concordância nos resultados de Kf e 1/n dos métodos espectrofotométrico e cromatográfico para o herbicida diuron. Sendo assim é possível a utilização do método espectrofotométrico ao invés do cromatográfico.

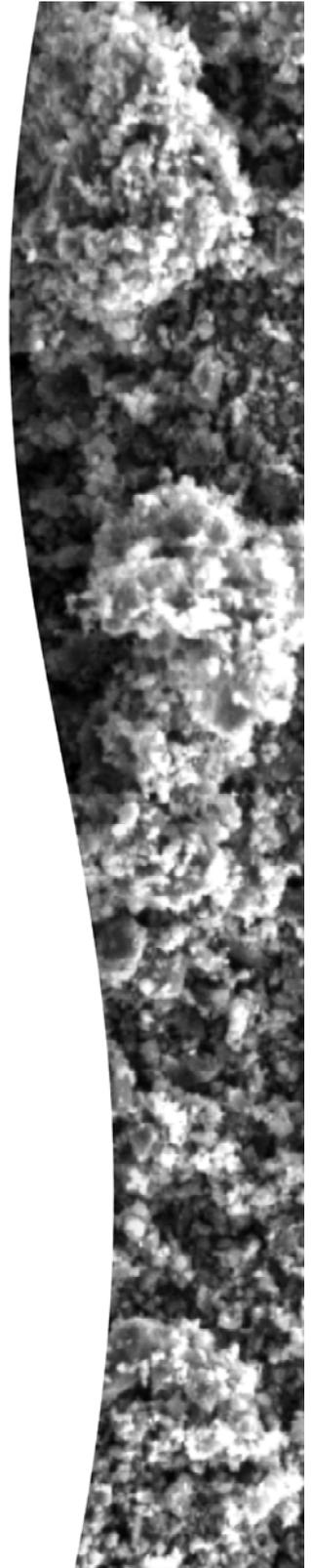


## ***5 CONCLUSÕES***

## 5 CONCLUSÕES

Através do presente trabalho pode-se concluir que:

- A caracterização das treze amostras de carvão ativado através da densidade, umidade, pH, teor de cinzas, índice de azul de metileno e número de iodo, foi um parâmetro importante na escolha correta das amostras de carvão ativado para a continuidade do estudo de adsorção.
- A determinação do número de iodo e o índice de azul de metileno mostraram ser uma ferramenta eficiente para a escolha dos carvões ativados uma vez que representam a quantidade de microporos e mesoporos presentes nas amostras de carvão.
- Os carvões provenientes da matéria-prima osso não tiveram resultados satisfatórios em relação ao número de iodo e índice de azul de metileno porque ocorre uma reação dos mesmos com a adição do ácido com forte liberação de gás.
- Todos os carvões estudados no presente trabalho são alcalinos portanto, sob este aspecto são mais adequados à remoção de substâncias ácidas e neutras.
- Os estudos de adsorção da mistura hexazinona e diuron mostraram através das isotermas que os CAP e CAG de babaçu foram os mais eficientes. Por este motivo eles foram estudados com os herbicidas separados por espectrofotometria e cromatografia.
- Os estudos de adsorção das isotermas de Freundlich realizados por espectrofotometria apresentaram capacidades adsorptivas ( $K_f$ ) maiores e melhores constantes de afinidade adsorptiva para o herbicida diuron do que para o herbicida hexazinona. Porém os dois herbicidas apresentaram boa capacidade adsorptiva.
- As isotermas de Freundlich para os resultados cromatográficos também mostraram maior eficiência na adsorção do herbicida diuron em relação a hexazinona, apresentando  $K_f$  superiores a 370  $((\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n})$  e  $1/n$  inferiores a 0,21.
- A validação do método espectrofotométrico em relação ao cromatógrafo mostrou que é possível a utilização do método espectrofotométrico que é mais rápido e de menor custo que a cromatografia a gás.



## ***7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

**7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Relatório de ingrediente Ativo – Hexazinona e Diuron. Disponível: <http://www.anvisa.gov.br> [acessado em 01/08/2006].
- ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C. *Produção e Caracterização de Carvão Ativado para Remoção de Microcistinas*. Mestre em Desenvolvimento de Processos Químicos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.
- ALÉM SOBRINHO, P; FERREIRA FILHO, S.S. *Aspectos cinéticos envolvidos no processo de adsorção em meios adsorvedores fixos utilizados no tratamento de água*. **ABES**. P.1170-1180, 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. EB-2133. Especificação do Carvão ativado Pulverizado, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. MB-3410. Determinação do número de iodo no carvão ativado pulverizado, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. MB –3413. Determinação da massa específica aparente no carvão ativado pulverizado, 1991.
- BAÇAOUI, A. *et al. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons olive – waste cakes*. **Carbon**. V. 39, p. 425-432, 2001.
- BANSAL, R. C. *et al. Active Carbon*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1988. 480 p.
- BOEHM, P.H. *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks on other carbons*. **Carbon**. V. 32, p.759-769, 1994.
- BRANDÃO, C. C. S. *et al. Remoção de Saxitoxinas por Diferentes Tipos de Carvão Ativado em Pó Produzidos no Brasil*. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.
- CARRARO, G. *Agrotóxico e meio ambiente: Uma Proposta de Ensino de Ciências e de Química*. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 1997.
- CERDEIRA, A. L., *et al. Biodegradação de herbicidas e Biorremediação. Microorganismos Degradadores do Herbicida Atrazina*. EMBRAPA. Jaguariúna, S.P, 2001.
- CIOLA, R.; *Fundamentos da Catálise*. Editora USP: Moderna 1, p. 377, 1981.
- CLAUDINO, A. *Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes*. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

COELHO, E. R. C. *Avaliação da Filtração lenta em Leitos de Areia e Carvão Ativado Granular na Remoção de Absorvância e Atrazina*. V Seminário Estadual sobre Saneamento e Meio Ambiente, Vitória – ES, 2003.

COELHO, E. R. C., VAZZOLER, H. *Capacidade de Adsorção Frente às isotermas de Langmuir e Freundlich para Atrazina em Materiais 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.

COUTINHO, A. R. *et al. Preparação e Caracterização de Carvões Ativados Produzidos A Partir da Borracha de Pneus Usados*. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005.

CRITTENDEM, J. C. *et al. Design considerations for GAC treatment of organic chemicals. Research and Technology*. V. 79, p. 74-83, 1998.

DI BERNARDO, L. DANTAS, A. D. B. *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. 2ª Ed. V.1 e V.2, Ed. Rima, São Carlos: 2005.

DI BERNARDO, L. *et al. Pré Oxidação com Cloro, Dióxido de Cloro e Ozônio, e Uso de Carvão Ativado para remoção de Substâncias Húmicas de Águas de Abastecimento*. 21º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

DI BERNARDO, L., COELHO, E. R. C. *Avaliação da Filtração Lenta em Leito de Areia e Carvão Ativado Granular e da Pré-Oxidação com Ozônio e peróxido de Hidrogênio na remoção de Matéria orgânica, Microrganismos e Atrazina*. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Disponível: <http://www.cnpma.embrapa.br> [acessado em 13/07/2007]

EXTOXNET.Diuron.1996.Disponível: <http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/diuron.htm>. <acessado em 04/09/2006>

EXTOXNET.Hexazinone.1996.Disponível: <http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/hexazinone.htm>. <acessado em 04/09/2006>

FERRACINI, V. L., *et al. Método para Determinação de Hexazinone e Tebutiuron em Água. Química Nova*. V.28, Nº 3, São Paulo, maio/Jun.: 2005.

Ficha de Informações de Segurança de produto Químico: FISPQ Nº 05/2002. Diuron Nortox 500 SC. Arapongas, 2004.

Ficha de Informações de Segurança de produto Químico: FISPQ Nº 30/2002. Velpar K GRDA. DuPont. Barueri, 2003.

FOUST, A. S., *et al. Princípios das Operações Unitárias*. 2.ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, Rio de Janeiro, 1982.

FRANCO, T. T., *et al.* *Predição da Porosidade e Capacidade de Adsorção em Carvões Ativadas Utilizando iodo e Azul de Metileno*. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005.

GEANKOPOLIS, C. J. *Transport Processes and Unit operations*. Prentice Hall. V. 2, p.697-747, ed. 30, New Jersey, 1993.

GONTIJO, L. C. *Preparação e Caracterização de Carvão Ativado de Endocarpo de coco da Bahia*. Dissertação de Mestrado. 1996. – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 1998.

<http://www.planetaorganico.com.br> [acessado em 18/05/2007]

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Disponível: <http://www.ibge.gov.br>, [acessado em 10/06/2007]

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA – IEA. Disponível: <http://www.iea.sp.gov.br> [acessado em 01/07/2006]

JACOMINI, A. E. (2006). Estudo da Presença de Herbicida Ametrina em águas, sedimentos e moluscos, nas bacias hidrográficas do Estado de São Paulo. Tese de doutorado Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, Ribeirão Preto SP.

JAGUARIBE, E. F.; *et al.* *The Performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. V. 22, Nº 1, São Paulo Jan./Mar. 2005.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS K 1474. **Test methods for activated carbon**, 1991.

KURODA, E.K. *et al.* *Caracterização e Escolha do Tipo de Carvão Ativado a Ser Empregado no Tratamento de Águas Contendo Microcistinas*. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

LANÇAS, F. M., LAVORENTI, A. *Monitoramento de Hexazinone e Diuron em Águas de Superfície (Rios) em Regiões Canavieiras do Estado de São Paulo*. ESALQ/USP. Piracicaba, 2003.

LANÇAS, F. M., BRONDI, S. H. G. *Development and Validation of a Mult-Residue Analytical Methodology to Determine the Presence of Selected Pesticides in Water Trough Liquid Chromatography*. **Sociedade Brasileira de Química**. V. 16, Nº 38, p.650-653, 2005.

LARGOSSE, S.; *et al.* *Water Adsorption on Carbon Molecular sieve Membranes: Experimental data and isotherm model*. **Carbon**. V.43, p.2769-2779, 2005.

MACHADO, S. A. S. , *et al.* *Adsorção de Ametrina em sedimento do Rio Mogi-Guaçu (Pirassununga, SP)*. XXVI Congresso Latinoamericano de Química. Junho, 2004.

MARCHETTO, M., FILHO. S. S. F. *Interferência do Processo de Coagulação na Remoção de Compostos Orgânicos Causadores de Gosto e Odor em Águas de Abastecimento Mediante Aplicação de Carvão Ativado em Pó*. **Engenharia Sanitária Ambiental**. V. 10, Nº. 03, Rio de Janeiro: Jul/set:2005.

MARQUES, M. N. *Avaliação do Impacto de Agrotóxicos em áreas de proteção Ambiental, Pertencentes à Bacia do Rio Ribeira do Iguape, São Paulo. Uma Contribuição à Análise Crítica da Legislação Sobre o Padrão de potabilidade*. Tese de Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear- Materiais. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

MCCABE, W. L; et al. *Unit operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill International Editions, V.2, p.811-835, 1993.

MEZZARI, I. A. *Utilização de Carvões Adsorventes para o Tratamento de Efluentes Contendo Pesticidas*. Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, resolução nº357 de 17 de março de 2005.

MONTEIRO, R. T. R., et al. *Uso de Agrotóxicos em Cana-de Açúcar na Bacia do Rio Corumbataí e o Risco de poluição Hídrica*. **Química Nova**. V. 28, Nº 6, São Paulo, Nov/Dez.: 2005.

NAJM, I. N. et al. Using powdered activated carbon: a critical review. **Jornal American Water Works Association**. V. 83, p. 65-76, 1991.

ORTIZ et al. *Estudo da estabilidade química da magnetita utilizada como adsorvedor na remoção de compostos orgânicos de soluções*. **Cerâmica**. V. 49, p.216-222, 2003.

OXENFORD, J. L., et al. Conference summary: *Practical aspects of the design and use of GAC*. **Journal American Water works Association**. p. 58-64, 1991.

PAERSONS, B. & WITT, J.M. *Pesticides in groundwater in the USA. A report of a 1988 survey of US States*; Oregon State University Extension Service, 1989.

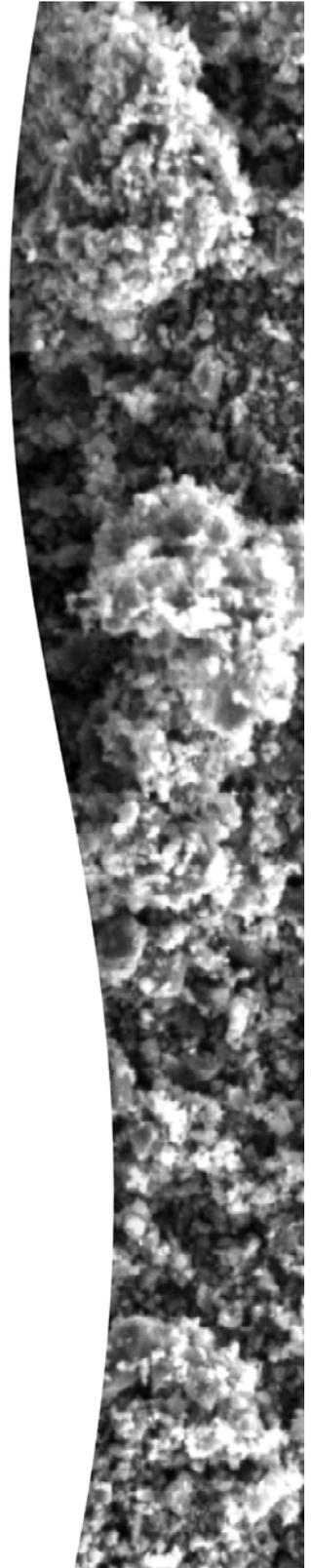
PECCI FILHO, R. *Desenvolvimento de Instalação de Filtração com carvão Ativado Impregnado com Prata para a Melhoria da Qualidade da Água de Consumo Humano*. Mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade de São Carlos, São Carlos, 2000.

PETRIE, A.J. et al. *The affectiveness of water treatment processes for removal of herbicides*. **The science of the Total Environment**. v. 135, p. 161-169, 1993.

PRATA, F., LAVORENTI, A. *Comportamento de Herbicidas no Solo: Influência da Matéria Orgânica*. **Revista Biociência**. V. 6, Nº2, p. 17-22, Taubaté, Jul/dez.: 2000.

RAMALHO, R. S. *Introduction to wastewater treatment process*. Faculty of science and Engineering, laval University, Quebec Canada, Academic Press, 1983.

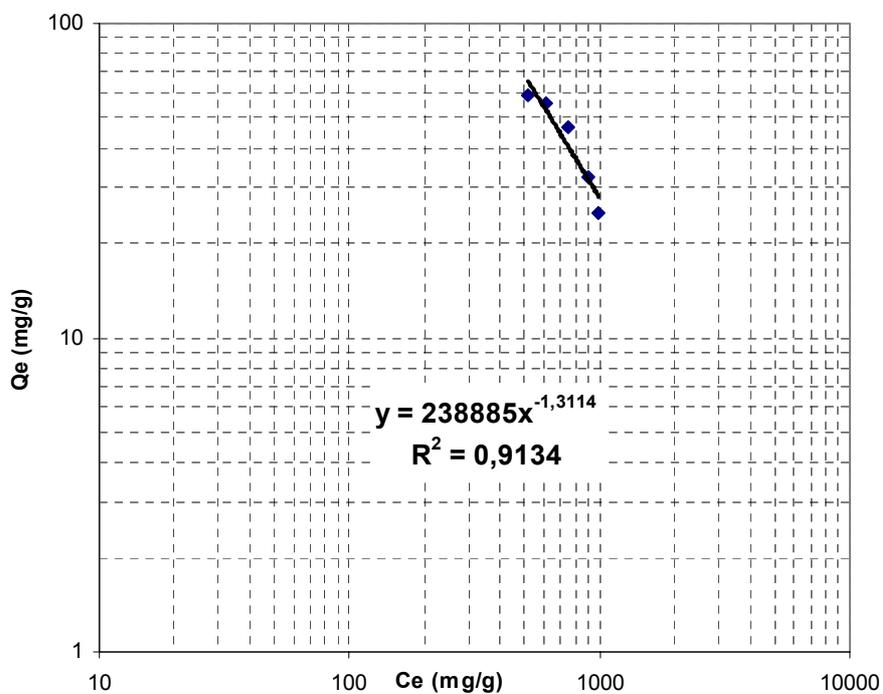
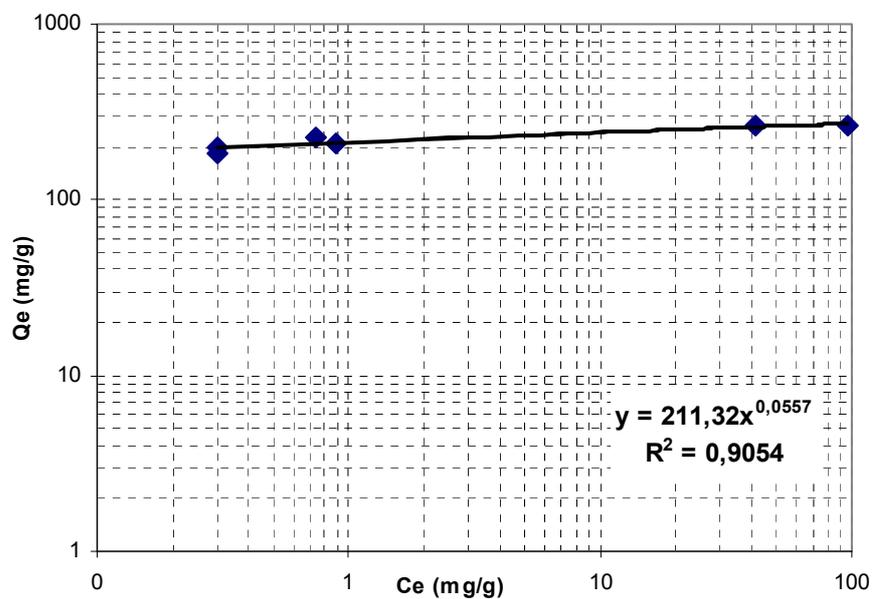
- RUTHVEN, M. D. *Enciclopedia of Separation technology*, V. 1, p.94-126, 1997.
- SÁ, L. D. R., *et al.* *Avaliação da percolação do Herbicida Tebuthiuron em Colunas de Solo ao Longo de 60 Dias*. XXVI Congresso Latino-americano de Química. Junho, 2004.
- SILVA, A. L. V. *Remoção de Microcistinas de Águas para Abastecimento em Sistema que Associa Unidades de Adsorção por Carvão Ativado em Pó e Flotação por Ar Dissolvido em Escala de Laboratório*. Dissertação de mestrado da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005.
- SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA – SINDAG. Disponível <http://www.sindag.com.br> .[acessado em 19/07/2006].
- SNOEYINK, V. L. *Adsorption of organic compounds em Water quality an treatment: a handbook of communit water supplies/ American water Works Association*. 4ª Ed. McGraw-Hill, 1990.
- SOARES, A. G.; *Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, p.15-25, Campinas, 2001.
- TEIXEIRA, A. G. V., *et al.* *Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno*. Química Nova, V.24, N° 6, 808-818, 2001.
- TOMITA, R. Y., *et al.* *Toxicidade da Mistura dos Herbicidas Atrazina e Diuron sobre Daphnia Similis ( Crustacea, Cladocera)*. **Instituto Biológico do Centro de pesquisa e Desenvolvimento de Proteção Ambiental**. V. 71, p.709-749, São Paulo: 2004.
- TROVÓ, A. G. *et al.* *Fotodegradação do Herbicida Tebuthiuron Utilizando Processo Foto-Fenton em Reator Solar em Fluxo*. XXVI Congresso Latinoamericano de Química. Junho, 2004.
- UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO – ÚNICA. Disponível <http://www.única.com.br> .[acessado em 01/07/2006].
- VAZZOLER, H. *Estudo da Adsorção do Pesticida Atrazina em Diferentes Águas utilizando como Adsorvente o Carvão Ativado*. Mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.
- VERAS, D. F., BRANDÃO, C. C. S. *Remoção do Perturbador Endócrino 17β-Estradiol por Diferentes Tipos de Carvão Ativado em Pó (CAP) Produzidos no Brasil – Avaliação em Escala de Bancada*. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte, set.: 2007.
- WINTERLIN *et al.* *Arch Environ Contam Toxicol*. V. 18, p.734-747, 1989.
- ZOGORSKY. J.S., *et al.* *The kinetics adsorption of phenols by granular activated carbon*. Journal of colloid and Interface Science, V.55, n°02, p.329-341, 1976.

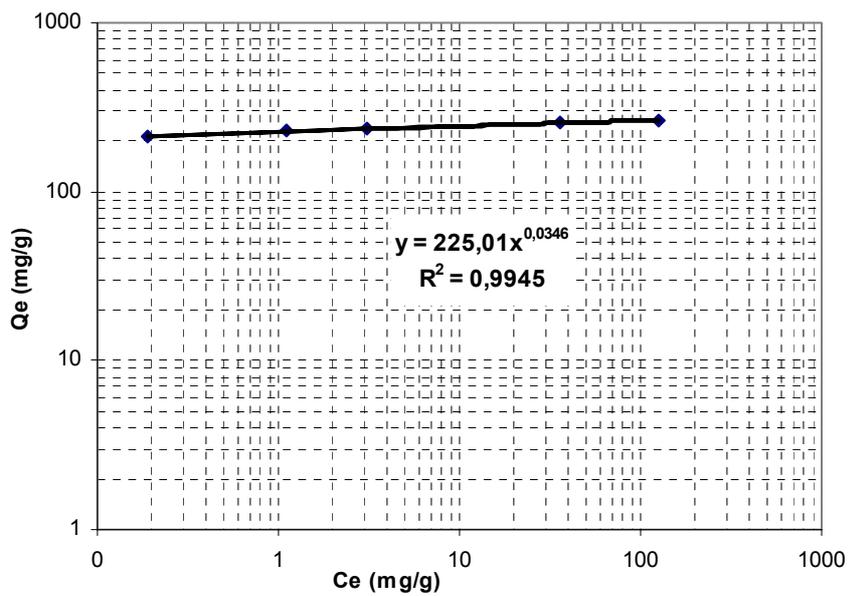


*APÊNDICES*

APÊNDICE A

Gráficos das isotermas de adsorção de azul de metileno para os CAG 1, 6, e 8.





## APÊNDICE B

### Curvas de calibração dos herbicidas hexazinona e diuron

