

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
AMBIENTAL**

Alcione Aparecida de Almeida Alves

**EMPREGO DA TECNOLOGIA DE ADSORÇÃO EM LEITO  
FIXO DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR PARA A  
REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS CARBAMATOS DA ÁGUA DE  
ABASTECIMENTO PÚBLICO**

Florianópolis

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Alves, Alcione Aparecida de Almeida  
Emprego da tecnologia de adsorção em leito fixo  
de carvão ativado granular para a remoção de  
agrotóxicos carbamatos da água de abastecimento  
público / Alcione Aparecida de Almeida Alves ;  
orientador, Mauricio Luiz Sens, 2017.  
190 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis,  
2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. potabilização de  
água. 3. tecnologia de adsorção. 4. carvão ativado  
granular. 5. carbamatos. I. Sens, Mauricio Luiz .  
II. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.  
III. Título.

Alcione Aparecida de Almeida Alves

**EMPREGO DA TECNOLOGIA DE ADSORÇÃO EM LEITO  
FIXO DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR PARA A  
REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS CARBAMATOS DA ÁGUA DE  
ABASTECIMENTO PÚBLICO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Luiz Sens.

Florianópolis

2017



Alcione Aparecida de Almeida Alves

**EMPREGO DA TECNOLOGIA DE ADSORÇÃO EM LEITO  
FIXO DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR PARA A  
REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS CARBAMATOS DA ÁGUA DE  
ABASTECIMENTO PÚBLICO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutora em Engenharia Ambiental”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Florianópolis, 20 de novembro de 2017.

---

Prof<sup>ª</sup>. Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr<sup>ª</sup>.  
Coordenadora do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Mauricio Luiz Sens, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof<sup>ª</sup>. Adriana Dervanoski da  
Luz, Dr<sup>ª</sup>.  
Universidade Federal da  
Fronteira Sul – *campus* Erechim

---

Prof<sup>ª</sup>. Maria Eliza Nagel Hassemer,  
Dr<sup>ª</sup>.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Paulo Belli Filho, Dr.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina



A Deus, à minha mãe e a minha  
família, pelo amor e apoio  
incondicional.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por não deixar que quaisquer obstáculos impedissem que este momento acontecesse e por todos os momentos vividos nesta jornada, bons ou ruins, todos contribuíram para o aprimoramento do ser humano que busco me tornar.

Ademais agradeço as pessoas incríveis que estiveram presentes durante todo o desenvolvimento deste estudo, em especial:

Ao meu esposo Ronaldo Alves, pelo companheirismo, por todo apoio, por me ouvir sempre, por encontrar a solução mais rápida, menos cansativa e mais objetiva para quase tudo nessa vida, por ser uma pessoa honesta e inigualável, que admiro muito e que tenho imenso orgulho em ter ao meu lado.

A minha filha Lara Alves, por me permitir sentir o mais lindo e puro amor do universo.

Aos meus irmãos Cleverson de Almeida (*in memorian*), Everton de Almeida e João Paulo de Almeida. A minha querida sogra Cirlei de Moraes Alves, minhas comadres e cunhadas Rosana Maria Alves, Rosângela Alves Ferneda e Rosineide Alves. Aos meus amados sobrinhos Raul Victor Lago de Almeida, Hellena Alves Ferneda, Heloíse Alves Ferneda, Arthur Alves Rodrigues. Aos meus afilhados Gabriel Telch Hech, Emily Fantinel Benevides e Davi Alves Rodrigues, por todos os bons sentimentos que despertam em mim.

Todos os louvores e agradecimentos a minha amada mãe pelo exemplo de ser humano, por ser a minha maior inspiração e pelo apoio incondicional durante todos os dias da minha vida.

Ao meu orientador, professor Mauricio Luiz Sens pela confiança depositada, por todo auxílio, colaboração, presteza e conhecimento.

Ao Laboratório de Potabilização de Água (LAPOÁ) representado pelos colegas e amigos Laura Cecília Müller, Thyara Campos Martins Nonato, Bruno Segalla Pizzolatti, Juliana Marques Schöntag, Fernando Hymnô, Tiago Guedes, Tiago Burgas, a todos os bolsistas que passaram pelo LAPOÁ durante estes quatro anos, em especial a minha colaboradora de laboratório Giselle Louise de Oliveira Ruiz.

Aos professores, aos membros da secretaria do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental e a todos os colaboradores, técnicos, guardas, responsáveis pela higienização dos ambientes, sou grata a cada um de vocês.

À Fundação Nacional da Saúde (FUNASA), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Fundação Nacional de Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) pelo financiamento do projeto e

a CAPES pela bolsa concedida durante um período importante do doutorado.

A Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) *campus* Cerro Largo/RS, local em que exerço com muito amor e comprometimento as atividades de Ensino, Pesquisa e Extensão.

A Catiane Pelissari pela acolhida em Florianópolis, amizade durante todo esse percurso, por dividir alegrias e tristezas, trabalho e descontração, tempos de calma e de muitas tarefas a serem executadas ao mesmo tempo. Simplesmente por tudo que representa como ser humano digno que és.

A todos os meus amigos de longa data, em especial a Fabricia Destro Guizzo e a Juliana Pasini Medeiros, grandes incentivadoras. E, a todos os amigos mais recentes que se tornaram também muito importantes em minha vida. Obrigada!

Que o trabalho dedicado às causas ambientais não represente o sustento de poucos, mas a sobrevivência de muitos.

**Alcione A. A. Alves**



## RESUMO

Em virtude da detecção de agrotóxicos carbamatos após o tratamento convencional de potabilização da água e considerando os seus efeitos deletérios à saúde humana, o desempenho da tecnologia de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular (CAG) na remoção de carbaril, metomil e carbofurano da água de abastecimento público foi investigado neste estudo. Para descrever a dinâmica de funcionamento da coluna de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular (CALF-CAG) realizaram-se três procedimentos experimentais (PE) e um procedimento analítico de validação do método cromatográfico. Na validação do procedimento de medição (VPM) em cromatografia líquida de alta eficiência com derivatização pós-coluna foram atendidas as exigências das aplicações analíticas quanto à seletividade, linearidade, intervalo, precisão, exatidão, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) destes carbamatos em águas de abastecimento público. A VPM foi considerada linear ( $0,5$  a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ), precisa (desvio padrão relativo  $< 5 \%$ ), exata ( $98,6 \%$  a  $103,6 \%$ ), específica e seletiva (não houve sobreposição de picos cromatográficos). Os LD e LQ corresponderam a  $0,0082 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,0273 \mu\text{g L}^{-1}$  (carbaril),  $0,0472 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,0157 \mu\text{g L}^{-1}$  (metomil),  $0,0042 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,0140 \mu\text{g L}^{-1}$  (carbofurano), respectivamente. No PE I, a caracterização do CAG referente à área superficial ( $754,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), tamanho médio de poros ( $20,79 \text{ \AA}$ ), volume médio de poros ( $0,392 \text{ g cm}^{-3}$ ), teor de cinzas ( $11,32 \% \pm 1 \%$ ), densidade aparente ( $0,47 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$ ), pH ( $10,01 \pm 0,02$ ), pH do ponto de carga zero ( $7,49 \pm 0,01$ ), teor de materiais voláteis ( $7,36 \% \pm 0,5 \%$ ), teor de umidade ( $2,22 \% \pm 0,1 \%$ ), índice de iodo ( $837,0 \pm 4,92 \text{ mg g}^{-1}$ ), índice de azul de metileno ( $113,5 \pm 1,57 \text{ mg g}^{-1}$ ) e as imagens do CAG obtidas por meio da micrografia eletrônica de varredura confirmaram que este adsorvente possui características físico-químicas e estruturais favoráveis à adsorção de carbamatos. Por meio da comparação da saturação da CALF-CAG<sub>DIP</sub> para determinar a difusividade intrapartícula predominante (DIP) em relação ao teste rápido em coluna de escala reduzida (TRCER) sob difusividade constante (DC) e ao TRCER sob difusividade proporcional (DP) confirmou-se que a DIP foi a DC. Desta forma, puderam-se estimar as condições operacionais da CALF-CAG em escala real, sendo estas: de 1 a 1,410 mm de diâmetro do CAG; relação entre o diâmetro interno da CALF e o diâmetro do CAG  $\geq 50$ ; tempo de contato de leito vazio de 3 min e taxa de aplicação superficial (TAS) de  $240 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . No PE II, os ensaios de adsorção entre o CAG e os carbamatos foram realizados em reator batelada e

CALF-CAG<sub>DIP</sub>. Os resultados demonstraram que os dados de equilíbrio monocomponente e multicomponente foram melhores ajustados à isoterma de Langmuir-Freundlich. A cinética de adsorção foi descrita mais precisamente pelo modelo de pseudo-segunda ordem. E, os valores negativos dos parâmetros termodinâmicos de entropia ( $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  (-16,2, -9,8, -0,5)), entalpia ( $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  (-9,2, -6,7, -4,1)) e energia livre Gibbs ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  (-4,583, -3,841, -4,021)) condizentes ao carbaril, ao metomil e ao carbofurano, respectivamente, confirmaram um processo de adsorção exotérmico, de natureza física e espontâneo. No PE III, a CALF-CAG operou sob as seguintes condições: 1 mm de granulometria do CAG; 2,35 m de altura; 40 mm de diâmetro interno; 1 m de altura do leito fixo de CAG; 15 cm de camada suporte; 6 min TCLV; 240 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> de TAS e concentração inicial de 25 µg L<sup>-1</sup> de carbamatos na água abastecimento público. De acordo com os resultados obtidos, a microfiltração (MF) da água previamente a adsorção favoreceu a remoção máxima dos carbamatos (100 %) devido à menor competição por sítios ativos do CAG. O procedimento de retrolavagem contribuiu para a recuperação parcial do desempenho da filtragem hidráulica e possibilitou identificar a saturação em 108 h na CALF-CAG e em 240 h na CALF-CAG precedida por MF. Considerando os resultados de remoção de carbamatos na CALF-CAG e MF seguida da CALF-CAG comprovou-se por meio da análise estatística que estas diferem entre si com um nível de significância de 95 %. Ao comparar os resultados obtidos em relação à remoção dos carbamatos em água de abastecimento público sob distintas condições operacionais (PE I, II e III) identificou-se a maior eficiência quando a CALF-CAG operou com MF previamente a adsorção, retrolavagem periódica, 240 m<sup>3</sup> m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup> de TAS, 1 mm de granulometria média do CAG. Estas condições operacionais foram consideradas como alternativas promissoras para a maximização da remoção de carbaril, metomil e carbofurano por meio da tecnologia de adsorção em leito fixo de CAG.

**Palavras-chave:** potabilização de água, tecnologia de adsorção, leito fixo, carvão ativado granular, carbamatos.

## ABSTRACT

Due to the detection of pesticides carbamates after conventional water treatment and considering their deleterious effects on human health, the performance of adsorption technology in fixed bed of granular activated carbon (CAG) in the removal of carbaryl, methomyl and carbofuran from water supply was investigated. In order to describe the dynamics of the in fixed bed adsorption column of granular activated carbon (FBCA-GAC), three experimental procedures (EP) and an analytical procedure for the validation of the chromatographic method were performed. In the validation of the measurement procedure (VMP) in high performance liquid chromatography with post-column derivatization, the requirements of the analytical applications for selectivity, linearity, range, accuracy, detection limit (DL) and quantification (QL) of carbamates in public water supply. The VMP was considered linear (0.5 to 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), accurate (relative standard deviation  $< 5\%$ ), exact (98.6% to 103.6%), specific and selective (there was no overlap of chromatographic peaks). The DL and QL corresponded to 0.0082  $\mu\text{g L}^{-1}$  and 0.0273  $\mu\text{g L}^{-1}$  (carbaryl), 0.0472  $\mu\text{g L}^{-1}$  and 0.0157  $\mu\text{g L}^{-1}$  (methomyl), 0.0042  $\mu\text{g L}^{-1}$  and 0.0140  $\mu\text{g L}^{-1}$  (carbofuran), respectively. In the EP the characterization of the CAG relative to the surface area (754.00  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), pore size (20,79  $\text{\AA}$ ), pore volume (0,392  $\text{g cm}^{-3}$ ), ash content (11.32%  $\pm 1\%$ ), density (0.47  $\pm 0.01 \text{ g cm}^{-3}$ ), pH (10.01  $\pm 0.02$ ), zero charge point pH (7.49  $\pm 0.01$ ), content of volatile materials (7.36%  $\pm 0.5\%$ ), moisture content (2.22%  $\pm 0.1\%$ ), iodine number (837.0  $\pm 4.92 \text{ mg g}^{-1}$ ), methylene blue number (113.5  $\pm 1.57 \text{ mg g}^{-1}$ ) and adsorbent images obtained by scanning electron micrograph confirmed that CAG has physicochemical and structural characteristics favorable to the adsorption of carbamates. By comparing the saturation of FBCA-GAC<sub>PID</sub> (predominant intraparticle diffusivity) in relation to rapid small-scale column test (RSSCT) test under constant diffusivity (CD) and to the RSSCT under proportional diffusivity (PD), it was confirmed that PID was to CD. In this way, the operational conditions of the FBCA-GAC in real scale could be estimated, being these: from 1 to 1,410 mm of CAG diameter; relation between the internal diameter of the FBCA-GAC and the diameter of the CAG  $\geq 50$ ; time of empty bed contact time (EBCT) of 3 min and surface application rate (SAR) of 240  $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . In EP II, batch reactor adsorption assays were performed. The results showed that the single-component and multicomponent equilibrium data were better fitted to the Langmuir-Freundlich isotherm. The adsorption

kinetics were described more precisely by the pseudo-second order model. And the negative values of the thermodynamic entropy parameters ( $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  (-16.2, -9.8, -0.5)), enthalpy ( $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  (-9.2, -6.7, -4.1)) and free energy Gibbs ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  (-4.583, -3.841, -4.021)) corresponding to the carbaryl, methomyl and carbofuran, respectively, confirmed an exothermic adsorption process, of a physical and spontaneous nature. In EP III, the main design parameters of FBCA-GAC were: 1 mm CAG granulometry; 2.35 m high; 40 mm internal diameter; 1 m height of the fixed bed of CAG; 15 cm of support layer; 6 min EBCT;  $240 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  of SAR and initial concentration of carbamates of  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  in water. According to the results, microfiltration (MF) of water previously adsorbed favored the maximum removal of carbamates (between 80 and 100%) due to the reduced competition for active sites of CAG. The backwashing procedure contributed to the partial recovery of the hydraulic filtration performance and made it possible to identify saturation at 108 h in FBCA-GAC and at 240 h in the FBCA-GAC preceded by MF. Considering a significance level of 95 % ( $p < 0.05$ ), the true and apparent color parameters, turbidity and removal of carbaryl, methomyl and carbofuran presented  $p < 0.05$ , attesting that there is a statistical difference between the means of the results of FBCA-GAC compared to FBCA-GAC with prior MF. When comparing the results obtained in relation to the removal of the carbamates in public water under different operating conditions (EP I, II and III), it was identified that the higher efficiency of CAG fixed bed adsorption technology occurred when FBCA-GAC was run with MF before adsorption, periodic backwashing,  $240 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  of TAS, 1 mm of mean CAG granulometry. These operating conditions were considered as promising alternatives for maximizing the removal of carbaryl, methomyl and carbofuran by CAG fixed bed adsorption technology.

**Keywords:** water purification, adsorption technology, fixed bed, granular activated carbon, carbamates.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural do carbaril.....	38
Figura 2 – Fórmula estrutural do metomil.....	39
Figura 3 – Fórmula estrutural do carbofurano.....	40
Figura 4 – Principais tecnologias de tratamento de água para consumo humano.....	42
Figura 5 – Isotermas de adsorção.....	57
Figura 6 – Adsorção competitiva.....	62
Figura 7 – Curva de ruptura.....	64
Figura 8 – Diagrama estrutural dos procedimentos experimentais e analítico.....	71
Figura 9 – Representação esquemática da coluna de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular em escala piloto.....	78
Figura 10 – Representação esquemática da coluna de adsorção em escala reduzida sob difusividade constante.....	80
Figura 11 – Representação esquemática da coluna de adsorção em escala reduzida sob difusividade proporcional.....	81
Figura 12 – Representação esquemática da planta piloto da CALF-CAG e MF+CALF-CAG.....	86
Figura 13 – Detecção dos picos cromatográficos correspondentes ao carbaril, metomil e carbofurano.....	91
Figura 14 – Detecção dos picos cromatográficos de carbamatos, destacando-se carbaril, metomil e carbofurano – Método 531.2 (USEPA, 2001).....	91
Figura 15 – Detecção dos picos cromatográficos correspondentes ao carbaril, metomil e carbofurano ( $250 \mu\text{g L}^{-1}$ ).....	92
Figura 16 – Detecção dos picos cromatográficos correspondentes ao carbaril, metomil e carbofurano ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ).....	93
Figura 17 – Cromatograma da água tratada por sistema convencional (a) ATSC sem carbamatos; (b) ATSC fortificada com carbaril, metomil e carbofurano.....	95
Figura 18 – Curvas de calibração do carbaril [ $0,5$ a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ], com seus respectivos coeficientes de correlação linear.....	96
Figura 19 – Curvas de calibração do metomil [ $0,5$ a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ], com seus respectivos coeficientes de correlação linear.....	96
Figura 20 – Curvas de calibração do carbofurano [ $0,5$ a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ], com seus respectivos coeficientes de correlação linear.....	97
Figura 21 – Micrografia eletrônica de varredura do adsorvente CAG.....	106
Figura 22 – Saturação da coluna de adsorção em escala piloto sob difusividade constante.....	108

Figura 23 – Aumento da pressão na CALF-CAG <sub>DIF</sub> .....	109
Figura 24 – Variação da absorvância durante a operação da CALF-CAG <sub>DIP</sub> .....	110
Figura 25 – Variação da turbidez durante a operação da CALF-CAG <sub>DIP</sub> . .....	110
Figura 26 – Variação da cor aparente e verdadeira durante a operação da CALF-CAG <sub>DIP</sub> . ....	111
Figura 27 – Saturação da coluna de adsorção em escala reduzida sob DP. ....	112
Figura 28 – Saturação da coluna de adsorção em escala reduzida sob DC.....	112
Figura 29 – Remoção de turbidez e variação da pressão por meio da coluna de adsorção do TRCER-DP.....	113
Figura 30 – Remoção de turbidez e variação da pressão por meio coluna de adsorção do TRCER-DC.....	113
Figura 31 – Remoção de cor aparente e verdadeira por meio da coluna de adsorção do TRCER-DP. ....	114
Figura 32 – Remoção de cor aparente e verdadeira por meio da coluna de adsorção do TRCER-DC.....	114
Figura 33 – Difusividade intrapartícula predominante. ....	115
Figura 34 – Adsorção de carbaril sob diferentes concentrações iniciais a 25 °C. ....	120
Figura 35 – Adsorção de metomil sob diferentes concentrações iniciais a 25 °C. ....	120
Figura 36 – Adsorção de carbofurano sob diferentes concentrações iniciais a 25 °C.....	121
Figura 37 – Adsorção de multicomponente (carbaril, metomil e carbofurano) sob concentração de 25 µg L <sup>-1</sup> a 25 °C.....	121
Figura 38 – Adsorção de carbaril [25 µg L <sup>-1</sup> ] em diferentes temperaturas. .....	123
Figura 39 – Adsorção de metomil [25 µg L <sup>-1</sup> ] em diferentes temperaturas.....	123
Figura 40 – Adsorção de carbofurano [25 µg L <sup>-1</sup> ] em diferentes temperaturas.....	123
Figura 41 – Adsorção multicomponente sob concentração de 25 µg L <sup>-1</sup> e 15 °C. ....	124
Figura 42 – Adsorção multicomponente sob concentração de 25 µg L <sup>-1</sup> e 25 °C. ....	124
Figura 43 – Adsorção multicomponente sob concentração de 25 µg L <sup>-1</sup> e 35 °C. ....	124

Figura 44 – Gráficos Arrhenius e Eyring da adsorção de carbamatos em CAG (temperatura em unidade Kelvin). .....	126
Figura 45 – Quantidade de carbamatos adsorvidos em CAG no equilíbrio <i>versus</i> concentração inicial a 25 °C – adsorção monocomponente. ....	127
Figura 46 – Quantidade de carbamatos adsorvidos em CAG no equilíbrio <i>versus</i> concentração inicial a 25 °C – adsorção multicomponente. ....	128
Figura 47 – Isoterma monocomponente - carbaril. ....	129
Figura 48 – Isoterma monocomponente - metomil .....	129
Figura 49 – Isoterma monocomponente - carbofurano. ....	130
Figura 50 – Isoterma multicomponente - carbaril, metomil e carbofurano. ....	130
Figura 51 – Gráfico de Van't Hoff monocomponente (carbaril, metomil e carbofurano). ....	133
Figura 52 – Gráfico de Van't Hoff multicomponente (carbaril, metomil e carbofurano). ....	133
Figura 53 – Curvas de ruptura dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano. ....	134
Figura 54 – Variação do valor do pH durante a operação da CALF-CAG. ....	140
Figura 55 – Variação da absorvância a 254 nm durante a operação da CALF-CAG. ....	141
Figura 56 – Variação da condutividade durante a operação da CALF-CAG. ....	142
Figura 57 – Remoção de cor verdadeira durante a operação da CALF-CAG. ....	143
Figura 58 – Remoção de cor aparente durante a operação da CALF-CAG. ....	143
Figura 59 – Remoção de turbidez durante a operação da CALF-CAG. ....	144
Figura 60 – Retrolavagem na CALF-CAG. ....	146
Figura 61 – Eficiência da remoção de carbaril, metomil e carbofurano por meio da CALF-CAG. ....	147
Figura 62 – Eficiência da remoção de carbaril, metomil e carbofurano por meio da MF+CALF-CAG. ....	148
Figura 63 – Imagens do carvão ativado granular obtidas por meio da Micrografia Eletrônica de Varredura. ....	149
Figura 64 – Síntese dos valores dos parâmetros de monitoramento de qualidade da água tratada por meio do teste rápido em coluna de escala reduzida - procedimento experimental I. ....	157

Figura 65 – Síntese dos valores dos parâmetros de monitoramento de qualidade da água tratada por meio da coluna de adsorção em leito fixo de CAG de determinação da difusividade intrapartícula - procedimento experimental I e II.....	158
Figura 66 – Síntese dos valores dos parâmetros de monitoramento de qualidade da água tratada por meio da coluna de adsorção em leito fixo de CAG em escala piloto - procedimento experimental III.....	159
Figura 67 – Laudo de análise correspondente a área superficial, volume e tamanho de poros do CAG realizado por: Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.....	190

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas das principais características dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano. ....	41
Tabela 2 – Algumas das principais pesquisas realizadas no Brasil sobre a detecção de agrotóxicos em mananciais hídricos e em águas de abastecimento público. ....	45
Tabela 3 – Principais aplicações do carvão ativado para a potabilização de água. ....	48
Tabela 4 – Classificação dos poros de carvão ativado. ....	51
Tabela 5 – Padrão de potabilidade da água de abastecimento público. .	68
Tabela 6 – Parâmetros das análises físicas, químicas e texturais do carvão ativado granular. ....	76
Tabela 7 – Parâmetros de dimensionamento das colunas de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular em escala reduzida e piloto.....	87
Tabela 8 – Parâmetros físicos e químicos da água de abastecimento público.....	88
Tabela 9 – Algumas das principais pesquisas de determinação de carbamatos por meio da CLAE com detector de fluorescência e derivatização pós-coluna. ....	93
Tabela 10 – Avaliação da precisão e da exatidão do método para análise de carbaril por CLAE com derivatização pós-coluna.....	98
Tabela 11 – Avaliação da precisão e da exatidão do método para análise de metomil por CLAE com derivatização pós-coluna.....	99
Tabela 12 – Avaliação da precisão e da exatidão do método para análise de carbofurano por CLAE com derivatização pós-coluna.....	99
Tabela 13 – Valores dos limites de detecção e de quantificação dos carbamatos.....	100
Tabela 14 – Parâmetros físicos, químicos e estruturais de caracterização do carvão ativado granular. ....	104
Tabela 15 – Remoção de carbamatos por diferentes diâmetros de CAG. ....	107
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos de adsorção calculados pelos modelos de pseudo-primeira ordem ( $k_1$ ) e pseudo-segunda ordem ( $k_2$ ) ( $T = 25$ °C). ....	122
Tabela 17 – Parâmetros cinéticos da adsorção em CAG sob três temperaturas diferentes e concentração de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de carbamatos. .	125
Tabela 18 – Parâmetros termodinâmicos de ativação para o adsorvente (CAG).....	126
Tabela 19 – Parâmetros de isotermas para remoção de carbamatos por CAG sob três diferentes temperaturas.....	131

Tabela 20 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção para o adsorvente CAG.....	133
Tabela 21 – Resultados da qualidade da água de estudo.....	139
Tabela 22 – Comparação dos resultados obtidos no tratamento da água por CALF-CAG e MF+CALF-CAG.....	150

## LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária  
APHA - *American Public Health Association*  
ASTM - *American Society for Testing and Material*  
ATSC - Água tratada por sistema convencional  
AWWA - *American Water Works Association*  
BET - Brunauer, Emmet e Teller  
BJH - Barret, Joyner e Halenda  
CAG - Carvão ativado granular  
CALF - Coluna de adsorção em leito fixo  
CASAN - Companhia Catarinense de Águas e Saneamento  
CAP - Carvão ativado pulverizado  
CC - Curva de calibração  
 $C_e$  - Concentração do adsorvato remanescente na solução no equilíbrio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )  
CEE - Comunidade Europeia Econômica  
CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência  
CLAE-EM - Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas  
 $C_{MD}$  - Concentração média determinada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )  
 $C_{me}$  - Concentração média experimental ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )  
CMP-TA - Concentração máxima permitida para o total de agrotóxicos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )  
COD - Carbono orgânico dissolvido  
 $C_t$  - Concentração teórica ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )  
 $C_0$  - Concentração inicial do adsorvato ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )  
d - Diâmetro da partícula de CAG (m)  
 $d_{eq}$  - Diâmetro equivalente da partícula de CAG (mm)  
DC - Difusividade constante  
 $D_p$  - Desvio padrão ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )  
DP - Difusividade proporcional  
 $d_{p,real}$  - Diâmetro médio das partículas na coluna em escala real (m)  
DPa - Desvio padrão do intercepto com o eixo do Y  
 $d_{p,red}$  - Diâmetro médio das partículas da coluna em escala reduzida (m)  
 $D_{RP}$  - Desvio padrão relativo (%)  
E - Exatidão (%)  
 $E_r$  - Eficiência de remoção do adsorvato (%)  
ETA - Estação de tratamento de água  
h - Velocidade inicial da reação ( $\mu\text{g g}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
IC - Inclinação da curva de calibração  
IPCS - *International Programme on Chemical Safety*  
J - Perda de carga unitária ( $\text{kPa m}^{-1}$ )  
JIS - *Japanese Industrial Standard*  
 $K_{\text{dif}}$  - Coeficiente de difusão intrapartícula ( $\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ )  
 $K_e$  - Constante de equilíbrio em temperaturas definidas proveniente da isoterma de adsorção empregada no ajuste dos dados  
 $k_{F(1,2,\dots)}$  - Constante de Freundlich ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )  
 $k_L$  - Constante empírica de Langmuir ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ )  
 $K_{\text{LF}}$  - Constante de afinidade de adsorção Langmuir-Freundlich ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ )  
 $K_{\text{oc}}$  - Coeficiente de partição solo-água  
 $K_{\text{ow}}$  - Coeficiente de partição octanol-água  
 $k_1$  - Constante de velocidade de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $k_2$  - Constante de velocidade de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{min}^{-1}$ )  
LAPOÁ - Laboratório de Potabilização das Águas  
LD - Limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )  
LQ - Limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )  
 $m_a$  - Massa de carvão ativado granular (g)  
MON - Matéria orgânica natural  
n - Índice de heterogeneidade do sistema  
NRMMC - *Natural Resource Management Ministerial Council*  
OPAS - Organização Pan-americana da Saúde  
pH - Potencial Hidrogeniônico  
Q - vazão ( $\text{L s}^{-1}$ )  
 $q_e$  - Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )  
 $q_e^{\text{máx}}$  - Quantidade máxima de adsorvato adsorvido para a formação de uma monocamada completa ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )  
 $q_t$  - Quantidade de adsorvato na fase sólida no tempo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )  
R - Constante universal dos gases ( $\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )  
 $R_L$  - Fator de separação  
RT-C03 - Regulamento técnico do carbaril  
RT-C06 - Regulamento técnico do carbofurano  
RT-M17 - Regulamento técnico do metomil  
T - Temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ )  
t - Tempo necessário para atingir o equilíbrio da adsorção (min)  
 $Ta_{\text{e,real}}$  - Taxa de aplicação superficial na coluna em escala real ( $\text{m s}^{-1}$ )  
TE - Taxa de exaustão (kg de CAG  $\text{m}^3$  de água tratada)  
TRCER - Teste rápido em coluna de escala reduzida

$TCLV_{ered}$  - Tempo de contato em leito vazio na coluna em escala reduzida (min)

$TCLV_{ereal}$  - Tempo de contato em leito vazio na coluna em escala real (min)

$TCLV$  - Tempo de contato em leito vazio

$t_{ered}$  - Tempo de operação em escala reduzida (min)

$t_{ereal}$  - Tempo de operação em escala real (min)

USEPA - *United State Environmental Protection Agency*

UTPA - Unidades Transportáveis para Potabilização da Água

UV - Ultravioleta

VMP - Valores máximos permitidos

VPM - Validação do procedimento de medição

X - Coeficiente de dependência do tamanho da partícula

w - Massa de adsorvente (g)

WHO - *World Health Organization*

## Símbolos

[ ] - Concentração

## Letras gregas

$\Delta G^{\circ}_{ads}$  - Energia livre de Gibbs na adsorção

$\Delta H^{\circ}_{ads}$  - Entalpia na adsorção

$\Delta S$  - Entropia na adsorção

$\Delta G$  - Energia livre de Gibbs de ativação

$\Delta H$  - Entalpia de ativação

$\Delta S$  - Entropia de ativação



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>31</b>
1.1	JUSTIFICATIVA.....	32
1.2	HIPÓTESE.....	33
1.3	OBJETIVOS .....	34
<b>1.3.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>34</b>
<b>1.3.2</b>	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>34</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>35</b>
2.1	AGROTÓXICOS CARBAMATOS .....	35
<b>2.1.1</b>	<b>Carbaril.....</b>	<b>38</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Metomil .....</b>	<b>39</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Carbofurano .....</b>	<b>40</b>
2.2	REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS EM TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO.....	42
2.3	TECNOLOGIA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO DE CAG NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO.....	47
<b>2.3.1</b>	<b>Carvão ativado granular .....</b>	<b>50</b>
2.3.1.1	Principais formas de ativação do CAG .....	52
2.4	PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DA ADSORÇÃO.....	52
<b>2.4.1</b>	<b>Modelos cinéticos.....</b>	<b>54</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Termodinâmica de adsorção .....</b>	<b>56</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Isotermas de adsorção.....</b>	<b>57</b>
2.4.3.1	Isotermas de adsorção aplicáveis a monocomponentes .....	58
2.4.3.2	Isotermas de adsorção aplicáveis a multicomponentes .....	60
2.4.3.3	Adsorção competitiva.....	62
<b>2.4.4</b>	<b>Ensaio de adsorção em reator batelada e coluna de adsorção em leito fixo.....</b>	<b>63</b>
2.4.4.1	Teste rápido em coluna de escala reduzida .....	65
2.5	LEGISLAÇÃO NACIONAL E INTERNACIONAL DE DELIMITAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CARBAMATOS EM ÁGUA POTÁVEL .....	67
2.6	MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CARBAMATOS .....	68
<b>2.6.1</b>	<b>Validação do método cromatográfico.....</b>	<b>69</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>71</b>
3.1	PROCEDIMENTO ANALÍTICO I.....	72
<b>3.1.1</b>	<b>Água de abastecimento público.....</b>	<b>72</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Validação do método cromatográfico.....</b>	<b>72</b>
3.1.2.1	Seletividade .....	73
3.1.2.2	Linearidade e intervalo.....	74
3.1.2.3	Precisão .....	74

3.1.2.4	Limite de detecção .....	74
3.1.2.5	Exatidão .....	75
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL I.....	76
<b>3.2.1</b>	<b>Caracterização e preparo do carvão ativado granular.....</b>	<b>76</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Influência do diâmetro médio da partícula de CAG na adsorção de carbamatos .....</b>	<b>77</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Predição da difusividade intrapartícula predominante....</b>	<b>77</b>
3.2.3.1	Ensaio para determinação da difusividade intrapartícula predominante - coluna de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular .....	78
3.2.3.2	Ensaio sob difusividade constante em coluna de escala reduzida .....	79
3.2.3.3	Ensaio sob difusividade proporcional em coluna de escala reduzida .....	81
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL II .....	82
<b>3.3.1</b>	<b>Adsorção em reator batelada.....</b>	<b>82</b>
3.3.1.1	Equilíbrio e cinética de adsorção .....	82
3.3.1.2	Termodinâmica de adsorção .....	83
<b>3.3.2</b>	<b>Adsorção multicomponente em escala piloto.....</b>	<b>83</b>
3.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL III .....	84
<b>3.4.1</b>	<b>Coluna de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular .....</b>	<b>84</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Coluna de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular precedida por microfiltração .....</b>	<b>85</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Qualidade da água de abastecimento público pré e pós tratamento .....</b>	<b>88</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Análise estatística .....</b>	<b>88</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>89</b>
4.1	ARTIGO 1 .....	89
<b>4.1.1</b>	<b>Relevância e objetivo .....</b>	<b>89</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Resultados e discussões.....</b>	<b>90</b>
4.1.2.1	Seletividade.....	94
4.1.2.2	Linearidade e intervalo .....	95
4.1.2.3	Precisão e exatidão.....	98
4.1.2.4	Limites de detecção e quantificação .....	100
4.1.2.5	Considerações finais e recomendações .....	101
4.2	ARTIGO 2 .....	103
<b>4.2.1</b>	<b>Relevância e objetivo .....</b>	<b>103</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Resultados e discussões.....</b>	<b>104</b>
4.2.2.1	Caracterização do carvão ativado granular .....	104

4.2.2.2	Eficiência de adsorção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano por diferentes granulometrias de carvão ativado granular .....	107
4.2.2.3	Saturação da coluna de adsorção em leito fixo de CAG em escala piloto para a determinação DIP .....	107
4.2.2.4	Saturação da coluna de adsorção em escala reduzida .....	112
4.2.2.5	Predição de valores da coluna de adsorção de escala real....	116
4.2.2.6	Considerações finais e recomendações .....	117
4.3	ARTIGO 3.....	118
<b>4.3.1</b>	<b>Relevância e objetivo.....</b>	<b>118</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Resultados e discussões.....</b>	<b>119</b>
4.3.2.1	Adsorção de carbamatos em reator batelada .....	119
4.3.2.2	Adsorção multicomponente em CALF-CAG <sub>DIP</sub> em escala piloto .....	134
4.3.2.3	Considerações finais e recomendações .....	136
4.4	ARTIGO 4.....	137
<b>4.4.1</b>	<b>Relevância e objetivo.....</b>	<b>137</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Resultados e discussões.....</b>	<b>138</b>
4.4.2.1	Influência da adsorção em leito fixo de carvão ativado granular e da microfiltração na qualidade da água .....	138
4.4.2.2	Eficiência da CALF-CAG na remoção de carbamatos .....	146
4.4.2.3	Análise estatística.....	149
4.4.2.4	Considerações finais e recomendações .....	150
4.5	SÍNTESE DOS RESULTADOS OBTIDOS .....	151
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>161</b>
5.1	RECOMENDAÇÕES .....	162
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>163</b>
	<b>ANEXO .....</b>	<b>190</b>



## 1 INTRODUÇÃO

As atividades agrícolas tomaram grande notoriedade no país, não somente pela significativa parcela de contribuição econômica, mas devido ao fato do Brasil ser considerado desde 2009 o maior consumidor mundial de agrotóxicos (IBGE, 2011). Conseqüentemente, as variedades e quantidades destes compostos presentes no meio ambiente têm aumentado.

Dentre os agrotóxicos, os carbamatos carbaril, metomil e carbofurano têm sido aplicados em larga escala na Região Sul do país nos últimos 50 anos, principalmente na agricultura e na silvicultura (SKLÁDAL et al., 1997).

Estes compostos possuem como principais rotas de contato com ser humano, o solo após a sua aplicação nas culturas de algodão, trigo, milho, soja, arroz, feijão, tomate, sorgo, dentre outros (ANVISA, 2017), os mananciais hídricos por processo de lixiviação e escoamento superficial e as águas de abastecimento público devido à reduzida capacidade de remoção destes compostos por parte do tratamento convencional de potabilização de água (SOARES, 2011).

Quando a população é exposta a carbamatos, os principais efeitos colaterais estão vinculados a desregulação do sistema imunológico, predisposição para diferentes tipos de cânceres (DHOUIB et al., 2016), hipotireoidismo (LARINI, 1999), insuficiência respiratória, dispneia, broncorreia, miofasciculações, ansiedade, fraqueza, tremores, sudorese, hipotensão, taquicardia, náuseas, hipotermia, convulsões, cianose e coma (CCI, 1998).

Em virtude dos seus efeitos potencialmente adversos para a saúde humana, a detecção e a remoção dos carbamatos da água de abastecimento público tornam-se primordiais, pois o contato direto com solos, plantas ou mananciais hídricos superficiais contaminados pode ser evitado, diferentemente da ingestão da água, que é a fonte vital de sobrevivência da população humana.

Para detectar e quantificar carbamatos em água, a técnica analítica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) comumente tem sido utilizada por apresentar alta sensibilidade e seletividade quando acoplada a detectores, como por exemplo, o detector de fluorescência (KOK et al., 1992; JARDIM et al., 2014). Além disso, quando empregada juntamente à derivação pós-coluna destaca-se por evitar a degradação destes compostos, reduzir o tempo de realização da análise e quantificar com precisão os carbamatos, mesmo em baixas concentrações (de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Dentre as tecnologias de remoção dos carbamatos da água utilizada para o consumo humano, as colunas de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular (CALF-CAG) têm apresentado resultados promissores, pois removem agrotóxicos (KENNEDY et al., 2015), sem a geração de subprodutos de transformação (RUHL et al., 2014), e possibilitam a regeneração do material adsorvente, tornando o seu uso vantajoso do ponto de vista ambiental. Esta tecnologia destaca-se ainda pela insensibilidade a substâncias tóxicas.

Mas, apesar dos significativos avanços em relação à pesquisa e a utilização de CAG na potabilização de água, à capacidade de remoção de agrotóxicos carbamatos da água de abastecimento público por meio da tecnologia de adsorção em leito fixo de CAG não está completamente elucidada. Este conhecimento é de grande importância para obtenção das condições operacionais da CALF-CAG operando com remoção multicomponente em um processo contínuo.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A remoção de agrotóxicos das águas utilizadas para o consumo humano tornou-se de grande interesse público, devido aos efeitos deletérios à saúde, mesmo quando detectados em baixas concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (KARABELAS; PLAKAS, 2011).

Neste contexto, a Portaria n° 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) regulou a exposição crônica aos agrotóxicos por meio da água de abastecimento público e determinou o valor máximo permitido (VMP) de  $7 \mu\text{g L}^{-1}$  para o carbamato carbofurano. Os demais carbamatos (carbaril e metomil) ainda não foram contemplados pela Legislação Federal brasileira quando considerado a potabilidade da água.

No entanto, o tratamento convencional que contempla as etapas de clarificação, filtração e desinfecção comumente utilizadas para a potabilização de águas de abastecimento público no Brasil, não é considerado suficiente para remover eficientemente resíduos de agrotóxicos de forma a atingir o padrão de potabilidade e evitar riscos à saúde humana.

Para tanto, faz-se necessária à adoção de uma tecnologia complementar, como por exemplo, a adsorção em CAG, que segundo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA é considerada uma das tecnologias disponíveis mais eficientes para a remoção de micropoluentes em água (KILDUFF; KARANFIL, 2002).

No emprego da tecnologia de adsorção, comumente o desempenho da CALF-CAG é avaliado por meio do Teste Rápido em Coluna de Escala Reduzida (TRCER) realizado de acordo com procedimentos descritos pela norma D6586 (ASTM, 2014), e/ou através dos resultados dos ensaios de adsorção em reator batelada.

De fato, o TRCER e o equilíbrio da adsorção são capazes de simular parcialmente a eficácia do leito filtrante, entretanto segundo a ATSM (2014), nesses ensaios o tempo e o volume tratado costumam ser reduzidos drasticamente, as possíveis alterações na qualidade da água ao longo da operação da coluna de adsorção não são avaliadas, e a identificação das mudanças ocasionadas em relação ao tempo de exposição do adsorvato ao adsorvente fica prejudicada.

Além disso, estudos recentes comprovaram que a remoção de agrotóxicos pode ser limitada pela presença de matéria orgânica natural (MON) na matriz a ser tratada, devido à adsorção competitiva (KENNEDY et al., 2015), que afeta negativamente a capacidade de remoção destes compostos (SKOUTERIS et al., 2015).

Atualmente existem inúmeras considerações sobre a predição do desempenho da CALF-CAG para a remoção de agrotóxicos, porém comumente avalia-se a capacidade de adsorção em relação à saturação do leito fixo de CAG. Entretanto, poucos são os estudos que conjuntamente demonstram a relação entre a saturação, a colmatação e competição por sítios ativos do CAG entre os agrotóxicos e as substâncias inerentes a água tratada por sistema convencional, bem como a influência das características físicas, químicas e estruturais do adsorvente (CAG) na remoção dos adsorvatos (carbamatos).

Desta forma, a presente pesquisa justifica-se ao buscar contribuir para o aprimoramento da tecnologia de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular na presença de substâncias inerentes a água de abastecimento público oportunizando a remoção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano.

## 1.2 HIPÓTESE

O delineamento desta pesquisa foi realizado com base na seguinte hipótese: A CALF-CAG representa uma tecnologia eficiente de remoção dos carbamatos, carbaril, metomil e carbofurano da água de abastecimento público tratada por sistema convencional e o seu desempenho está vinculado à adsorção competitiva e a colmatação do leito fixo de CAG.

## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho da tecnologia de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular na remoção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano das águas de abastecimento público.

### 1.3.2 Objetivos específicos

- Validar o método analítico em CLAE com derivatização pós-coluna de acordo com as exigências das aplicações analíticas quanto à seletividade, linearidade, intervalo, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano em água de abastecimento público.

- Caracterizar o adsorvente comercial (CAG) proveniente do epicarpo de babaçu (*Orbignya phalerata*) e identificar a difusividade intrapartícula predominante do leito fixo de CAG em conformidade com o teste rápido em coluna de escala reduzida descrito pela norma D6586 (ASTM, 2014).

- Determinar a cinética, o equilíbrio e a termodinâmica de adsorção em reator batelada e a cinética de adsorção em CALF-CAG.

- Avaliar a influência da colmatação e da saturação na dinâmica de adsorção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano por meio de da tecnologia de adsorção em CALF-CAG.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste item encontram-se descritos os pressupostos teóricos respectivos aos agrotóxicos, a potabilização da água de abastecimento público e às variáveis que compreendem a adsorção em leito fixo de carvão ativado granular.

### 2.1 AGROTÓXICOS CARBAMATOS

O termo agrotóxico, ao invés de defensivo agrícola, passou a ser utilizado no Brasil para definir os venenos agrícolas, os quais são ainda genericamente denominados pesticidas. Mais que a mudança da terminologia, esta expressão coloca em evidência a toxicidade desses compostos ao meio ambiente e à saúde humana (OPAS, 1996).

De acordo com o Decreto nº 4.074 de 2002, agrotóxicos e afins são definidos como produtos e 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 plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (BRASIL, 2002).

Os agrotóxicos são classificados de acordo com os organismos que controla, sendo denominados acaricidas, algicidas, avicidas, bactericidas, desinfetante, fungicida, herbicida, inseticida, larvicida, moluscicida, piscicida e ratifica (BAIRD, 2002). Em relação à estrutura molecular são caracterizados como organofosforados, organoclorados, organometálicos, carbamatos, fenóis, piretroídes, morfina, cloronitrilas, anilinas, ureias, azóis e bupiridilos (MARRS; BALLANTYNE, 2004).

Os agrotóxicos carbamatos possuem uma ampla variedade de aplicações agrícolas e são encontrados nos diferentes subgrupos de agrotóxicos, tais como herbicidas, inseticidas e fungicidas (CHATURVEDI et al., 2012). Estes agrotóxicos são classificados como compostos instáveis derivados do ácido carbâmico ( $H_2N-COOH$ ) e são identificados pela presença das ligações O-CO-NH (ADAMS; BARON, 1965).

Comumente os carbamatos têm sido submetido a aplicação foliar nas culturas de abacaxi, abóbora, algodão, alho, banana, batata, cebola, couve-flor, feijão, maçã, pepino, repolho, tomate, brócolis, café, couve, milho, soja, trigo. Aplicação no solo nas culturas de algodão, amendoim, arroz, banana, café, cana-de-açúcar, cenoura, feijão, fumo,

milho, repolho, tomate e trigo. E, aplicação em sementes de algodão, arroz, feijão, milho e trigo (ANVISA, 2017).

No entanto, o problema do uso intensivo destes agrotóxicos se agrava, pois as culturas tratadas em geral não assimilam totalmente estes compostos, mantendo-os dispostos no meio ambiente em concentrações que variam de alguns  $\mu\text{g dm}^{-3}$  a centenas de  $\text{mg dm}^{-3}$  (GRGUR; MIJIN, 2014).

Devido às propriedades físicas e químicas como solubilidade, pressão de vapor, coeficiente de partição solo-água e sedimentação, estes agrotóxicos tendem a se dispersar ou se acumular em diversos ambientes (GRAMATICA; DI GUARDO, 2002). Desta forma, a poluição por agrotóxicos é considerada do tipo difusa, de difícil identificação, monitoramento e consequentemente controle.

Barriuso et al. (1996) afirmaram que aproximadamente 20 % das quantidades dos agrotóxicos empregados no tratamento profilático de plantas nos sistemas terrestres podem alcançar as águas superficiais.

Considera-se ainda que fatores pedo-climáticos intrínsecos de diferentes regiões, como alta pluviometria, presença de solos rasos, arenosos e com declividade acentuada podem potencializar a transferência destes poluentes dos sistemas terrestres para os sistemas aquáticos (SPONGBERG; MARTIN-HAYDEN, 1997).

Segundo o Atlas de Saneamento publicado em 2011, o qual traz informações sobre a contaminação das águas superficiais utilizadas para o abastecimento nos municípios brasileiros, os agrotóxicos são considerados a segunda maior causa de contaminação destes mananciais (IBGE, 2011).

No entanto, comumente os agrotóxicos são detectados nas águas de abastecimento público em baixas concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ ), pois em ambientes aquáticos estes compostos podem sofrer sorção por partículas de sedimentos e/ou serem degradados por via química ou biológica (SANCHES et al., 2003).

Dentre as reações químicas que envolvem a degradação de carbamatos destacam-se: a hidrólise, pois a presença destes compostos em meio alcalino é considerada a principal condicionante para que os carbamatos sejam hidrolisados a derivados fenólicos (NI; QIU; KOKOT, 2005); a oxirredução que ocorre preferencialmente em águas com alto teor de oxigênio dissolvido formando radicais superóxidos (GUNASEKARA et al., 2008); e a fotólise por meio da quebra das moléculas destes agrotóxicos por radiação solar (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

A degradação de carbamatos por via biológica em águas naturais tem sido considerada a segunda rota de decomposição, depois da hidrólise química (IPCS, 2007). Neste caso, a biotransformação ocorre por meio da metabolização destes agrotóxicos por micro-organismos, vegetais e animais (WHO, 1986).

Tien et al. (2013) avaliaram a degradação de carbamatos em biofilme de ambiente aquático, fortificado com  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de carbaril, metomil e carbofurano em mistura e isolados. Os autores identificaram a redução de 0 a 27 % de carbaril, de 50,1 a 99,2 % de metomil e de 54,1 a 59,1 % de carbofurano, quando considerado a remoção de somente um agrotóxico. Posteriormente com a mistura de dois ou três carbamatos puderam constatar que a degradação foi afetada pela coexistência destes carbamatos sobre o biofilme.

Devido à degradação parcial destes compostos ao atingirem o ambiente aquático e a limitada eficiência do tratamento convencional de potabilização de águas, os carbamatos podem entrar em contato com a população por meio da água de abastecimento público (MARQUES; 2005; SOARES; 2011).

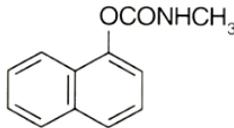
Segundo Soares (2011), a presença de substâncias tóxicas nos ecossistemas aquáticos é uma das causas mais complexas de deterioração da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público, especialmente no que concerne aos agrotóxicos, muitos deles persistentes e resistentes ao tratamento convencional de potabilização de águas.

Embora, a população esteja sujeita a ingestão de carbamatos por meio das águas de abastecimento público, a possível exposição crônica ao carbamato carbofurano têm sido regulada no Brasil pela Portaria n° 2.914 de 2011 do MS (BRASIL, 2011). No entanto, em virtude dos seus efeitos potencialmente adversos para a saúde humana, faz-se necessária a remoção dos carbamatos da água de abastecimento público, pois o contato direto com solos, plantas ou mananciais hídricos superficiais contaminados, pode ser evitado, diferentemente da ingestão da água, que é a fonte vital de sobrevivência da população humana.

### 2.1.1 Carbaril

O carbamato carbaril de acordo o Regulamento Técnico C03 (RT-C03) da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2006) possui o nome químico *1-naphthyl methylcarbamate*, pertence ao grupo químico metilcarbamato de naftila, é representado pela fórmula molecular  $C_{12}H_{11}NO_2$  e fórmula estrutural conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Fórmula estrutural do carbaril.



Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2006).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA, 2004), o carbaril é um dos inseticidas de largo espectro mais utilizado na agricultura. Está registrado para uso em mais de 400 locais, incluindo os ambientes residenciais e o manejo de grama profissional e de produção ornamental.

Segundo Galli et al. (2006), este carbamato apresenta toxicidade moderada a elevada, pode produzir efeitos adversos em humanos, tais como problemas estomacais, diarreia e salivação excessiva em decorrência de contato dérmico, inalação e ingestão.

A ação tóxica do carbaril decorre da inibição da enzima acetilcolinesterase, desidrogenase láctica e outras serinas esterases (COX, 1993; GALLI et al., 2006), no entanto não é considerado um agente mutagênico em seres humanos (IPCS, 2007).

Paris et al. (1975) constataram que no ambiente aquático, bactérias em geral não degradam totalmente o carbaril, mas utilizam como fonte de carbono o 1-naftol produzido a partir da hidrólise deste carbamato.

Aly e El-Dib (1971) identificaram por meio da determinação colorimétrica e espectroscopia ultravioleta os fatores que influenciaram na degradação do carbaril em sistemas aquáticos. Os autores concluíram que o carbaril era estável à hidrólise quando submetido a meio ácido (valor do pH entre 3 e 6), porém sob valor de pH 8 o aumento da taxa de hidrólise ocorreu conjuntamente com o aumento do valor do pH.

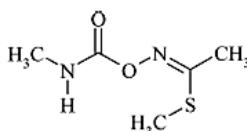
Em água esterilizada, mantida sob proteção de luz, a persistência do carbaril depende do valor do pH sendo mais estável sob condições

ácidas. O tempo de meia-vida deste carbamato oscila entre 10 e 16 dias a pH 7 e algumas horas em meio alcalino (IPCS, 2007).

### 2.1.2 Metomil

De acordo com o Regulamento Técnico M17 (RT-M17), o metomil possui nome químico *S-methyl N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate*, pertence ao grupo químico metilcarbamato de oxima, é representado pela fórmula molecular  $C_5H_{10}N_2O_2S$  (ANVISA, 1985b), e fórmula estrutural conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Fórmula estrutural do metomil.



Fonte: Grgur e Mijjin (2014).

O metomil é definido como recalcitrante (KENNEDY et al., 2015), sendo considerado ainda, um dos subprodutos de degradação do tiodicarbe (EFSA, 2008). É relativamente estável à hidrólise ácida e possui tempo de meia vida de 36 dias a 25 °C sob valor de pH 9,0 (JANSSON et al., 2004).

À biota, é classificado como altamente tóxico e de composição caracterizada como perigosa devido à alta solubilidade em água ( $57,9 \text{ g L}^{-1}$  a 20 °C) (TOMLIN, 2009).

De acordo com Du et al. (2014), o metomil ao ser pulverizado em lavouras migra facilmente para as águas superficiais e por possuir reduzida afinidade de adsorção em solos é considerado uma fonte de contaminação das águas subterrâneas (MALATO et al., 2003). Fato esse relatado por Strathmann e Stone (2001), os quais comprovaram a presença de metomil nas águas superficiais e subterrâneas em toda a Europa e América, mesmo após um longo período após a aplicação.

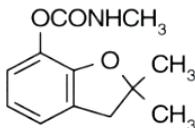
Quando em contato com o homem os sintomas provocados por metomil podem variar da simples irritação cutânea à morte por depressão do centro respiratório. Pereira, Joaquim e Proença (2006) concluíram que a dose letal de ingestão para o homem varia entre 12 e  $15 \text{ mg kg}^{-1}$ , porém os efeitos neurotóxicos subsequentes do composto no organismo humano ao longo do tempo de exposição ainda não estão definidos (LIN, 2014).

### 2.1.3 Carbofurano

O carbofurano conforme descrito no Regulamento Técnico C06 (RT-C06) da ANVISA (2003) possui nome químico *2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-ylmethylcarbamate*, é representado pela fórmula molecular  $C_{12}H_{15}NO_3$  e pertence ao grupo metilcarbamato de benzofuranila.

Este carbamato é classificado como inseticida, cupinicida, acaricida e nematocida, comumente aplicado no solo e em sementes agrícolas, apresenta classificação toxicológica I e fórmula estrutural conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Fórmula estrutural do carbofurano.



Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2003).

Silva et al. (2009) detectaram o carbamato carbofurano em todas as regiões orizícolas do Sul do Brasil e relataram que a alta solubilidade ( $35 \text{ g L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e o baixo coeficiente de partição solo-água ( $K_{oc} = 1,52$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) facilitaram o transporte do ambiente terrestre para o aquático. Esta contaminação de mananciais hídricos resulta em riscos associados aos consumidores destas águas (BRKIĆ et al., 2008).

Segundo Nicosia et al. (1990), o carbofurano no meio ambiente possui tempo de meia-vida entre 18 e 26 dias. É altamente tóxico a mamíferos e supostamente embriotóxico e teratogênico (GUPTA, 1994).

Para Katsumata et al. (2005) e Seiber et al. (1978), a hidrólise básica é a principal via de remoção do carbofurano em águas naturais. As perdas causadas por micro-organismos, oxidação e volatilização são insignificativas (DEUEL et al., 1975), exceto a pH neutro, em que a degradação biológica faz-se possível (SINGH et al., 1990).

Algumas das principais características dos agrotóxicos carbamatos, carbaril, metomil e carbofurano encontram-se descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Algumas das principais características dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano.

<b>Parâmetros</b>	<b>Carbaril</b>	<b>Metomil</b>	<b>Carbofurano</b>
Nome químico	1-naphthyl methylcarbamate	S-methyl N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimide	2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl
Culturas agrícolas	Foliar: abacaxi, abóbora, algodão, alho, banana, batata, cebola, couve-flor, feijão, maçã, pastagens, pepino, repolho e tomate	Foliar: algodão, milho e soja, assim como em sementes de algodão, amendoim, arroz, aveia, cevada, feijão, girassol, mamona, milho, soja, sorgo e trigo	Solo: algodão, amendoim, arroz, banana, batata, café, cana-de-açúcar, cenoura, feijão, fumo, milho, repolho, tomate e trigo. Sementes: algodão, arroz, feijão, milho e trigo
Classe	Inseticida	Inseticida	Inseticida, cupinicida, acaricida e nematocida
Massa molar	201,2 g mol <sup>-1</sup>	162,2 g mol <sup>-1</sup>	221,3 g mol <sup>-1</sup>
Ponto de fulgor	82 °C a 759 mmHg	70,3 °C a 714 mmHg	143,3 °C a 760 mmHg
Ponto de fusão	142 (°C)	131 (°C)	154 (°C)
Solubilidade	40 mg L <sup>-1</sup> a 23,5 °C	57,9 g L <sup>-1</sup> a 25 °C	32 mg L <sup>-1</sup>
Dose letal DL <sub>50</sub> ratos	1 mg kg <sup>-1</sup>	21 mg kg <sup>-1</sup>	8 mg kg <sup>-1</sup>
Classe toxicológica	Classe II (altamente tóxico)	Classe I (extremamente tóxico)	Classe I (altamente tóxico)
Produto de degradação	1-naftol	Metomil metiol; Sulfoxide oxime	3-Cetocarbofuran; 3-Hidroxicarbofuran

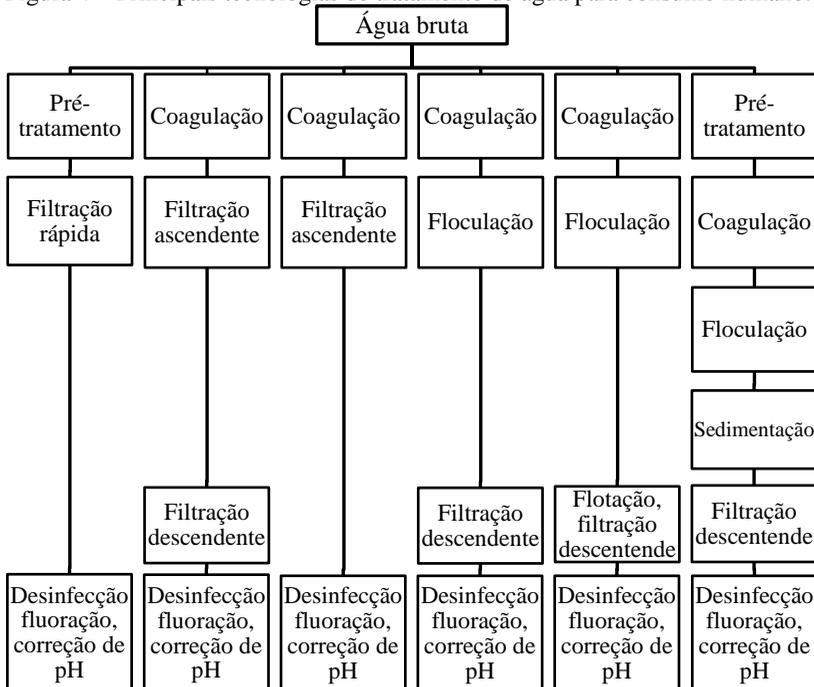
## 2.2 REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS EM TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO

O tratamento convencional de potabilização de água constitui-se basicamente das etapas de clarificação, filtração e desinfecção, que funcionam como sucessivas barreiras evitando a passagem de partículas (suspensas e dissolvidas) e de microrganismos para a água tratada.

Este tratamento tem conduzido à busca por alternativas que possibilitem garantir a qualidade da água servida a população mesmo em situações de emergência (MIERZWA et al., 2008).

As tecnologias convencionais de tratamento de águas de abastecimento público encontram-se apresentadas na Figura 4.

Figura 4 – Principais tecnologias de tratamento de água para consumo humano.



Fonte: Di Bernardo e Dantas (2005).

Na clarificação comumente são aplicados os processos unitários coagulação/floculação seguido da sedimentação, os quais são descritos

como ineficiente na remoção de carbamatos devido à alta solubilidade destes agrotóxicos (PIRBAZARI et al., 1991).

A filtração rápida é considerada uma tecnologia ineficiente na remoção de compostos altamente solúveis e para a remoção de agrotóxicos por meio da filtração lenta, a presença de micro-organismos e condições ideais de degradação se fazem necessária.

O processo de desinfecção aplicável ao tratamento convencional de água de abastecimento público possibilita a remoção de parte dos compostos orgânicos sintéticos, e segundo El-Dib (1968), os carbamatos são afetados por cloro.

Entretanto, não se pode prever sistemas de tratamento de águas que remetem a remoção de agrotóxicos somente na etapa de desinfecção, pois compostos específicos podem não ser completamente eliminados ou transformados em subprodutos mais poluentes que o composto de origem. Considera-se ainda que o propósito primário de sua existência não contempla a remoção de micropoluentes orgânicos, mas a degradação e/ou inativação de micro-organismos assim como, a manutenção de residual do agente desinfetante na rede de distribuição de água, com propósito de garantir a qualidade da água desde a produção até ao consumo nas residências.

Estudo publicado pela USEPA (2001), sobre a eficiência de remoção de agrotóxicos em estações de tratamento de água para abastecimento, indicou a baixa eficiência obtida nos processos de coagulação com sulfato de alumínio, de abrandamento seguido de clarificação, de oxidação química com cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio.

Ormad et al. (2008) estudaram a eficiência de tratamentos de água para abastecimento na remoção de 44 agrotóxicos, comumente detectados em corpos hídricos superficiais utilizados para a captação de água e sua posterior potabilização. As técnicas aplicadas ao tratamento corresponderam a: pré-oxidação por cloro ou ozônio, precipitação química com sulfato de alumínio e adsorção em carvão ativado. A oxidação por cloro removeu 60 % dos pesticidas estudados, embora combinando essa técnica com coagulação/floculação/sedimentação a eficiência tenha sido superior, no entanto a principal desvantagem deste tratamento consiste na formação de trihalometanos. A oxidação por ozônio removeu 70 % dos agrotóxicos. Embora a combinação com uma subsequente coagulação/floculação/sedimentação não apresentou melhoria na eficiência do processo de tratamento da água, a combinação com um processo de adsorção em carvão ativado possibilitou a remoção de mais de 90 % dos agrotóxicos. Sendo assim, a combinação da

tecnologia de tratamento denominada no Brasil como “tratamento convencional” seguida de adsorção em carvão ativado foi considerada a mais eficiente entre as técnicas estudadas para remoção agrotóxicos da água utilizada para o abastecimento público.

Estudos realizados por Stackelberg et al. (2007) avaliaram a eficiência de uma planta de tratamento convencional de água na remoção de 113 compostos orgânicos, incluindo agrotóxicos carbamatos. A porcentagem média de remoção desses compostos foi calculada a partir da sua concentração média em amostras compostas de água durante o seu tratamento, coletadas após a clarificação, a desinfecção (cloração) e a filtração em CAG. Em geral, a adsorção em CAG respondeu a remoção de 53 % destes compostos da fase aquosa, a desinfecção representou 32 %, e clarificação (coagulação/floculação) representaram 15 %. A eficácia desses tratamentos variou amplamente dentro e entre classes de compostos; alguns compostos hidrofóbicos foram fortemente oxidados por cloro livre, e alguns compostos hidrofílicos foram parcialmente removidos por meio da adsorção em leito fixo de CAG. A detecção de 21 dos 113 compostos em uma ou mais amostras de água tratada indicou degradação parcial dos compostos orgânicos por tratamento convencional.

Marques (2005) avaliou a presença de distintos agrotóxicos em águas de consumo humano e constatou que as concentrações de agrotóxicos carbamatos variaram de 16, 90 a 0,08  $\eta\text{g L}^{-1}$  (carbofurano), e de 2,69 a 0,13  $\eta\text{g L}^{-1}$  (carbaril) na água potabilizada por tratamento convencional em ETA.

Na Tabela 2 estão apresentadas algumas das principais pesquisas realizadas no Brasil sobre a detecção de agrotóxicos em mananciais superficiais e subterrâneos e nas águas tratadas por sistema convencional e utilizadas para o abastecimento público.

Por meio desta e de acordo com as pesquisas supracitadas evidencia-se que o tratamento convencional de potabilização de água não pode ser considerado totalmente eficaz na remoção agrotóxicos carbamatos.

Tabela 2 – Algumas das principais pesquisas realizadas no Brasil sobre a detecção de agrotóxicos em mananciais hídricos e em águas de abastecimento público.

Agrotóxicos	Método analítico	Manancial	Concentrações na água de abastecimento ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )*		Estado/ Região	Período de estudo	Fonte
			Bruta	Tratada			
Tebuthiuron	CLAE/ UV	Subterrâneo	0,03 a 0,09	-	SP	1995 a 1999	Gomes et al. (2001)
Endosulfan, glifosato, tetradifon, triclorfon	-	Superficial Subterrâneo	x	-	Nordeste	NR	Brito et al. (2001)
Organoclorados	-	Superficial	0,03 (BHC), 0,81 (endosulfan)	< 0,05	SP	10/2002 a 06/2003	Rissato et al. (2004)
Carbofurano <sup>(a)</sup> , carbaril <sup>(b)</sup> , atrazina <sup>(c)</sup>	CLAE/ EM- EM	Superficial Subterrâneo	0,08 a 16,90 <sup>(a)</sup> , 0,13 a 2,87 <sup>(b)</sup>	0,27- 8,38 <sup>(a)</sup> ; 0,67- 2,33 <sup>(b)</sup> ; 1,31-3,64 <sup>(c)</sup>	SP	03/2002 a 02/2003	Marques (2005)
Organoclorados, organofosforados	-	Superficial	x	0,22 (MG), <0,1 (SC/MS)	MG, SC, MS, MT	01/2005 a 02/2005	Sarcinelli et al. (2005)
Captan <sup>(a)</sup> , endosulfan <sup>(b)</sup> , lambdacyhalothrin <sup>(c)</sup> , endosulfan-sulfate <sup>(d)</sup> , chlorothalonil <sup>(e)</sup>	CG/ DCE	Superficial	0,7 a 1,29 <sup>(a)</sup> , 0,2 <sup>(b)</sup> , 0,2 a 5,66 <sup>(c)</sup> ; 0,2 <sup>(d)</sup> ; 0,27 <sup>(e)</sup>	-	SP	NR	Filizola et al. (2005)
Imidacloprid <sup>(a)</sup> , atrazina <sup>(b)</sup> , clomazone <sup>(c)</sup>	CLAE/ UV CG/DCE	Superficial	2,18 <sup>(a)</sup> , 0,19- 0,63 <sup>(b)</sup> , 0,38- 1,72 <sup>(c)</sup>	-	RS	10/2003 a 12/2003	Bortoluzzi et al. (2006)

Continuação da Tabela 2.

Agrotóxicos	Método analítico	Manancial	Concentrações na água de abastecimento ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )*		Estado/Região	Período de estudo	Fonte
			Bruta	Tratada			
BHC <sup>(a)</sup> , heptachlor <sup>(b)</sup> , aldrin <sup>(c)</sup> , endrin <sup>(d)</sup> , heptachlor <sup>(e)</sup> , endosulfan $\alpha$ <sup>(f)</sup> , endosulfan $\beta$ <sup>(g)</sup> , endosulfan sulfato <sup>(h)</sup> , 4,4 DDT <sup>(i)</sup> , 4,4, DDE <sup>(j)</sup> , 4,4, DDD <sup>(k)</sup>	CG/ DCE	Superficial (água e sedimentos)	1,75 a 93,8 <sup>(a)</sup> , 6,57-24,9 <sup>(b)</sup> , 7,14-1787 <sup>(c)</sup> , 1,16-31,7 <sup>(d)</sup> , 0,41-31,9 <sup>(e)</sup> , 3,39-27,4 <sup>(f)</sup> , 1,92-74,8 <sup>(g)</sup> , 6,06-144,1 <sup>(h)</sup> , 0,97-110 <sup>(i)</sup> , 22,9 <sup>(j)</sup> , 0,53-7,05 <sup>(k)</sup>	-	SP	03/2003 a 06/2003	Corbi et al. (2006)
Organofosforados e carbamatos	IEA	Superficial Subterrâneo	x	-	RJ	03/2004 a 09/2004	Veiga et al. (2006)
Clomazone <sup>(a)</sup> , propanil <sup>(b)</sup> , quinclorac <sup>(c)</sup>	CLAE/ UV	Superficial	0,62 a 8,85 <sup>(a)</sup> , 0,58 a 12,9 <sup>(b)</sup> , 0,48 a 6,60 <sup>(c)</sup>	-	RS	2000 a 2003	Marchesan et al. (2007)
Alachlor, Aldrin, Ametryn, Bifenthrin, DDD, Cyfluthrin, Dicofol, Cypermethrin, Endrin, Esfenvalerate, Fenarimol, DDE, Chlordane, Dieldrin, DDT, Chlorpyrifos, Deltamethrin, Endosulfan, Fenpropathrin	CLAE/ UV CG/EM- EM, CL/ EM-EM	Superficial	2,0 g L <sup>-1</sup> (ETU), 0,5 g L <sup>-1</sup> (endosulfan) e 0,8*10 <sup>-4</sup> (1,2,4-triazole)	ETU, endosulfan e 1,2,4-triazole	MG	2007 a 2010	Soares (2011)

Notas: (BHC) Hexaclorobenzeno; (DDT) Dicloro-Difenil-Tricloroetano; (DDD) tetrachlorodiphenylethane; (IEA) Determinação pelo método de inibição da acetilcolinesterase (%); (ETU) Etilenotioúria; (CLAE/UV) Cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV; (EM) espectrometria de massa; (CG/DCE) Cromatografia gasosa com Detector por Captura de Elétrons; (\*) Marques (2005), concentração expressa em  $\eta\text{g L}^{-1}$ ; (x) indica que a água foi estudada, mas a concentração encontrada não foi indicada; (-) não há referência no trabalho. Fonte: Adaptado de Soraes (2011).

### 2.3 TECNOLOGIA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO DE CAG NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO

Comparado aos métodos convencionais de tratamento de água, que contemplam os processos de coagulação/floculação/sedimentação, filtração e desinfecção (DI BERNARDO; DANTAS, 2005), a adsorção em CAG tem demonstrado alta eficiência, viabilidade econômica e proeminência na remoção de micropoluentes considerados quimicamente e biologicamente estáveis (MANGAT; ELEFSINIOTIS, 1999; LETTERMAN, 1999; GUZZELLA et al., 2002; REN et al., 2011; WHO, 2011).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos EUA, a adsorção em carvão ativado tem sido considerada uma das tecnologias mais promissoras para a remoção de agrotóxicos da água de consumo humano (SHAHBEIG et al., 2013).

Dentre as formas comuns de aplicação do carvão ativado visando à remoção de micropoluentes, tais como os agrotóxicos carbamatos das águas de abastecimento público, destacam-se o carvão ativado em pó (CAP) usualmente pulverizado na etapa de pré-tratamento ou adicionado conjuntamente ao processo de coagulação e o CAG comumente aplicado após a clarificação da água, por meio de CALF-CAG (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). O CAP e o CAG diferem-se entre si devido aos seus diâmetros médios do grão de carvão ativado,  $< 0,1$  mm (CAP) e  $> 0,1$  mm (CAG) (MORENO-CASTILLA, 2004).

A aplicação do CAP é comum no tratamento de águas quando identificado problemas sazonais de contaminação por micropoluentes. No entanto, se necessário um maior período de tratamento da água, doses elevadas de carvão ativado e se considerado a favorabilidade ambiental devido à possibilidade de regeneração do material adsorvente, o CAG torna-se uma alternativa sustentável e economicamente viável frente ao CAP (AWWA, 2011).

Os principais usos, vantagens e desvantagens da aplicação de CAG em relação ao CAP encontram-se descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Principais aplicações do carvão ativado para a potabilização de água.

<b>Parâmetro</b>	<b>Carvão ativado granular</b>	<b>Carvão ativado em pó</b>
<b>Principais usos</b>	(i) Controle de compostos orgânicos tóxicos presentes em águas superficiais e subterrâneas; (ii) remoção de águas superficiais; (iii) remoção de gosto e odor na água; (iii) Controle de subprodutos de desinfecção.	(i) Controle sazonal de compostos causadores de gosto e odor e de agrotóxicos fortemente adsorvíveis em concentrações reduzidas ( $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$ ).
<b>Vantagens</b>	(i) Facilmente regenerado; (ii) Baixa taxa de uso de carvão por volume de água tratada ao ser comparado ao CAP.	(i) Pode ser utilizado para o controle sazonal de compostos orgânicos.
<b>Desvantagens</b>	- Pode ocorrer dessorção e em alguns casos, os compostos adsorvidos são detectados na água tratada em concentrações mais elevadas do que na água bruta.	- Alta taxa de uso de carvão por volume de água tratada ao ser comparado ao CAG.

Fonte: Adaptado de MWH (2012).

El-Dib, Ramadan e Ismail (1975) avaliaram a remoção de carbaril em CALF-CAG sob diferentes concentrações ( $5$  e  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) do agrotóxico, tamanho de partícula de CAG ( $1,2$  e  $0,6 \text{ mm}$ ) e altura da coluna de adsorção ( $10$  e  $30,5 \text{ cm}$ ). O residual de carbaril foi quantificado por determinação colorimétrica baseada na reação de seus produtos de hidrólise e 4-amino-antipirina sob valor de pH  $8,0$  e por espectroscopia ultravioleta a  $280 \text{ nm}$ . Os pesquisadores constataram que para a concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  a maior eficiência do processo (remoção de  $22,4 \text{ mg g}^{-1}$ ) ocorreu nas seguintes condições:  $1,2 \text{ mm}$  de diâmetro médio do CAG,  $10 \text{ cm}$  de altura da CALF-CAG e  $3,75 \text{ min}$  de tempo de contato em leito vazio (TCLV). Para a concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  a maior remoção de carbaril ( $21,5 \text{ mg g}^{-1}$ ) ocorreu quando a CALF-CAG possuía  $30 \text{ cm}$  de altura,  $1,2 \text{ mm}$  de diâmetro médio do CAG e  $3,75 \text{ min}$  de TCLV.

Kennedy et al. (2015) estudaram a influência do TCLV em CALF-CAG na remoção de 30 micropoluentes de águas superficiais utilizadas para o abastecimento público. A determinação dos micropoluentes, dentre eles o carbamato metomil foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas (CLAE-EM). A água tratada preliminarmente por coagulação

possuía  $310 \pm 80 \text{ ng L}^{-1}$  de metomil,  $3,9 \pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$  carbono orgânico dissolvido (COD) e valor de pH 9, a taxa de aplicação superficial (TAS) na CALF-CAG foi de  $5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Nestas condições, os autores constataram não haver variação significativa na remoção de metomil em diferentes TCLV (7 e 15 min) na coluna de adsorção.

Demais carbamatos presentes em diferentes matrizes, também foram removidos por CAG, sendo estes: Baygon® (EL-DIB; RAMADAN; ISMAIL, 1975); carbofurano (SALMAN; HAMEED, 2010; PHAM; NGUYEN; BRUGGEN, 2013; REMYA; LIN, 2013); simazina e asulam (MATSUI; KNAPPE; TAKAGI, 2002) e metomil (AAL; DESSOUKI; SOKKER, 2001).

De acordo com Heijman e Hopman (1998), a capacidade de adsorção de agrotóxicos em CAG deve ser avaliada a cada caso, pois a eficiência deste adsorvente poderá está relacionada também a qualidade da água a ser tratada.

Sendo assim, o emprego de CALF-CAG para a remoção de agrotóxicos requer o conhecimento a cerca das características físico-químicas da água a ser tratada, dos adsorvatos (carbamatos carbaril, metomil e carbofurano) e do adsorvente (CAG), pois a eficiência desta tecnologia está diretamente relacionada às relações entre os adsorvatos, o adsorvente e a matriz aquosa a ser tratada (GRAESE; SNOEYI; LEE, 1987; PARSONS; JEFFERSON, 2006).

Quando saturado e/ou colmatado, o leito fixo de CAG poderá ser substituído por novo adsorvente ou à restauração da capacidade hidráulica poderá ser realizada por meio do procedimento de retrolavagem, que possui como principal função a remoção de partículas acumuladas dentre os grãos de CAG (CORWIN; SUMMER, 2011).

Di Bernardo (2003) recomenda para uma retrolavagem eficiente que a expansão do leito atinja no mínimo 40 % de sua altura, e dependendo da granulometria, a retrolavagem em fluxo contrário a filtração pode ser realizada com velocidades ascensionais entre  $0,7$  e  $10,5 \text{ m min}^{-1}$ , com tempo de lavagem entre 5 e 10 min.

Após um período curto de retrolavagem, ou seja, no início do processo de retrolavagem a camada superior do leito fixo de CAG fica com maior concentração de adsorvato e na parte central bem como no fundo do leito fixo haverá reduzida ou nenhuma concentração de adsorvato. Porém, ao longo do tempo, a retrolavagem pode carrear CAG não saturado do fundo para a camada superior do leito fixo fazendo com que a camada superior possua capacidade suficiente para adsorver o composto alvo. Logo, a camada inferior saturada poderá

sofrer uma inversão do gradiente de concentração levando à dessorção (CORWIN; SUMMER, 2011).

No entanto, a eficiência da retrolavagem é específica para cada material filtrante. Em se tratando de CAG, as diferentes origens, formas de ativação, granulometria e massa do adsorvente influenciam diretamente na eficácia da remoção de materiais particulados (FRANK; RUHL; JEKEL, 2015).

De acordo com Loo et al. (2012), o procedimento de retrolavagem, bem como a saturação e a colmatação do leito fixo de CAG podem ser minimizados se a tecnologia de adsorção for precedida por no mínimo, sistema de filtração. Em geral, a retrolavagem e a frequência de substituição do leito adsorvente tendem a ser reduzidas em coluna de adsorção pós filtração (CORWIN; SUMMER, 2011; ZHANG; LIN; CHEN, 2017).

### **2.3.1 Carvão ativado granular**

A maior parte das substâncias que causam mutagenicidade e toxicidade à água utilizada para o abastecimento público pode ser adsorvida em carvão ativado. No entanto, não se pode generalizar que qualquer tipo de carvão ativado irá adsorver qualquer substância orgânica indesejável na água. Portanto, o conhecimento prévio do material adsorvente e a sua capacidade de remoção de substâncias específicas são imprescindíveis para a seleção apropriada deste adsorvente (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

De forma geral, quase todos os compostos com alto teor de carbono podem ser transformados em carvão ativado. Os precursores comuns de produção de carvão ativado podem ser de origem vegetal (madeira, casca de coco e cascas de nozes), de origem mineral (carvão mineral) ou de resíduos agrícolas (turfa, palhas, casca de soja, arroz, amêndoas, sementes de damasco, pêssego, lenhite e todas as categorias de carvão oriundos da carbonização de resíduos) (EL-HENDAWY; SAMRA; GIRGIS, 2001). Segundo Roris, Covre e Coelho (2008), o CAG oriundo da casca de coco apresenta maior capacidade adsorptiva na remoção de agrotóxicos frente a CAG de outras origens.

Na potabilização da água, devido à favorabilidade ambiental relacionada à possibilidade de regeneração do material adsorvente, o carvão ativado em sua forma granular tem sido investigado como uma aplicação promissora para a remoção de micropoluentes da água de consumo humano. O CAG possui ainda distintos tamanhos de poros que possibilitam acomodar desde compostos orgânicos voláteis a grandes

moléculas orgânicas (DI BERNARDO; DANTAS 2005; MWH, 2012, HELLER; PÁDUA, 2006).

No CAG, os micropoluentes e demais substâncias presentes na água a ser potabilizada comumente são adsorvidos nos mesoporos e microporos. Os macroporos neste caso são utilizados como caminho preferencial para que os micropoluentes sejam retidos nos poros deste adsorvente.

Os poros do CAG são classificados de acordo com seu diâmetro médio (PÁDUA, 2006), conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 4 – Classificação dos poros de carvão ativado.

<b>Classificação</b>	<b>Diâmetro do poro</b>	<b>Características</b>
Microporos primários	Menor que 1,2 nm (< 12 Å)	Contribuem para a maior área superficial do carvão ativado e proporcionam alta capacidade de adsorção de moléculas de tamanho reduzido.
Microporos secundários	Maior que 1,2 nm < 2 nm (> 12 < 20 Å)	Contribuem para a maior área superficial do carvão ativado e é considerado o local onde a adsorção da maioria dos micropoluentes. São considerados sem importância para a adsorção, entretanto servem como via de transporte para as moléculas atingirem os mesoporos e microporos.
Mesoporos	Entre 2 e 50 nm (> 20 < 500 Å)	
Macroporos	Maior que 50 nm (> 500 Å)	

Desta forma, a estrutura porosa, constituída por uma rede de macroporos, mesoporos e microporos interligados, bem como a elevada área superficial fornecem uma boa capacidade de adsorção de moléculas orgânicas (AKSU; KABASAKAL, 2004).

Assim como os poros do CAG, o diâmetro médio da partícula deste adsorvente também possui influência na adsorção de agrotóxicos. Estudos realizados por Petrie et al. (1993) concluíram que o tamanho de partícula de CAG para obtenção da máxima eficiência na remoção de carbamatos deve situar-se entre 0,425 e 1,180 mm.

Segundo Taha et al. (2014), a área superficial do adsorvente representa o fator mais importantes na adsorção de agrotóxicos em solução aquosa. Porém, de acordo com Gullón e Font (2000), um adsorvente que possui uma grande área superficial poderá ser ineficiente na remoção de um poluente específico, pois os microporos poderão estar diretamente acessíveis na superfície do CAG, tornando em alguns casos

a adsorção mais difícil do que se houvessem mesoporos intermediando o caminho a ser percorrido pelo adsorvato.

De acordo com Marsh (2001), a elevada área superficial do CAG está relacionada a sua ativação, pois a maior parte dos materiais carbonáceos possui um certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, entretanto após a ativação a área superficial do CAG poderá ser superior a 700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

### *2.3.1.1 Principais formas de ativação do CAG*

No Brasil os precursores mais utilizados para a produção de CAG são a madeira, o carvão betuminoso e o sub-betuminoso, osso e casca de coco. Uma vez preparada a granulometria desejada do carvão ativado, a produção envolve basicamente, a carbonização e a ativação para desenvolvimento dos vazios internos (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Segundo os mesmos autores, a carbonização usualmente é realizada na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 e 800 °C e possui como principal finalidade remover o material volátil da matéria-prima a fim de criar uma estrutura porosa inicial. Sequencialmente define-se a forma de ativação, que normalmente é caracterizada como ativação química ou física (LÁSZLÓ; PODLOSCIELNY; DABROWSKI, 2005).

Na ativação química são aplicados reagentes químicos (agentes desidratantes), normalmente ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em temperaturas de 400 °C a 600 °C sob fluxo de N<sub>2</sub>, o qual possui a função de evitar a queima total da matéria orgânica do adsorvente (MOLINA-SABIO et al., 2003; WU et al., 2005; ÖNAL et al., 2007; ZUIM, 2010).

Na ativação física emprega-se ao CAG uma fonte oxidante (CO<sub>2</sub>, vapor d'água) sob elevada temperatura (800 a 900 °C) (WU et al., 2005; DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Uma vantagem da ativação física em relação à química é a não geração de resíduos decorrentes da etapa de impregnação (WU et al., 2005).

## 2.4 PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DA ADSORÇÃO

Para a adequada aplicação de um adsorvente é imprescindível à compreensão acerca do processo de adsorção, que corresponde ao acúmulo de moléculas de um componente presente em uma fase fluida sobre a superfície de um sólido. A molécula que acumula sobre a

interface é chamada de adsorvato e o sólido, onde ocorre à adsorção, é chamado de adsorvente (AWWA, 2011).

A quantidade do componente que pode se ligar à superfície do adsorvente dependerá da temperatura e da composição, assim como das diversas propriedades físicas e químicas do adsorvato e do adsorvente (MORSE et al., 2011).

O processo de adsorção pode ser descrito por meio da fisissorção (adsorção física) ou quimissorção (adsorção química). Entretanto, sob condições específicas os dois fenômenos podem acontecer simultaneamente (CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978).

A fisissorção ocorre principalmente por meio das forças de van der Waals e das interações eletrostáticas entre as moléculas do adsorvato e os átomos da superfície do adsorvente (SUZUKI, 1990; WON; YUN, 2008).

A adsorção física possui baixa energia de ativação comumente entre 5 e 40  $\text{kJ mol}^{-1}$  e é originada pela atração entre dipolos permanentes ou induzida, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas, estas interações têm longo alcance, porém são fracas. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível e o equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa (DROGUETT, 1983).

A quimissorção compreende a interação química, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas a serem adsorvidas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma (OHLWEILER, 1981).

Segundo Gregg e Sing (1982), a adsorção química possui energia de ativação entre 40 e 120  $\text{kJ mol}^{-1}$ , energia quase tão alta quanto de formação de ligações químicas.

No entanto, para a compreensão global do fenômeno de adsorção segundo Calvet (1989) é primordial a obtenção de informações adicionais, destacando-se: velocidade em que o equilíbrio é atingido, obtida por meio da cinética de adsorção; as energias que caracterizam o equilíbrio entre a superfície sólida e a fase líquida, denominada termodinâmica da adsorção; e as relações de equilíbrio entre a quantidade adsorvida e a concentração do adsorvato em contato com o adsorvente, definidas por meio das isotermas de adsorção.

### 2.4.1 Modelos cinéticos

Segundo Nevskaia et al. (1999), a cinética de adsorção foi descrita por diversos modelos, todos preditivos de curvas de decaimento para diferentes níveis de precisão.

Ao analisar modelos cinéticos de adsorção Qiu et al. (2009) afirmaram que estas cinéticas são em geral, descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), e pseudo-segunda ordem (HO; WASE; FORSTER, 1996), os quais admitem que a diferença entre a concentração da fase sólida a qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio, é a força motriz da adsorção.

Consequentemente, a taxa de adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de pseudo-primeira ordem, ou é o quadrado da força motriz, conforme descrito no modelo de pseudo-segunda ordem (YANG; AL-DURI, 2005).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem pode ser expresso por meio da Equação 1.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - kt \quad (1)$$

Em que: ( $q_e$ ) quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); ( $q_t$ ) quantidade de adsorvato na fase sólida no tempo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); ( $t$ ) tempo necessário para atingir o equilíbrio da reação (min); ( $k_1$ ) constante de velocidade de adsorção do modelo de pseudo ( $\text{min}^{-1}$ ).

De acordo com Aharoni e Sparks (1991), esta equação aplicada a resultados experimentais difere de uma equação de primeira ordem em dois aspectos. Primeiro, porque o parâmetro  $k$  ( $q_e - q_t$ ) não representa o número de sítios disponíveis na superfície do material adsorvente; segundo, pois o parâmetro  $\ln(q_e)$  é ajustável e normalmente não coincide com o valor obtido do coeficiente linear alcançado por meio do gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  em função de  $t$ .

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi proposto para descrever as forças de valência, mediante o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. A Equação 2 desenvolvida por Ho e McKay (1998) definiu o modelo de pseudo-segunda ordem, no qual a velocidade da reação é dependente da quantidade de adsorvato adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (2)$$

Integrando-se a Equação 2 entre as condições limite de  $t=0$  a  $t=t$  e  $q_t=0$  a  $q_t=q_t$  tem-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (3)$$

A Equação 3 pode ser rearranjada para se obter uma forma linear, conforme apresentado na Equação 4.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (4)$$

Em que: ( $q_e$ ) quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); ( $q_t$ ) quantidade de adsorvato na fase sólida no tempo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); ( $k_2$ ) constante de velocidade de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ ); ( $t$ ) tempo necessário para atingir o equilíbrio da reação (min).

Ao desenvolver o gráfico  $q^{-1}$  versus  $t$  faz-se possível calcular os valores de  $k_2$  e  $q_2$  por meio da intersecção e da inclinação da reta, respectivamente.

Segundo Ho e McKay (1998), para que o processo de adsorção obedeça ao modelo de pseudo-segunda ordem é essencial que o coeficiente de determinação da reta do gráfico de  $q^{-1}$  versus  $t$  seja o mais próximo da unidade e, que simultaneamente o valor de  $q_2$  experimental seja o mais próximo do valor do  $q_2$  calculado pelo modelo.

Neste modelo, a velocidade inicial de adsorção pode ser representada pela Equação 5.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

Em que: ( $h$ ) velocidade inicial da reação ( $\mu\text{g g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ); ( $q_e$ ) quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); ( $k_2$ ) constante de equilíbrio de pseudo-segunda ordem ( $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ ).

Considera-se ainda que, o aumento da temperatura aumenta a velocidade de difusão das moléculas de soluto como consequência da diminuição da viscosidade da solução. O aumento da temperatura favorece o aumento na difusão das moléculas na camada periférica externa e nos poros internos das

partículas do adsorvente (HUNTER, 1993). Dessa forma, uma mudança na temperatura provoca uma alteração na capacidade de adsorção de um adsorvente por um adsorbato

Conhecidos três ou mais valores para as constantes de velocidade de adsorção em diferentes temperaturas, a energia de ativação do processo é encontrada fazendo  $\ln k$  versus  $(1/T)$  de acordo com a Equação Arrhenius (Equação 5).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

Em que: (k) constante de velocidade da adsorção ( $\text{g mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ); (A) fator de frequência de Arrhenius; ( $E_a$ ) energia de ativação da adsorção; (R) constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ); (T) temperatura (K). A inclinação da reta  $\ln k$  versus  $1/T$ .

Assim a energia livre ( $\Delta G$ ), a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ) de ativação podem ser calculadas por meio da Equação Eyring (Equação 6).

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

Em que: ( $k_b$ ), (h) são as constantes de Boltzman e de Planck, respectivamente. O gráfico de  $\ln k/T$  versus  $1/T$  é uma reta com coeficiente angular  $-\Delta H/R$  e coeficiente linear  $[\ln(k_b/h) + \Delta S/R]$ . A energia livre de ativação tem relação com a entropia e entalpia de ativação através da relação  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

#### 2.4.2 Termodinâmica de adsorção

Estimar parâmetros termodinâmicos de adsorção possibilita determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente possui alta afinidade pelo adsorbato. Ademais, podem fornecer informações quanto à natureza da adsorção (física ou química) e à heterogeneidade da superfície do adsorvente (ZUIM, 2010).

De acordo com Cestari et al. (2009), os parâmetros termodinâmicos, entalpia ( $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ ), entropia ( $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ ), podem ser descritos por meio das Equações 7, 8, 9 e 10.

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = \Delta H^\circ_{\text{ads}} - T(\Delta S^\circ_{\text{ads}}) \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -RT \ln(K_e) \quad (8)$$

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{ads}}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{\text{ads}}}{R} \quad (9)$$

$$K_e = \frac{q_e}{q_e^{\text{máx}} - q_e} \frac{1}{C_e} \quad (10)$$

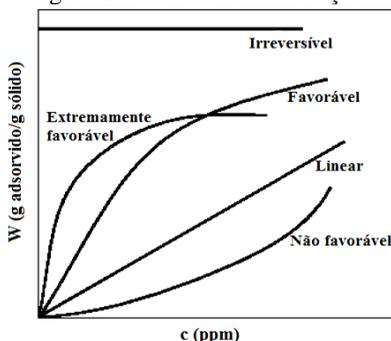
Em que: ( $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ ) energia livre de Gibbs na adsorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ); ( $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ ) entalpia na adsorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ); ( $T$ ) temperatura ( $^\circ\text{K}$ ); ( $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ ) entropia na adsorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ); ( $R$ ) constante universal dos gases ( $\text{J k}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ); ( $q_e^{\text{máx}}$ ) quantidade máxima de adsorvato adsorvido para a formação de uma monocamada completa ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); ( $K_e$ ) constante de equilíbrio em temperaturas definidas proveniente da isoterma de adsorção empregada no ajuste dos dados; ( $q_e$ ) quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); ( $C_e$ ) concentração do adsorvato presente na solução no equilíbrio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

### 2.4.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção representam a relação de equilíbrio entre a concentração de um adsorvato na fase fluida e a sua concentração nas partículas do adsorvente a uma determinada temperatura (McCABE et al., 2005).

A fim de prever o equilíbrio da adsorção, foram propostos os modelos de ajustes de isotermas, bastante úteis para o conhecimento das características dos adsorventes. Estes modelos foram definidos como não favoráveis, irreversíveis, lineares, favoráveis e extremamente favoráveis (PARK et al., 2008), conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de McCabe et al. (2005).

As isotermas podem ainda, descrever o equilíbrio da adsorção de compostos puros (monocomponentes) ou combinados (multicomponentes) e este conhecimento do melhor ajuste em relação aos modelos teóricos ou empíricos propiciam a compreensão do processo de adsorção.

#### 2.4.3.1 *Isotermas de adsorção aplicáveis a monocomponentes*

Devido à dificuldade de se obter dados experimentais, mesmo para sistemas com multicomponentes mais simples, as informações sobre o equilíbrio neste caso são na maioria das vezes obtidas a partir de isotermas monocomponentes (CHIANG et al., 1996).

Independentemente da quantidade de componentes num determinado sistema, o conhecimento acerca do equilíbrio de adsorção dos componentes puros é primordial para a compreensão da forma como o monocomponente se acomoda no interior do sólido adsorvente.

Esta informação pode ser utilizada inicialmente no estudo de equilíbrio da adsorção monocomponentes e posteriormente em sistemas multicomponentes (DUONG, 1998).

O primeiro e mais conhecido modelo de equilíbrio foi proposto pelo pesquisador Irving Langmuir no ano de 1918, também considerada a primeira isoterma a assumir que ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente.

A isoterma de Langmuir (1918) é termodinamicamente consistente, considera a superfície do adsorvente homogênea e assume energias de adsorção idênticas para cada molécula de adsorvato (CHOY; McKAY; PORTER, 1999).

De acordo com Kumar e Sivanesan (2006), a capacidade de adsorção em monocamada saturada proposta pelo modelo de Langmuir pode ser representada pela Equação 11.

$$q_e = \frac{q_e^{\text{máx}} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (11)$$

Em que: ( $q_e$ ) quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); ( $q_e^{\text{máx}}$ ) quantidade máxima de adsorvato adsorvido para a formação de uma monocamada completa ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); ( $k_L$ ) constante empírica de Langmuir ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ ); ( $C_e$ ) concentração do adsorvato remanescente na solução no equilíbrio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Segundo Kadirvelu, Thamaraiselvi e Namasivayam (2001), uma característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser explicada em termos do parâmetro ( $R_L$ ) denominado fator de separação, que possibilita avaliar a forma da isoterma, conforme apresentado na Equação 12.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (12)$$

Em que: ( $R_L$ ) fator de separação (adimensional); ( $k_L$ ) constante empírica de Langmuir ( $L \mu g^{-1}$ ); ( $C_0$ ) concentração inicial do adsorvato ( $\mu g L^{-1}$ ).

Portanto, se  $R_L = 0$  tem-se uma isoterma reversível, se  $0 < R_L < 1$  (favorável), se  $R_L = 1$  (linear) e se  $R_L > 1$  (desfavorável).

Diferentemente da isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich consiste em uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura multicamadas e não prevê a saturação da superfície. Este modelo se aplica melhor a dados experimentais com faixa de concentração limitada (SUZUKI, 1990).

O modelo proposto por Freundlich pode ser expresso por meio da Equação 13 (AKSU, 2001).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (13)$$

Em que: ( $q_e$ ) quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\mu g g^{-1}$ ); ( $C_e$ ) concentração do adsorvato remanescente na solução no equilíbrio ( $\mu g L^{-1}$ ); ( $k_F$ ) constante de Freundlich ( $\mu g g^{-1}$ ); ( $n$ ) constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção (adimensional).

Como forma de prever tanto o comportamento adsorptivo característico do modelo de Langmuir quanto o de Freundlich, a isoterma de Langmuir-Freundlich foi proposta.

De acordo com Janoš et al. (2009), a isoterma de Langmuir-Freundlich pode ser representada por meio da Equação 14.

$$q_e = \frac{q_e^{\text{máx}} K_{LF} C_e^m}{1 + K_{LF} C_e^m} \quad (14)$$

Em que: ( $q_e$ ) quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); ( $q_e^{\text{máx}}$ ) quantidade máxima de adsorvato adsorvido para a formação de uma monocamada completa ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); ( $C_e$ ) concentração do adsorvato remanescente na solução no equilíbrio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ); ( $K_{\text{LF}}$ ) constante de afinidade de adsorção Langmuir-Freundlich ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ ); ( $m$ ) índice de heterogeneidade do sistema, podendo variar de 0 a 1.

#### 2.4.3.2 *Isotermas de adsorção aplicáveis a multicomponentes*

A adsorção multicomponente é considerada mais complexa do que a adsorção de compostos puros, devido principalmente aos fatores de heterogeneidade da mistura, características específicas da superfície do adsorvente, existência de adsorção competitiva, distribuição do tamanho da partícula e complicações advindas de interações laterais (GUN'KO, 2007).

As isotermas aplicáveis a multicomponentes consideram que a disponibilidade da superfície do adsorvente para acomodar um determinado adsorvato é limitada pelos demais, pois o número total de moléculas que podem ser acomodadas na superfície é finito. Desta forma, com o aumento da concentração, as moléculas tendem a competir pelo acesso aos sítios de adsorção e aqueles componentes mais fortemente adsorvidos tendem a excluir os demais (GUIOCHON et al., 2006).

Desta forma, para o conhecimento mais detalhado do desempenho de uma tecnologia fundamentada em mecanismos de adsorção, deve-se considerar o equilíbrio de adsorção multicomponente (ZHOU et al., 2005).

A maioria das isotermas de adsorção multicomponentes aplicáveis para a compreensão do processo adsorptivo derivam ou da forma original ou de complementações do modelo proposto por Langmuir (1918). Uma das formas de prever a adsorção multicomponente foi descrita por meio da isoterma de Lagmuir em sua forma estendida, conforme apresentado na Equação 15.

$$q_e = \frac{q_e^{\text{máx},i} k_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^b k_{L,j} C_{e,j}} \quad (15)$$

Em que: ( $q_e$ ) quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); ( $b$ ) número de componentes na mistura; ( $q_e^{\text{máx}}$ ) quantidade máxima de adsorvato adsorvido para a formação de uma monocamada completa ( $\mu\text{g g}^{-1}$ );

( $k_L$ ) constante empírica de Langmuir ( $L \mu g^{-1}$ ); ( $C_e$ ) concentração de adsorvato remanescente na solução no equilíbrio ( $\mu g L^{-1}$ ).

Assim como a isoterma de Langmuir aplicada a multicomponentes, a isoterma de Freundlich para multicomponentes pode ser determinada com base no pressuposto de que a distribuição exponencial de energias de adsorção existe para cada componente. Consequentemente os coeficientes e expoentes determinados experimentalmente para as isotermas monocomponentes são parâmetros da isoterma multicomponente (SHEINDORF, REBHUN e SHEINTUCH, 1981).

A isoterma de Freundlich multicomponentes pode ser expressa por meio da Equação 16.

$$q_{e2} = \frac{k_{F2} C_{e2}^{b2+b22}}{C_{e2}^{b22} + k_{F21} C_{e1}^{b21}} \quad (16)$$

Em que: ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  e  $b_2$ ) são determinados pela isoterma de Freundlich de cada sistema monocomponente; ( $q_{e1}$ ); ( $q_{e2}$ ) quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\mu g g^{-1}$ ); ( $C_{e1}$ ) e ( $C_{e12}$ ) concentração do adsorvato remanescente na solução no equilíbrio ( $\mu g L^{-1}$ ); ( $k_{F1}$ ); ( $k_{F2}$ ) constantes de Freundlich ( $\mu g g^{-1}$ ).

Devido às limitações das isotermas de Langmuir e Freundlich em prever o equilíbrio de misturas, uma modificação foi proposta e considerou a introdução de parâmetros da isoterma de Freundlich, obtidas a partir de sistemas monocomponentes a isoterma de Langmuir. Sendo esta denominada isoterma Langmuir-Freundlich (RUTHVEN, 1984).

A isoterma de Langmuir-Freundlich para multicomponentes pode ser descrita conforme a representação matemática apresentada na Equação 17.

$$q_{ei} = \frac{q_{LF,i}^{m \max} K_{L,i} C_{e,i}^{mLF,i}}{1 + \sum_{i=1}^n K_{LF,i} C_{e,i}^{mLF,i}} \quad (17)$$

Em que: ( $q_{LF,i}^{m \max}$ ) e ( $K_{LF,i}$ ) obtidos dos dados de sistema monocomponentes; ( $m$ ) índice de heterogeneidade do sistema; ( $q_e$ ) quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\mu g g^{-1}$ ); ( $C_e$ ) concentração do adsorvato remanescente na solução no equilíbrio ( $\mu g L^{-1}$ ).

### 2.4.3.3 Adsorção competitiva

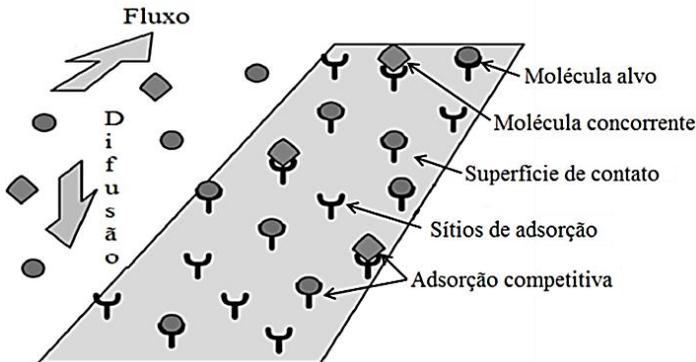
O estudo da adsorção competitiva de compostos multicomponentes tornou-se fundamental, uma vez que a eliminação de impurezas da água ocorre por meio do mecanismo de adsorção competitiva (GUN'KO, 2007).

Para Adamson e Gast (1997), a adsorção multicomponente, provoca a redução da energia livre do sistema e neste caso, a contribuição da entropia é sempre desestabilizadora. Considera-se ainda, que os fatores de entalpia e entropia de adsorção dependem do tamanho molecular do adsorvato, das características da superfície e forma do adsorvente, da estrutura química das moléculas e da constituição de complexos de adsorção.

De acordo com Gun'ko (2007), a adsorção competitiva conduz a uma taxa reduzida de energia para alcançar o equilíbrio e o tempo para que ocorra a adsorção é menor quando considerado a presença de multicomponentes.

O comportamento do adsorvato (molécula alvo) em relação à substância participante do processo de adsorção por meio da competição pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6 – Adsorção competitiva.



Fonte: Adaptado de Frantlović et al. (2013).

Taha et al. (2014) avaliaram a adsorção competitiva na mistura de 15 agrotóxicos, dentre eles o carbamato carbaril [ $10 \text{ mg L}^{-1}$ ] em carvão ativado de origem vegetal. Os autores concluíram que a adsorção do pesticida polar (carbaril) foi reduzida quando a relação água/carvão aumentou de 100 para 500 e este resultado indicou a existência de

competições entre as moléculas de água e o carbaril na superfície do carvão, conseqüentemente a competição entre a água e carbamato diminuiu a competitividade de adsorção entre os agrotóxicos polares. Foi sugerido ainda que a adsorção de agrotóxicos de alta polaridade requer tempo de contato de adsorção maior, e que pesticidas com menor coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) e com estrutura de ésteres possuem adsorção menos competitiva, especialmente se considerado reduzidos tempos de contato.

A matéria orgânica natural (MON) também pode atuar como componente inibidor e por meio da adsorção competitiva se tornar alvo de remoção pelo adsorvente (MATSUI et al., 2012).

Segundo Kilduff e Karanfil (2002), a MON pode reduzir drasticamente a capacidade de adsorção de micropoluentes, porém os micropoluentes não afetam a adsorção da MON, pois a concentração da MON em  $\text{mg L}^{-1}$  é várias ordens de grandeza maior que a concentração da maioria dos micropoluentes, incluindo os agrotóxicos. Portanto, o efeito competitivo, ou seja, a magnitude da redução de micropoluentes poderá depender da presença de MON na água a ser tratada.

#### **2.4.4 Ensaios de adsorção em reator batelada e coluna de adsorção em leito fixo**

No processo de adsorção em reator batelada, a concentração do adsorvato em contato com quantidade pré-estabelecida de adsorvente decresce no decorrer da adsorção, implicando na queda da eficiência do adsorvente frente à remoção do adsorvato (WEBER, 1972).

Neste caso, a concentração de equilíbrio do adsorvato contida no sólido é calculada por meio do balanço de massa conforme descrito na Equação 18.

$$q_e = \frac{V}{w}(C_0 - C) \quad (18)$$

Em que: ( $q_e$ ) quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ); ( $V$ ) volume da solução (L); ( $C_0$ ) concentração inicial do adsorvato ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ); ( $C$ ) concentração do adsorvato remanescente na solução no equilíbrio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ); ( $w$ ) massa de adsorvente (g).

Mas, apesar da eficiência em relação à aplicação da adsorção em reator batelada, no funcionamento prático dos processos de adsorção estes sistemas são designados a volumes reduzidos de águas a serem

tratadas. Portanto, em larga escala, as colunas em leito fixo de fluxo contínuo são frequentemente as mais utilizadas, pois representam uma das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de água e permite o uso mais eficiente do adsorvente (LODEIRO et al., 2006; AKSU; GÖNEN, 2006).

O estudo da adsorção em CALF reflete melhor o comportamento real do processo, pois envolve fluxo líquido e transferência de massa complexa. Este comportamento representa melhor a saturação ao longo da CALF em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna, simultaneamente (VOLESKY, 2001).

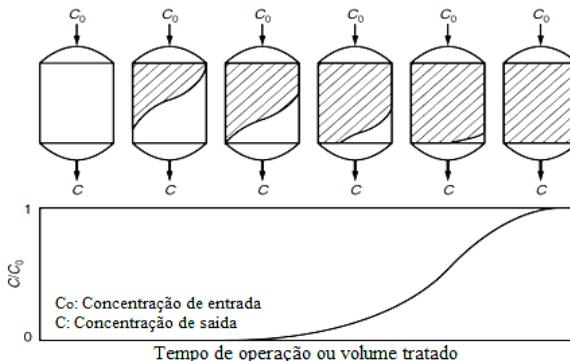
Segundo o mesmo autor, o desempenho geral de uma CALF operando sob vazão constante está relacionado ao comprimento e a largura da zona de adsorção.

Para Aksu e Gönen (2006), o comportamento dinâmico e a eficiência da CALF são descritos em termos da concentração a jusante e a montante, ou seja,  $[C_e C_o^{-1}]$  em função do tempo ou volume, denominada curva de ruptura. Nestes sistemas, o tempo e a forma da curva de ruptura são características fundamentais para determinar o funcionamento global e a dinâmica do processo de adsorção em CALF.

Sendo assim, a operação pode ser interrompida antes do seu esgotamento, ou seja, quando a concentração de saída atingir um valor permissível, comumente definido pela legislação.

Vermeulen (1958) exemplificou a curva de ruptura (Figura 7) considerando as diferentes concentrações do adsorvato ao longo do processo de adsorção (zona de adsorção) com intuito de prever o tempo de saturação.

Figura 7 – Curva de ruptura.



Fonte: Vermeulen (1958).

Na CALF, o uso do CAG como material adsorvente se destaca especialmente pela maior eficiência quando o composto de interesse necessita ser removido de forma ininterrupta (AWWA, 2011).

De acordo com Volesky (2003), múltiplas CALF operando em série ou paralelo promovem o melhor desempenho e o aumento da capacidade de adsorção no sistema. Porém, nestes sistemas em escala real a transferência de massa poderá ser influenciada por micro-organismos presentes em biofilme formado ao longo do tempo de operação da coluna de adsorção.

Segundo Servais, Billen e Bouillot (1994), as CALF representam um bom substrato para o desenvolvimento e fixação de micro-organismos sobre sua superfície. Mas, o biofilme somente será formado se houver um tempo de operação da CALF condizente ao tempo necessário para fixação do biofilme, além das condições ideais, referentes à temperatura e disponibilidade de nutrientes.

Entretanto, comumente a forma aplicada para identificar a capacidade de adsorção de um adsorvente a ser aplicado em CALF perfaz inicialmente o estudo em reator batelada para determinar a cinética, o equilíbrio e a termodinâmica de adsorção, seguido do TRCER conforme previsto pela norma D8586 (ASTM, 2014). Por vezes ocorre ainda o estudo em escala piloto, simulando ao máximo as condições reais de aplicação da CALF.

#### *2.4.4.1 Teste rápido em coluna de escala reduzida*

Crittenden, Berrigan e Hand (1986) desenvolveram um procedimento alternativo chamado de teste rápido em coluna de escala reduzida (TRCER), de modo que os dados obtidos pudessem ser ampliados para prever o comportamento de CALF-CAG em escala maior (real). Os autores utilizaram um modelo matemático para desenvolver a relação entre as curvas de ruptura de escala real e a coluna de adsorção escala reduzida, com base no pressuposto que o coeficiente de difusão interna era constante.

Estudos posteriormente realizados por Crittenden et al. (1987) demonstraram que o coeficiente de difusão interna não poderia ser assumido sempre como constante em relação ao diâmetro da partícula. Desenvolveu-se então uma segunda relação, denominada difusividade proporcional (DP), com base no pressuposto de que o coeficiente de difusão interna variava linearmente com o diâmetro das partículas.

Desta forma, a difusividade constante (DC) e DP puderam então ser determinadas pelo coeficiente de dependência do tamanho da partícula (X), conforme apresentado na Equação 18.

$$\frac{TCLV_{ered.}}{TCLV_{ereal}} = \left[ \frac{d_{p,ered.}}{d_{p,ereal}} \right]^{2-X} = \frac{t_{ered.}}{t_{ereal}} \quad (19)$$

Em que: ( $TCLV_{ered.}$ ) tempo de contato em leito vazio na coluna em escala reduzida (min); ( $TCLV_{ereal.}$ ) tempo de contato em leito vazio na coluna em escala real (min); ( $d_{p,red.}$ ) diâmetro médio das partículas na coluna em escala reduzida (m); ( $d_{p,real.}$ ) diâmetro médio das partículas da coluna em escala real (m); ( $t_{ered.}$ ) tempo de operação em escala reduzida (min); ( $t_{ereal.}$ ) tempo de operação em escala real (min); (X) coeficiente de dependência do tamanho da partícula, sendo 0 quando a difusividade é constante e igual a 1 quando a difusividade é proporcional ao tamanho da partícula.

Em escala real o TCLV varia entre 5 e 60 min, entretanto no tratamento de água por CALF-CAG em escala piloto, o TCLV de 1 a 30 min são os mais usuais (MWH, 2012).

No TRCER normalmente são aplicadas vazões de 5 a 20 mL min<sup>-1</sup> para projetos sob DP e de 50 a 150 mL min<sup>-1</sup>, para projetos que consideram a DC (AWWA, 2011). Em CALF-CAG usualmente considera-se a TAS, que varia entre 120 e 360 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> em escala real (MWH, 2012).

De acordo com a norma D6586 (ASTM, 2014), o TRCER proporciona mais dados operacionais relevantes do que testes de equilíbrio (isotermas) e ao contrário dos estudos de planta-piloto, os estudos em pequena escala podem ser realizados num laboratório com volume reduzido de água.

Sendo assim, o TRCER pode ser considerado um procedimento útil que contribui para o dimensionamento de CALF-CAG, uma vez que reduz significativamente o tempo requerido para se obter dados de desempenho típico. Entretanto, no TRCER são ignorados fatores relevantes para a operação de um sistema em escala real (AWWA, 2011), destacando-se:

- Comumente, os ensaios de adsorção são realizados considerando apenas o poluente de interesse, porém em escala real outros compostos poderão estar presentes na água a ser tratada resultando na competição por sítios ativos de adsorção e consequentemente afetando a eficiência de remoção do poluente avaliado no TRCER.

- As possíveis alterações das características físicas e químicas da água em diferentes dias de produção poderão reduzir o tempo de saturação da CALF-CAG em escala real e/ou apresentar resultados de eficiência discrepantes se comparado aos obtidos no TRCER, cujo volume e tempo são reduzidos.

- O maior tempo de exposição do adsorvato ao adsorvente em escala real possibilitará a existência de outras rotas de remoção do poluente de interesse, tais como a degradação microbiológica e/ou a hidrólise química (IPCS, 2007).

- A influência do fenômeno de colmatção na CALF-CAG, quando considerada ou existente no TRCER, não costuma apresentar proximidade com os resultados de obstrução do leito fixo em escala piloto ou real, devido ao reduzido diâmetro de partícula do CAG, bem como da coluna de adsorção.

Ainda assim, o TRCER poderá simular, com as referidas limitações, o sistema em escala real (ASTM, 2014).

## 2.5 LEGISLAÇÃO NACIONAL E INTERNACIONAL DE DELIMITAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CARBAMATOS EM ÁGUA POTÁVEL

Em 1977 no Brasil, por meio do Decreto nº 56 ficou estabelecido como competência do MS legislar sobre normas e padrões de potabilidade da água para consumo humano em todo o território nacional (BRASIL, 1977).

No ano de 2004 a Portaria nº 518 do MS (BRASIL, 2004), estabeleceu: responsabilidades por parte de quem produz a água, a quem cabe o exercício do controle de qualidade da água e das autoridades sanitárias, a quem cabe a missão de “vigilância da qualidade da água” para consumo humano.

Atualmente (2017), se encontra em vigor a Portaria nº 2.914 de 2011 do MS (BRASIL, 2011), a qual dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e o seu padrão de potabilidade.

Na Tabela 5 estão apresentados os padrões de potabilidade da água, de acordo com a legislação vigente no Brasil e demais países considerando os carbamatos carbaril, metomil e carbofurano. Por meio destes valores, pode-se identificar a variação de 0,01 a 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  em relação aos VMP destes agrotóxicos. Isto demonstra a preocupação a cerca da presença de carbamatos na água de consumo humano e a

necessidade de tratamento eficiente para a remoção destes compostos, mesmo em concentrações reduzidas.

Tabela 5 – Padrão de potabilidade da água de abastecimento público.

Local	Valor máximo permitido		
	Carbaril ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Metomil ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Carbofurano ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Austrália <sup>(1)</sup>	$\leq 30$	20	$\leq 10$
Brasil <sup>(2)</sup>	-	-	$\leq 7$
Canadá <sup>(3)</sup>	$\leq 10$	-	10
China <sup>(4)</sup>	$\leq 0,01 - 10$	$\leq 0,01 - 10$	$\leq 0,01 - 10$
Comunidade Econômica Europeia <sup>(5)</sup>	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$
EUA <sup>(6)</sup>	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 10$

Notas: (1) Conselho Ministerial de Gestão de Recursos Naturais; (2) Portaria n° 2.914 de 2011 do MS; (3) *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality*; (4) GB/T 5750.9-2006 *Standard examination methods for drinking water: Pesticides parameters*; (5) Diretiva 98/83/Comunidade Europeia Econômica; (6) Edition of the drinking water standards and health advisories (2001).

## 2.6 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CARBAMATOS

Diferentes técnicas analíticas podem ser aplicadas na determinação de carbamatos, dentre eles destacam-se: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massa Sequencial com ionização química a pressão atmosférica (NUNES; SANTOS, 2002); Biossensores baseado na inibição enzimática (BUCUR et al., 2006); Detecção Eletroquímica (LEENHEERS et al., 1993); Detecção Eletroquímica em sistema de análise por injeção de fluxo (CATARINO et al., 2003); Polarografia de Pulso Diferencial (HITCHMAN; RAMANATHAN, 1984); Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa (CGEM) (JAN; SHAH; KHAN, 2003); Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com detecção ultravioleta (PETROPOULOU et al., 2006); CLAE seguida de Espectrofotômetro de Massa (EM) (MIN et al., 2006) e; CLAE com detector de fluorescência seguida de derivatização pós coluna (USEPA, 2001).

Dentre essas técnicas, a CLAE tem apresentado resultados promissores (OUERTANI et al., 2016; TALEBIANPOOR et al., 2017), especialmente devido a alta sensibilidade e a seletividade quando acoplada a detectores, como por exemplo, o detector de fluorescência (KOK et al., 1992; JARDIM et al., 2014).

Para quantificar os carbamatos por CLAE com detector de fluorescência, comumente se realiza o pré-condicionamento da amostra, por meio da extração da fase sólida, a qual visa remover seletivamente resíduos de agrotóxicos em amostras de água e pré-concentrá-los (TANKIEWICZ et al., 2011). Entretanto, este procedimento pode resultar na degradação térmica de grande parte dos agrotóxicos mais polares, dentre eles, os carbamatos (BERNAL et al. 1992), além disso esta técnica pode ser considerada uma das etapas mais demoradas e complexas da análise.

Portanto, para evitar a degradação destes compostos, reduzir o tempo de realização da análise e quantificar os carbamatos em baixas concentrações (de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), a derivatização pós-coluna tem sido empregada junto a CLAE com detector de fluorescência (USEPA, 2001).

Neste método analítico, o derivatizador pós-coluna precedido por um cromatógrafo a líquido, hidrolisa os analitos (carbamatos) e por meio de uma reação com NaOH forma a metilamina, que ao reagir o com o-ftaldeído (OPA) e o 2-mercaptoetanol formam um composto fluorescente, o 1-hidroxitiltiliol-2-metilisoindole, que pode ser identificado no detector de fluorescência do cromatógrafo (CHIRON; BARCELÓ, 1993; USEPA, 2001).

### **2.6.1 Validação do método cromatográfico**

No Brasil, os órgãos que regulamentam a validação de métodos analíticos são a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2003) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Instrumental (INMETRO, 2010).

De acordo com a Resolução n° 899/2003 da ANVISA, a validação do procedimento de medição (VPM) deverá garantir por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando desta forma a confiabilidade dos resultados obtidos.

Segundo a ANVISA (2003), os parâmetros de validação de métodos analíticos referem-se a:

- Seletividade: responsável por determinar a capacidade que um método possui em medir exatamente um composto na presença de outros elementos, tais como impurezas, produtos de degradação e componentes inerentes a matriz.

- Linearidade: consiste na capacidade de uma metodologia analítica em demonstrar que os resultados obtidos são diretamente

proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado.

- Intervalo: remete à faixa entre os limites de quantificação superior e inferior do método analítico, definido por meio da curva de calibração (CC).

- Precisão: expressa à proximidade dos resultados obtidos em uma série de medições referente a uma mesma amostra (ANVISA, 2003).

- Limite de detecção (LD): representa a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, entretanto não necessariamente quantificado sob as condições experimentais estabelecidas.

- Limite de quantificação (LQ): corresponde à menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2003).

- A exatidão consiste no grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro de um mensurando.

Portanto, a acurácia em relação a VPM considerando os parâmetros de seletividade, linearidade, intervalo, precisão, LD, LQ e exatidão contribuem para a qualidade dos resultados das análises de quantificação de agrotóxicos em águas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item encontram-se descritos os materiais, os equipamentos e as metodologias empregadas nas análises e nos experimentos realizados por este estudo no Laboratório de Potabilização de Água (LAPOÁ) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Para responder aos objetivos desta pesquisa foram executados quatro procedimentos, um analítico e três experimentais (Figura 8). As análises do procedimento analítico I foram realizadas em triplicadas e os procedimentos experimentais I, II e III foram realizados em duplicadas.

Figura 8 – Diagrama estrutural dos procedimentos experimentais e analítico.

	<b>Procedimento Analítico I</b>	<b>Procedimento experimental I</b>	<b>Procedimento experimental II</b>	<b>Procedimento experimental III</b>
<b>Objetivo principal</b> →	Validar o método em CLAE com derivatização pós-coluna para quantificar carbamatos.	Caracterizar o CAG e identificar a difusividade predominante na coluna de adsorção.	Prever o equilíbrio, a cinética e a termodinâmica de adsorção multicomponente.	Investigar a influência da microfiltração (MF) e da retrolavagem na colmatção e na saturação do leito fixo de CAG.
<b>Escala</b> →	Escala Laboratorial.	Escala Reduzida (TRCER); Escala Piloto (CALF-CAG <sub>DIP</sub> ).	Escala Laboratorial (reator batelada); Escala Piloto (CALF-CAG <sub>DIP</sub> ).	Escala Piloto CALF-CAG MF+CALF-CAG.
<b>Principais parâmetros avaliados</b> →	Carbaril, metomil e carbofurano.	Carbamatos, MEV, pH, área superficial, volume e tamanho de poros, pH <sub>pzc</sub> , densidade, granulometria, teor de material volátil, de umidade e de cinzas, índice de iodo e azul de metileno.	Carbaril, metomil e carbofurano.	Carbamatos, absorvância, cor aparente e verdadeira, cloro residual, pH <sub>pzc</sub> , turbidez, condutividade, pH, temperatura.
<b>Resultados esperados</b> →	Validação do método analítico de quantificação de carbamatos de acordo com a Resolução n° 899 de 2003 da ANVISA.	Características físicas, químicas e estruturais do CAG compatíveis com a adsorção de carbamatos e resultados de DIP que estabeleçam relações entre o TRCER e a CALF-CAG <sub>DIP</sub> .	Identificação do equilíbrio, da cinética e dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção de carbamatos em CAG.	Adsorção dos carbamatos em CALF-CAG e mitigação da saturação e da colmatção devido à MF e retrolavagem.
<b>Publicações</b> →	Artigo 1: aceito para publicação.	Artigo 2: aceito para publicação.	Artigo 3: em revisão.	Artigo 4: em submissão.

### 3.1 PROCEDIMENTO ANALÍTICO I

Para validar o método analítico em CLAE com detector de fluorescência e derivatização pós-coluna foi realizado o procedimento analítico I considerando os parâmetros descritos na Resolução n° 899 de 2003 da ANVISA (BRASIL, 2003), respectivos a seletividade, linearidade, intervalo, precisão, LD, LQ e exatidão.

Considerou-se no procedimento analítico a validação do método analítico para a detecção e quantificação dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano.

#### 3.1.1 Água de abastecimento público

A água de abastecimento público, denominada “água tratada por sistema convencional” (ATSC) foi utilizada na validação do método analítico e nos procedimentos experimentais I, II e III.

A ATSC proveniente da mistura de águas dos rios Cubatão Sul e Vargem do Braço, localizados no Estado de Santa Catarina/Brasil, foi potabilizada por meio do tratamento convencional realizado na Estação de Tratamento de Água (ETA) José Pedro Horstmann (Morro dos Quadros), administrada pela Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN) e localizada no município de Palhoça/SC.

O tratamento convencional contemplou as etapas de coagulação com Policloreto de Alumínio, filtração rápida através de filtros ascendentes (areia), correção de pH com óxido de cálcio (CaO), desinfecção por cloro gasoso (Cl<sub>2</sub>), fluoretação por meio da adição de fluorsilicato de sódio (NaSiF<sub>6</sub>) e reservação (CASAN, 2013).

Após a reservação, a ATSC foi coletada no LAPOÁ/UFSC e foram adicionados os carbamatos carbaril, metomil e carbofurano, ambos de grau analítico (pureza  $\geq 98$  %, Sigma Aldrich®).

#### 3.1.2 Validação do método cromatográfico

Os procedimentos realizados para a detecção e quantificação dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano seguiram o descrito no método 531.2 (USEPA, 2001). Entretanto, fez-se a remoção da fase móvel composta por metanol, sendo assim utilizou-se de duas fases móveis (água ultrapura e acetonitrila).

Todas as amostras de ATSC, bem como os reagentes aplicados a fase móvel foram previamente filtradas em membranas em Fluoreto Polivinidileno (PVDF) de 0,22  $\mu\text{m}$  de poro.

Depois da amostra filtrada, fez-se a injeção de 1000  $\mu\text{L}$  de água de abastecimento público contendo carbaril, metomil e carbofurano, por meio de um amostrador automático no cromatógrafo a líquido (Thermo Scientific - Dionex UltiMate 3000), equipado com coluna de fase reversa (cartuchos de octadecil - C18). As reações ocorreram sob 30 °C de temperatura e fluxo de 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ .

Após a passagem pela coluna de fase reversa C18, os analitos foram hidrolisados em uma reação de derivatização pós-coluna (Pickering PCX 5200 ®), com 0,075 N de NaOH à 80 °C para formar a metilamina, que ao reagir com o o-ftaldeído e mercaptaetanol produziu o l-hidroxitiltiol-2-metilisoindole, sendo este composto fluorescente e portanto, identificável no detector de fluorescência do cromatógrafo (emissão a 340 nm/465 nm).

Na fase móvel, empregada para separação dos picos de absorção foram utilizados água ultrapura e acetonitrila, diferentemente do método 531.2 da USEPA (2001) que estabelece o uso do metanol como terceira fase móvel. Estes sistemas de gradientes de solventes (água ultrapura e acetonitrila) foram mantidos entre 30 % e 100 %, durante aproximadamente 16 min de análise.

Para a construção da curva de calibração (CC) utilizou-se do procedimento de padronização externa, o qual tem por característica comparar a área da substância quantificada na amostra com as áreas obtidas em análises de soluções com concentrações conhecidas e preparadas a partir de um padrão.

E, a fim de possibilitar a validação do método analítico em CLAE com derivatização pós-coluna para a quantificação de carbamatos em água de abastecimento público, os procedimentos descritos na Resolução n° 899 de 2003 da ANVISA (BRASIL, 2003), respectivos a seletividade, linearidade, intervalo, precisão, LD, LQ e exatidão, foram realizados.

### *3.1.2.1 Seletividade*

Para prever a seletividade do método, realizou-se a análise de quantificação de carbamatos na ATSC e com 25  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cada carbamato (carbaril, metomil e carbofurano), seguido da análise da ATSC sem a presença de carbamatos para, desta forma, identificar a presença ou ausência de sobreposição de picos cromatográficos por quaisquer outros compostos existentes na ATSC, bem como demonstrar não haver sobreposição entre os picos cromatográficos dos carbamatos analisados.

### 3.1.2.2 Linearidade e intervalo

A linearidade foi averiguada por meio de três CC com seis concentrações, correspondentes a 0,5, 5, 10, 25, 50 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de carbaril, metomil e carbofurano e atestou-se como linearmente aceita a CC com o coeficiente de correlação ( $r^2$ )  $\geq 0,99$ .

O intervalo, que remete à faixa entre os limites de quantificação superior e inferior do método analítico, também foi definido por meio dos resultados obtidos na CC.

### 3.1.2.3 Precisão

A precisão foi considerada sob duas formas: (i) a precisão intra-corrida por meio da injeção dos padrões de carbaril, metomil e carbofurano em três níveis de concentração, baixo (0,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), médio (50  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e alto (100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e; (ii) a precisão inter-corridas, correspondente a três injeções consecutivas de cada nível de concentração (baixo, médio e alto), com repetição durante dois dias distintos.

A precisão deste método analítico foi expressa considerando o desvio padrão relativo (DPR), conforme apresentado na Equação 20.

$$D_{RP} = \left( \frac{D_P}{C_{MD}} \right) 100 \quad (20)$$

Em que: ( $D_{RP}$ ) desvio padrão relativo (%); ( $D_P$ ) desvio padrão ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ); ( $C_{MD}$ ) concentração média determinada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Para a validação do método analítico quanto à precisão, foram admitidos valores de DPR  $< 15\%$ , conforme descrito na Resolução n° 899 de 2003 da ANVISA.

### 3.1.2.4 Limite de detecção

Na determinação do LD consideraram-se os valores dos parâmetros da CC. O LD foi expresso por meio da Equação 21.

$$LD = \frac{(DP_a)3}{IC} \quad (21)$$

Em que: (LD) limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ); (DP<sub>a</sub>) desvio padrão do intercepto com o eixo do Y de, no mínimo, 3 curvas de calibração construídas contendo concentrações do analito próximas ao suposto limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ); (IC) inclinação da curva de calibração.

### 3.1.2.5 Limite de quantificação

Assim como o LD, o LQ foi calculado considerando os parâmetros da CC, sendo expresso de acordo com a Equação 22.

$$\text{LQ} = \frac{(\text{DP}_a)10}{\text{IC}} \quad (22)$$

Em que: (LQ) limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ); (DP<sub>a</sub>) desvio padrão do intercepto com o eixo do Y de, no mínimo, três curvas de calibração contendo concentrações do analito próximas ao suposto limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ); (IC) inclinação da curva de calibração.

### 3.1.2.5 Exatidão

A exatidão foi expressa por meio da relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica, sendo verificada a partir de nove determinações, com três concentrações (baixa, média e alta) e três réplicas cada.

A exatidão foi considerada dentro dos limites de averiguação da CC, associada aos valores de precisão e descrita por meio da Equação 23.

$$E = \left( \frac{C_{me}}{C_T} \right) 100 \quad (23)$$

Em que: (E) exatidão; (C<sub>me</sub>) concentração média experimental ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), (C<sub>T</sub>) concentração teórica ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

### 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL I

No procedimento experimental I realizou-se inicialmente a caracterização do CAG, seguido da averiguação dos resultados do TRCER-DC, TRCER-DP e da coluna de adsorção em escala piloto aplicada para fins de determinação da DIP, denominada CALF-CAG<sub>DIP</sub>. Posteriormente, fez-se a predição dos valores CALF-CAG em escala real de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de adsorção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano em escala piloto e reduzida.

#### 3.2.1 Caracterização e preparo do carvão ativado granular

O adsorvente utilizado neste estudo foi o CAG comercial oriundo do epicarpo do babaçu (*Orbignya phalerata*) e ativado fisicamente por vapor d'água, conforme informações do fabricante.

Na Tabela 6 encontram-se descritos os parâmetros e metodologias empregados na caracterização deste adsorvente.

Tabela 6 – Parâmetros das análises físicas, químicas e texturais do carvão ativado granular.

Parâmetros	Referência metodológica
Área superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	BET <sup>(1)</sup> (1938)
Tamanho e volume de poros (Å)	BJH <sup>(2)</sup> (1951)
Capacidade adsortiva ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	D3860-98 ASTM (2014)
Densidade aparente ( $\text{g g}^{-1}$ )	MB3413 ABNT (1991)
Granulometria (mm)	D2862-97 ASTM (1999)
Índice de Iodo ( $\text{mg g}^{-1}$ )	MB3410 ABNT (1991)
Índice de azul de metileno	JIS (1991)
pH	4500 APHA (2012)
pH <sub>PCZ</sub>	Regalbuto e Robles (2004)
Teor de material volátil (%)	D1762-84 ASTM (2013)
Teor de umidade (%)	D2867-09 ASTM (2014)
Teor de cinzas	D2866-11 (2011)

Notas: (pH<sub>PCZ</sub>) ponto de carga zero do potencial hidrogeniônico; (BET) Brunauer, Emmet e Teller; (1) definição da área superficial; (BJH) Barret, Joyner e Halenda; (2) definição do volume dos poros; (ASTM) *American Society for Testing and Material*; (JIS) *Japanese Industrial Standard*; (ABNT) Associação Brasileira de Normas Técnicas; (APHA) *American Public Health Association*.

O CAG foi preparado de acordo com os procedimentos descritos pela norma D6586 (ASTM, 2014).

Em síntese, realizou-se a limpeza do CAG previamente a sua utilização. Este procedimento consistiu em lavar cuidadosamente o CAG com água ultrapura até que todo o pó do CAG fosse removido e o pH da água de lavagem se mantivesse constante. Após o CAG limpo, foi seco em estufa a  $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 4 h e armazenado em frascos âmbar até o momento de utilização.

### **3.2.2 Influência do diâmetro médio da partícula de CAG na adsorção de carbamatos**

Para identificar a influência do diâmetro médio do CAG na remoção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano, avaliou-se a capacidade de adsorção de diferentes diâmetros de CAG (0,125; 0,297; 0,5; 1; 1,41 e 2 mm). Estas granulometrias foram determinadas de acordo com a norma D2862 (ASTM, 2005).

Os ensaios de adsorção foram realizados em erlenmeyers com volume máximo de 125 mL, 0,1 g de CAG e 25 mL de água ultrapura (MilliQ®) contendo  $25\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  de carbaril, metomil e carbofurano.

A concentração de  $25\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  referente aos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano foi escolhida como a concentração de estudo, pois diferentes pesquisas de quantificação de carbamatos identificaram que em águas utilizadas para o abastecimento público baixas concentrações de carbamatos, de 0,5 a  $16,90\text{ ng L}^{-1}$  (MARQUES et al., 2005) e  $23,97\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  (DESCHAMPS; NOLDIN, 2001).

A adsorção destes carbamatos ocorreu durante 0,5 h de reação, a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  de temperatura e 200 rpm de agitação constante em agitador orbital.

### **3.2.3 Predição da difusividade intrapartícula predominante**

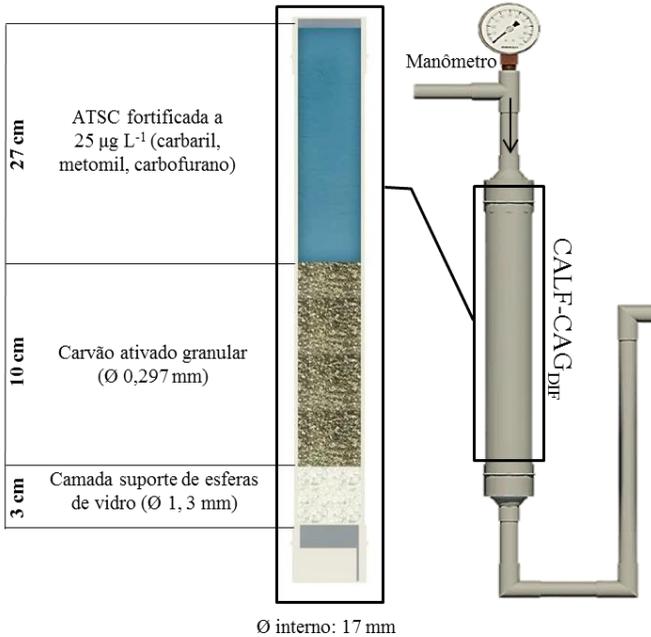
Para identificar a difusividade intrapartícula predominante entre CAG e a ATSC com carbaril, metomil e carbofurano [ $25\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ], foram realizados três ensaios em fluxo contínuo: (1) CALF-CAG<sub>DIP</sub> para predição da DIP em escala piloto; (2) TRCER sob DC; TRCER sob PD.

Logo, optou-se por manter ao máximo a similaridade com as características de tratamento em uma ETA, por meio da utilização de ATSC e de valores próximos a concentração de carbamatos detectadas em águas utilizadas para o abastecimento público.

### 3.2.3.1 Ensaio para determinação da difusividade intrapartícula predominante - coluna de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular

No ensaio em escala piloto foi confeccionado uma CALF-CAG<sub>DIP</sub> em Policloreto de Vinila (PVC), precedida por um manômetro para verificar a pressão a montante da coluna. O fluxo da água era no sentido descendente e para evitar o aprisionamento de ar entre os grãos de CAG no interior da CALF, à coleta da água tratada foi realizada acima do topo do meio granular (Figura 9).

Figura 9 – Representação esquemática da coluna de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular em escala piloto.



Nota: (↓) fluxo descendente.

Os valores dos principais parâmetros de dimensionamento da coluna de adsorção em escala piloto foram: 40 cm de altura total; 10 cm de altura do leito de CAG; 17 mm de diâmetro interno da CALF-CAG; 3 cm de camada suporte composta por esferas de vidro de 1 e 3 mm de diâmetro; 0,297 mm de granulometria média do CAG; 0,60 min de TCLV e taxa de aplicação superficial (TAS) de 240 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.

A relação entre o diâmetro do CAG e o diâmetro da coluna de adsorção foi próxima a 50 (1:57), a fim de evitar escoamentos preferenciais junto à parede da coluna de adsorção (MARTIN, 1978; ASTM, 2014).

A ATSC foi coletada no LAPOÁ a temperatura ambiente ( $24 \pm 4$  °C) e possuía as características necessárias para aplicação do processo adsorptivo, haja vista que a adsorção em CAG deve ser precedida por no mínimo, sistema de filtração (LOO et al., 2012).

Alíquotas de 100 mL de água bruta e tratada por meio da CALF-CAG<sub>DIP</sub> foram coletadas e analisadas na entrada e saída da coluna de adsorção a cada 4 h, com intuito de averiguar a saturação da CALF-CAG<sub>DIP</sub> em relação ao carbaril, metomil e carbofurano. Os valores de concentração destes carbamatos foram expressos em função da concentração inicial e final ( $C/C_0$ ), a duração do ensaio de adsorção também foi expressa de forma adimensional, a qual se fez por meio da relação entre o volume da água tratada e o volume do meio granular de CAG, denominado volume de leito (VL).

Por fim, determinou-se a taxa de exaustão (TE) do CAG, a qual seguiu o descrito por Crittenden et al. (1993), ou seja, a TE considerou o volume de água tratada por unidade de massa de CAG, conforme descrito na Equação 23.

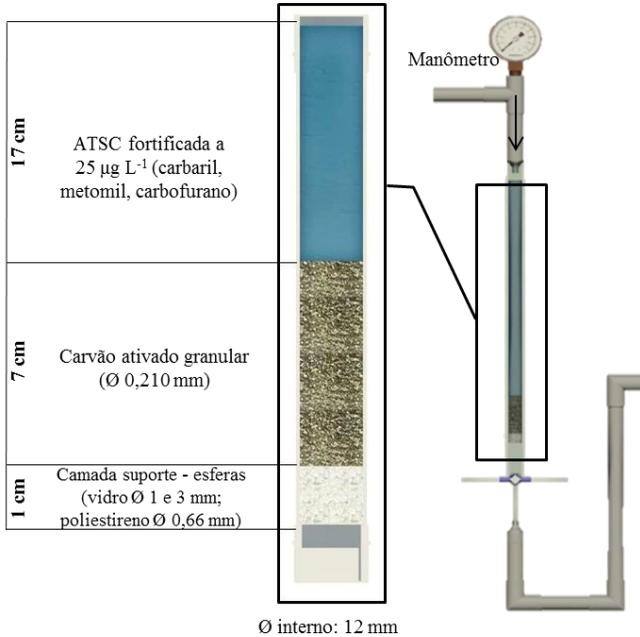
$$TE = \left( \frac{M_{cag}}{v} \right) \quad (23)$$

Em que: (TE) taxa de exaustão ( $\text{kg m}^3$ ); ( $M_{cag}$ ) massa de carvão ativado granular (kg); (v) volume de água tratada.

### 3.2.3.2 *Ensaio sob difusividade constante em coluna de escala reduzida*

A coluna de adsorção utilizada no TRCER foi confeccionada em borosilicato e precedida por um manômetro para verificar a pressão a montante da coluna (Figura 10).

Figura 10 – Representação esquemática da coluna de adsorção em escala reduzida sob difusividade constante.



Nota: (↓) fluxo descendente.

Este ensaio sob DC foi realizado de acordo com os procedimentos descritos na norma D6586 (ASTM, 2014) e os valores dos principais parâmetros de dimensionamento desta coluna de adsorção corresponderam a: 25 cm de altura total; 7 cm de altura do leito de CAG; 1 cm de camada suporte composta por esferas de vidro de 1 e 3 mm de diâmetros e esferas de poliestireno de 0,66 mm de diâmetro; 0,210 mm de granulometria média do CAG; 12 mm de diâmetro interno da coluna de adsorção, conseqüentemente a relação diâmetro da partícula e diâmetro da coluna foi próxima a 50 (1:57);  $339,42 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  de TAS e 0,3 min de TCLV.

Para a determinação da TAS e dos demais parâmetros de dimensionamento da CALF-CAG aplicada ao TRCER considerou-se a norma D6586 (ASTM, 2014) e a Equação 18.

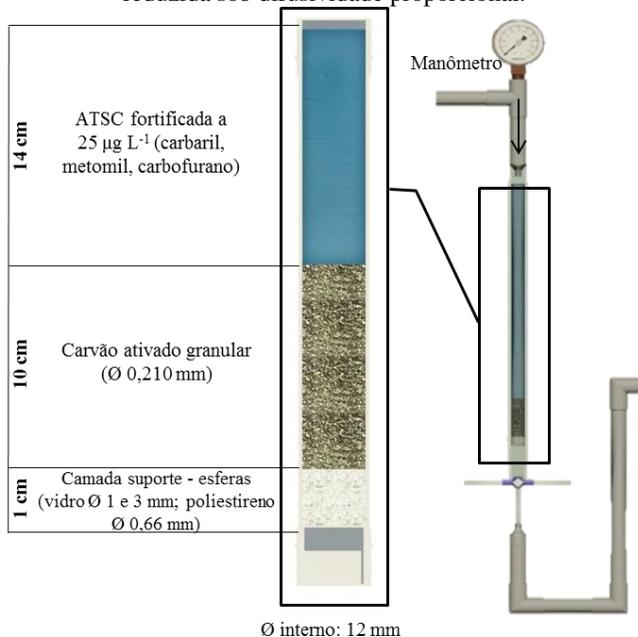
Ao considerar a DC assumiu-se que o coeficiente de dependência do tamanho da partícula ( $X$ ) era igual a 0, conforme as considerações realizadas por Crittenden et al. (1987).

Por se tratar de um teste rápido (TRCER), alíquotas de 100 mL da água tratada por adsorção em CAG foram coletadas e analisadas a cada 1 h.

### 3.2.3.3 Ensaio sob difusividade proporcional em coluna de escala reduzida

Para a realização deste ensaio sob DP em coluna de escala reduzida (Figura 11) manteve-se os valores descritos no Ensaio sob DC em relação à granulometria média do CAG, coluna de adsorção, TAS, concentração de carbamatos. Este ensaio sob DP foi realizado de acordo com os procedimentos descritos na norma D6586 (ASTM, 2014), portanto admitiu-se que o coeficiente de dependência do tamanho da partícula (X) era igual a 1 (Crittenden et al., 1987), resultando em diferentes valores de TCLV (0,42 min), volume do leito de CAG (11,3 mL) e altura do leito de CAG (10 cm).

Figura 11 – Representação esquemática da coluna de adsorção em escala reduzida sob difusividade proporcional.



Nota: (↓) fluxo descendente.

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL II

Para prever o equilíbrio, a cinética e a termodinâmica de adsorção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano em CAG realizou-se o procedimento experimental II. Neste procedimento foi realizada a adsorção em reator batelada e a adsorção em leito fixo de CAG, mantendo-se os mesmos critérios de dimensionamento da CALF-CAG<sub>DIP</sub>.

#### 3.3.1 Adsorção em reator batelada

Os ensaios de adsorção em reator batelada foram realizados utilizando-se uma proporção de massa de adsorvente e volume de solução de 4 g L<sup>-1</sup> (CAG/ATSC) contendo carbaril, metomil e carbofurano sob diferentes concentrações (1, 5, 15, 25 e 50 µg L<sup>-1</sup>) em diferentes temperaturas (15, 25 e 35 °C) e tempo de adsorção (1, 2, 4, 8, 10, 15, 20 e 30 min).

##### 3.3.1.1 Equilíbrio e cinética de adsorção

Para determinar o equilíbrio da adsorção, o CAG permaneceu em contato com os adsorvatos (carbaril, metomil e carbofurano) sob temperatura e agitação constante, 25 °C e 200 rpm, respectivamente, em incubadora de bancada (conforme descrição no item 3.3.1).

Posteriormente, alíquotas de 10 mL foram coletadas após 1, 2, 4, 8, 10, 15, 20 e 30 min de adsorção, filtradas em membrana de PVDF de 0,22 µm de abertura de poro, preservadas em ácido cloroacético (pH entre 3,5 e 4,0). Estas amostras foram mantidas sob refrigeração a 4 °C, para posterior averiguação da concentração de carbamatos por meio da técnica analítica em CLAE com detector de fluorescência e derivatização pós coluna (item 3.1.2).

A capacidade de adsorção do adsorvente foi determinada por meio da Equação 17.

Os resultados do estudo de equilíbrio da adsorção monocomponente foram ajustados aos modelos de Langmuir (Equação 10), Freundlich (Equação 12) e Langmuir-Freundlich (Equação 13). E, os resultados do estudo de equilíbrio da adsorção multicomponente foram ajustados aos modelos de Langmuir-Freundlich (Equação 16).

Os resultados da cinética de adsorção (Equação 1 e 4) foram avaliados pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda

ordem, respectivamente, a fim de determinar a cinética da reação de adsorção entre o CAG e os carbamatos carbaril, metomil e carbofurano.

Sequencialmente, por meio dos gráficos de Arrhenius e Eyring, partindo-se dos resultados cinéticos experimentais, determinou-se a energia de ativação da adsorção.

### *3.3.1.2 Termodinâmica de adsorção*

Com o objetivo de avaliar a influência da temperatura na adsorção dos carbamatos em CAG foi realizado a adsorção em reator batelada sob diferentes temperaturas (15, 25 e 35 °C), mantendo-se as concentrações iniciais de 1, 5, 15, 25 e 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de carbaril, metomil e carbofurano. A proporção de massa de adsorvente/volume da solução e o tempo de equilíbrio de adsorção obtido na cinética de adsorção monocomponente foram mantidos.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, tais como a entalpia de adsorção ( $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ ), a energia livre de adsorção ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ) e a entropia de adsorção ( $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ ), foram determinados por meio das Equações 6, 8 e 9, respectivamente.

### **3.3.2 Adsorção multicomponente em escala piloto**

A adsorção multicomponente foi avaliada considerando os procedimentos descritos no item 3.2.3.1. Para tanto foi utilizado a CALF-CAG<sub>DIP</sub> com idênticas condições operacionais, entretanto a avaliação prioritária do procedimento experimental II foi à adsorção competitiva, diferentemente do procedimento experimental I que considerou a DIF e a saturação do leito fixo de CAG.

### 3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL III

O desempenho da CALF-CAG e da CALF-CAG com prévia MF da ATSC, bem como a influência da retrolavagem na colmatção e na saturação do leito fixo de CAG foram analisados no procedimento experimental III.

#### 3.4.1 Coluna de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular

Após a identificação da DIP por meio do procedimento experimental I e da determinação do equilíbrio, cinética, termodinâmica e adsorção competitiva em leito fixo de CAG de acordo com o procedimento experimental II realizou-se o dimensionamento de CALF-CAG em escala piloto.

Entretanto, diferentemente das colunas de adsorção utilizadas nos procedimentos experimentais I e II, esta coluna de adsorção não foi precedida por um manômetro para a averiguação da pressão na CALF. Isto porque, a CALF-CAG foi operada em sistema aberto (pressão atmosférica), a fim de simular mais precisamente a tecnologia quando aplicada em ETA após o tratamento convencional. Sendo assim, foram instalados piezômetros à CALF-CAG para identificar a perda de carga na camada suporte e no leito fixo de CAG.

Esta CALF-CAG foi confeccionada em PVC e os valores dos principais parâmetros de dimensionamento correspondem a: 2,35 m de altura total; 1 m de altura do leito fixo de CAG; 15 cm de camada suporte composta por esferas de vidro de 1, 3 e 5 mm de diâmetro; 40 mm de diâmetro interno da coluna de adsorção; 1 mm de granulometria média do CAG; 6 min de TCLV e TAS de  $240 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . A relação entre o diâmetro do CAG e o diâmetro da CALF foi de 50, com a premissa de evitar escoamentos preferenciais junto à parede da coluna de adsorção (ASTM, 2014).

Para que a ATSC com adição de carbamatos [ $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ] chegasse até a CALF-CAG que operou em fluxo contínuo, foi confeccionado um sistema de reservação com capacidade máxima de 2.000 L. Os reservatórios foram equipados com uma bomba centrífuga com potência de  $\frac{1}{2}$  cv, sendo esta responsável por homogeneizar a ATSC e os carbamatos carbaril, metomil e carbofurano ( $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em seu interior. Por gravidade, a água abastecia o reservatório de nível contínuo e por meio de uma bomba peristáltica adentrava na CALF-CAG.

Para averiguar a eficiência da CALF-CAG em relação à remoção dos carbamatos, alíquotas de 100 mL da água bruta e tratada foram coletadas na entrada e saída da CALF-CAG (acima do topo do meio granular) e analisadas a cada 12 h. Destaca-se que a coleta da água previamente a adsorção em leito fixo de CAG não foi realizada no sistema de reservação, homogeneização e transporte da ATSC, a fim de evitar possíveis perdas de carbamatos neste sistema.

Durante a operação da CALF-CAG foi realizada a retrolavagem sempre que a perda de carga atingia 1,2 m de altura (correspondente à altura máxima disponível na coluna de adsorção). O procedimento de retrolavagem consistiu na injeção de ATSC no sentido ascensional ao fluxo, por um período de 5 min, sendo este tempo suficiente para a expansão de 100 % do leito fixo de CAG. Considerou-se a efetividade na remoção da turbidez como parâmetro de encerramento da retrolavagem e reinício de operação da coluna de adsorção.

Após a saturação do CAG (concentração  $\leq 7 \mu\text{g L}^{-1}$  na saída da CALF), conforme VMP definido pela Portaria nº 2.914 de 2011 do MS (BRASIL, 2011), fez-se a substituição do CAG e realizou-se novamente a operação da CALF-CAG, a fim de obter a média da replicação da adsorção por meio desta tecnologia.

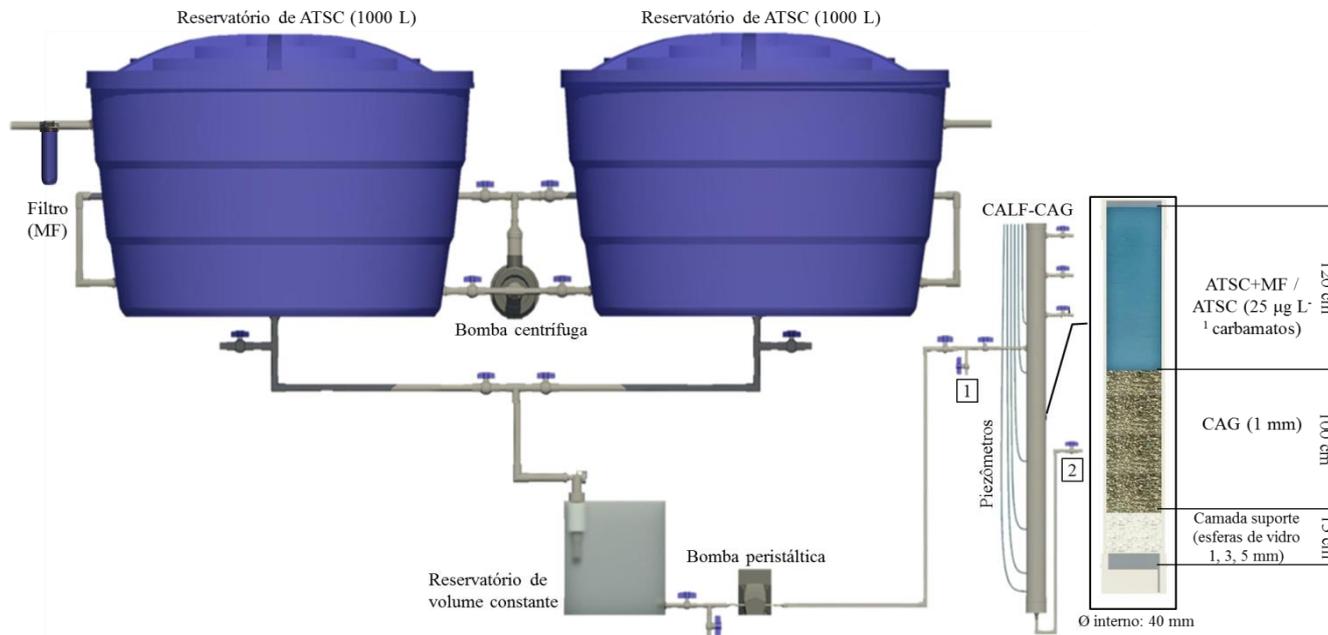
### **3.4.2 Coluna de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular precedida por microfiltração**

Para fins de comparação, bem como para averiguar a influência de substâncias intrínsecas a ATSC na colmatação do leito fixo de CAG, realizou-se a microfiltração (MF) da ATSC previamente a adição dos carbamatos. Este procedimento possuía como único objetivo melhorar a qualidade da água que chegava a CALF-CAG.

Sendo assim, a microfiltração foi realizada pelo filtro GE Power & Process Technology® (Cartridge Filters-GX05-20/05  $\mu\text{m}$ ) com cartucho de polipropileno, pressão diferencial máxima de 35 psi a  $\leq 38^\circ\text{C}$  e fluxo máximo de água máximo  $19 \text{ L min}^{-1}$ .

O filtro utilizado na MF, a CALF-CAG e o sistema de reservação, homogeneização e bombeamento da água estão apresentados na Figura 12. Na Tabela 7 encontra-se um resumo dos principais parâmetros de dimensionamento das colunas de adsorção utilizadas neste estudo.

Figura 12 – Representação esquemática da planta piloto da CALF-CAG e MF+CALF-CAG.



Legenda: (ATSC) água tratada por sistema convencional com adição de carbaril, metomil e carbofurano [ $25 \mu \text{L}^{-1}$ ] cada; (1) local de coleta de água bruta; (2) local de coleta da água tratada.

Tabela 7 – Parâmetros de dimensionamento das colunas de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular em escala reduzida e piloto.

<b>Parâmetros do projeto</b>	<b>TRCER-DC</b>	<b>TRCER-DP</b>	<b>CALF-CAG<sub>DIP</sub></b>	<b>CALF-CAG MF+CALF-CAG</b>
Granulometria do CAG	( <i>mesh</i> 60 x 80)	( <i>mesh</i> 60 x 80)	( <i>mesh</i> 40 x 50)	( <i>mesh</i> 16 x 20)
Diâmetro médio do CAG (mm)	0,210	0,210	0,297	1
TAS (m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	339,42	339,42	240	240
TCLV (min)	0,3	0,42	0,6	6
Vazão	1,58 L h <sup>-1</sup>	2,26 L h <sup>-1</sup>	2,27 L h <sup>-1</sup>	301,5 L d <sup>-1</sup>
Diâmetro interno da coluna (mm)	12	12	17 mm	40
Material de confecção coluna de adsorção	Borosilicato	Borosilicato	PVC	PVC
Altura do leito de CAG (cm)	7	10	10	100
Altura da camada suporte (cm)	1	1	3	15
Volume de CAG (mL)	7,91	11,30	22,7	1.256,64
Relação Ø coluna de adsorção/Ø CAG	57,14	57,14	57,23	50,00
Monitoramento (h)	1	1	4	12
Matriz aquosa	ATSC	ATSC	ATSC	ATSC

Notas: (CAG) carvão ativado granular; (TAS) taxa de aplicação superficial; (TCLV) tempo de contato com leito vazio; (TRCE-DC) Teste rápido em coluna de escala reduzida sob difusividade constante; (TRCE-DP) Teste rápido em coluna de escala reduzida sob difusividade proporcional; (CALF-CAG<sub>DIP</sub>) coluna de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular para determinação da difusividade intrapartícula predominante; CALF-CAG coluna de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular; (MF+CALF-CAG) microfiltração seguida de coluna de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular; (PVC) policloreto de vinila; (ATSC) água tratada por sistema convencional com adição de 25 µg L<sup>-1</sup> de carbaril, metomil e carbofurano.

### 3.4.3 Qualidade da água de abastecimento público pré e pós tratamento

Na Tabela 8 encontram-se descritos os parâmetros físico-químicos analisados na água bruta e tratada referente aos procedimentos experimentais I, II e III.

Tabela 8 – Parâmetros físicos e químicos da água de abastecimento público.

Parâmetro (unidade)	Referência metodológica	Equipamento
Absorvância (254 nm)	5910b (APHA, 2012)	Espectrofotômetro UV-Visível - Cary 1E Varian
Carbamatos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	531.2 (USEPA, 2001)	HPLC (Dionex U3000); derivatizador (Pickring pex).
Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	2510b (APHA, 2012)	Condutivímetro Hach®
Cor aparente (uH)	2120 (APHA, 2012)	Espectrofotômetro Hach®
Cor verdadeira (uH)	2120 (APHA, 2012)	Espectrofotômetro Hach® <sup>(1)</sup>
Cloro residual ( $\text{mg L}^{-1}$ )	4500 (APHA, 2012)	Espectrofotômetro Hach®
pH	4500 (APHA, 2012)	pHmetro Rach®
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	2550b (APHA, 2012)	Termômetro de Mercúrio
Turbidez (uT)	2130 (APHA, 2012)	Turbidímetro HACH 2100P

Notas: (pH) potencial Hidrogeniônico; (1) a filtração da amostra em membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  previamente a leitura no espectrofotômetro.

### 3.4.4 Análise estatística

Após a realização do tratamento da água por meio da CALF-CAG com e sem prévia MF, os resultados obtidos dos parâmetros analíticos referentes à absorvância a 254 nm, condutividade, cor verdadeira e aparente, pH, turbidez e a eficiência de remoção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano foram analisados por meio do teste estatístico denominado de Test-t.

Assim foi possível identificar com um nível de significância de 95 % ( $p < 0,05$ ), a similaridade ou discrepância entre se as médias dos resultados obtidos após o tratamento da água por CALF-CAG e MF seguida de CALF-CAG. Para tanto, consideraram-se as seguintes hipóteses,  $H_0$ : as médias são estatisticamente iguais; e  $H_1$ : as médias são estatisticamente diferentes. Desta forma, a hipótese nula considerou que as médias dos resultados dos parâmetros analisados referentes à água tratada (Tabela 7) serão as mesmas quando  $p > 0,05$  ( $H_0$  é aceito) e se  $p < 0,05$  constata-se que as médias são estatisticamente diferentes e rejeita-se  $H_0$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item encontram-se os resultados do Procedimento Analítico I e dos Procedimentos Experimentais I, II e III descritos em forma de quatro artigos científicos (transição adaptada) submetidos a periódicos indexados e uma síntese dos principais resultados deste estudo.

### 4.1 ARTIGO 1

Para atender às exigências das aplicações analíticas quanto à confiabilidade dos resultados obtidos por meio da CLAE, se fez pertinente à validação do procedimento de medição (VMP), a qual se refere à avaliação sistemática de um procedimento analítico para demonstrar que este se encontra adequado às condições nas quais ele será aplicado (WHO, 2011).

Desta forma, a VPM possui a premissa de garantir por meio de estudo experimental, que o método 531.2 (USEPA, 2001), correspondente à detecção e quantificação dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano analisados por CLAE com detector de fluorescência e derivatização pós-coluna atenda às exigências das aplicações analíticas quanto à seletividade, linearidade, intervalo, precisão, exatidão, LD e LQ, assegurando desta forma a confiabilidade dos resultados e o atendimento a Resolução n° 899 de 2003 da ANVISA.

#### 4.1.1 Relevância e objetivo

Dentre as técnicas comumente utilizadas nas análises de determinação e quantificação de carbamatos, a CLAE tem apresentado resultados promissores devido à alta sensibilidade e a seletividade quando acoplada a detectores, como por exemplo, o detector de fluorescência (KOK et al., 1992; JARDIM et al., 2014).

Durante a realização desta análise, usualmente ocorre à aplicação de três fases móveis no cromatógrafo a líquido, as quais são responsáveis por detectar seletivamente os carbamatos metomil, carbofurano e carbaril em aproximadamente 7, 15 e 18 min. de reação e evitar a sobreposição dos picos cromatográficos (USEPA, 2001).

Para Neto (2009), a existência de picos sobrepostos num cromatograma indica nitidamente a coeluição de um interferente que compartilha a mesma massa/carga ou a mesma transição do composto de interesse. Ou, em se tratando de compostos distintos, a sobreposição dos

picos cromatográficos poderá ser ocasionada pela relação número de analitos  $\uparrow$  *versus* tempo de análise  $\downarrow$ .

Desta forma, se o número de carbamatos a serem quantificados for reduzido, a sobreposição dos picos cromatográficos poderá ser evitada apesar da redução do tempo de análise e de uma fase móvel junto ao cromatógrafo.

Sendo assim, os grandes desafios para o aprimoramento deste método analítico consistem em reduzir a utilização de reagente aplicado a fase móvel e otimizar o tempo de análise evitando a sobreposição de picos cromatográficos. E, para garantir a qualidade e confiabilidade dos resultados obtidos, bem como superar estes desafios, torna-se imprescindível à validação do método cromatográfico.

No Brasil, os órgãos que regulamentam a validação de métodos analíticos são a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2003) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Instrumental (INMETRO, 2010).

De acordo com a Resolução n° 899 de 2003 da ANVISA, os parâmetros de VPM deverão contemplar à seletividade, linearidade, intervalo, precisão, exatidão, LD e LQ (ANVISA, 2003).

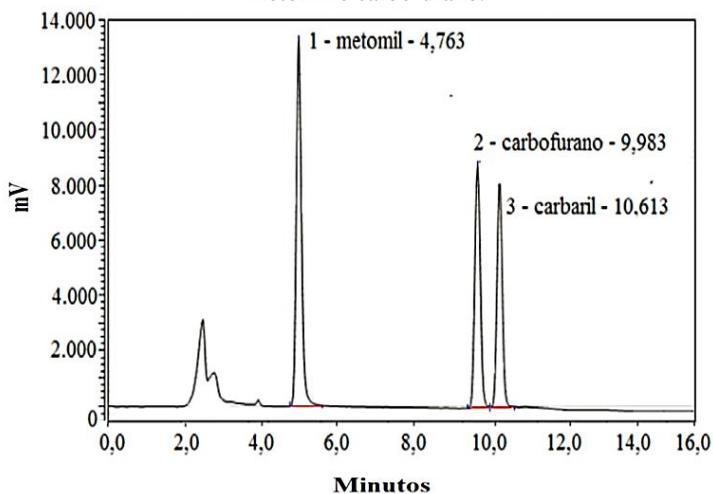
Nesse sentido, o objetivo principal deste estudo foi validar o método analítico em CLAE com derivatização pós-coluna para quantificar precisamente os carbamatos carbaril, metomil e carbofurano em água de abastecimento público.

#### **4.1.2 Resultados e discussões**

Inicialmente se considerou a detecção dos picos cromatográficos dos carbamatos, bem como as possíveis interferências de substâncias inerentes à ATSC e com carbaril, metomil e carbofurano.

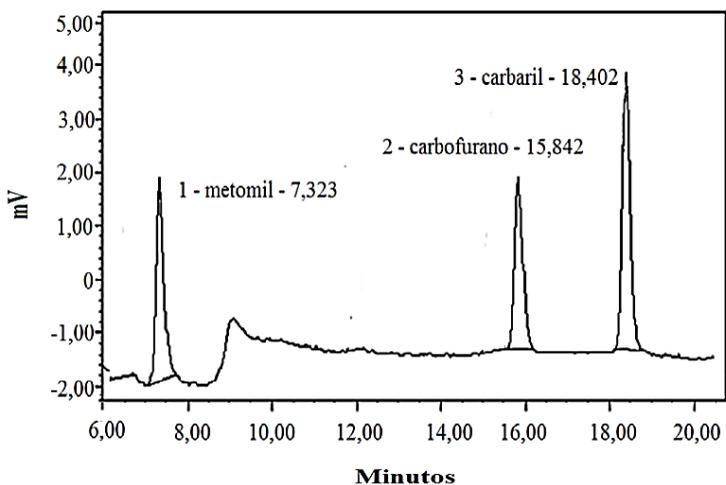
Na Figura 13, referente ao cromatograma da ATSC e com carbamatos à  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ , pode-se observar a detecção dos picos cromatográficos em 4,763 min (metomil), 9,983 min (carbofurano) e 10,613 min (carbaril).

Figura 13 – Detecção dos picos cromatográficos correspondentes ao carbaril, metomil e carbofurano.



Segundo a USEPA (2001), por meio da CLAE com derivatização pós-coluna (Figura 14) obtém-se os picos cromatográficos em 7,323 min (metomil), 15,842 min (carbofurano) e 18,402 min (carbaril).

Figura 14 – Detecção dos picos cromatográficos de carbamatos, destacando-se carbaril, metomil e carbofurano – Método 531.2 (USEPA, 2001).



Fonte: Adaptado de USEPA, 2001.

Logo, o tempo de detecção destes carbamatos foi inferior ao descrito pela USEPA (2001), conseqüentemente houve a redução do tempo total de realização da análise.

Constatou-se ainda, por meio dos cromatogramas apresentados na Figura 15, correspondente a concentração de  $250 \mu\text{g L}^{-1}$  e 16 referente a concentração de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ , que o aumento da concentração dos carbamatos na ATSC, considerando o menor tempo de detecção se comparado a USEPA (2001), não ocasionou a sobreposição dos picos cromatográficos.

Entretanto, o carbamato metomil (Figura 16) apesar de detectado, não foi quantificado, pois a altura do pico cromatográfico foi superior ao valor máximo do eixo y. Sendo assim, a detecção dos picos cromatográficos foi limitada pela concentração destes compostos na ATSC, mas não foi identificada qualquer relação entre a concentração dos carbamatos e a sobreposição dos picos cromatográficos, mesmo após o aumento da concentração de carbaril, metomil e carbofurano em 1.000 e 2.000 %, Figuras 15 e 16, respetivamente.

Figura 15 – Detecção dos picos cromatográficos correspondentes ao carbaril, metomil e carbofurano ( $250 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

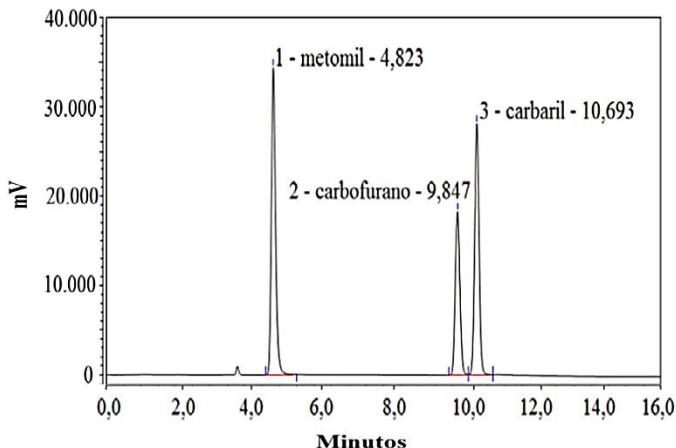
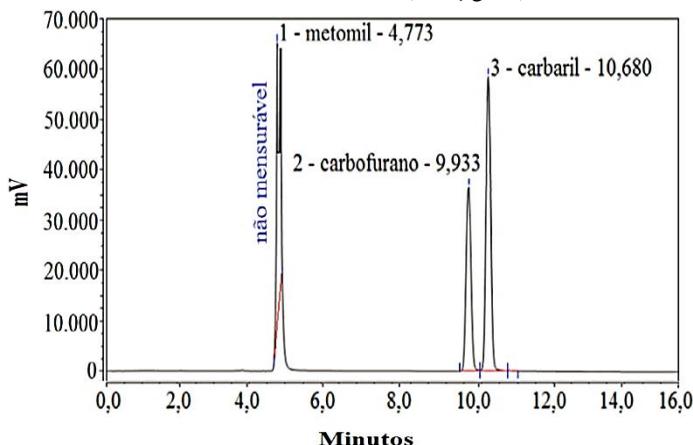


Figura 16 – Detecção dos picos cromatográficos correspondentes ao carbaril, metomil e carbofurano ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ).



Esta redução em relação ao tempo de detecção dos picos cromatográficos, também pode ser constatada por meio da comparação dos resultados obtidos em alguns dos principais estudos de quantificação de carbaril, metomil e carbofurano por CLAE com derivatização pós-coluna, conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Algumas das principais pesquisas de determinação de carbamatos por meio da CLAE com detector de fluorescência e derivatização pós-coluna.

Tempo de detecção (minutos)			Autores
Metomil	Carbofurano	Carbaril	
10,67	21,75	22,82	Kok et al. (1990)
NA	≈ 48	≈ 55	Kok et al. (1992)
6,197	11,325	12,038	Chiron; Barceló (1993)
7,323	15,842	18,402	McGarvey (1994)
≈ 9	≈ 11	≈ 12	USEPA (2001)
NA	≈ 19	≈ 21	Nogueira et al. (2003)
4,763	9,983	10,613	Koc et al. (2008)
			EP

Nota: (NA) não analisado; (EP) esta pesquisa.

Considerando a Tabela 8 e as Figuras 13, 15 e 16, pode-se afirmar que a boa resolução dos picos cromatográficos no menor intervalo de tempo é considerada neste estudo um fator positivo, porque propiciou a redução do tempo total da análise. Consequentemente, obtém-se redução de custos, pois o reagente o-ftaldeído aplicado junto

ao derivatizador pós-coluna é considerado estável durante um período de 36 horas (USEPA, 2001), ou seja, quanto menor o tempo de realização de uma análise, maior o número de amostras analisadas num intervalo de 1,5 dias.

A obtenção de resolução suficiente para que ocorresse a separação de todos os picos cromatográficos no menor tempo de análise, a inexistência de sobreposição destes e o tempo de detecção do primeiro analito próximo ao eixo y, mas sem o comprometimento quanto a sua quantificação está relacionado a não saturação da coluna C18 de fase reversa, bem como a força cromatográfica e a seletividade das fases móveis aplicadas à CLAE (SILVA; COLLINS, 2011).

Desta forma, a utilização de duas fases móveis (água ultrapura, acetoneitrila) em detrimento de três (água ultrapura, acetoneitrila e metanol) conforme sugerido pelo método 531.2 (USEPA, 2001), não influenciou negativamente quanto à detecção dos picos cromatográficos dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano, possibilitando ainda, a eliminação de uso deste reagente durante a análise.

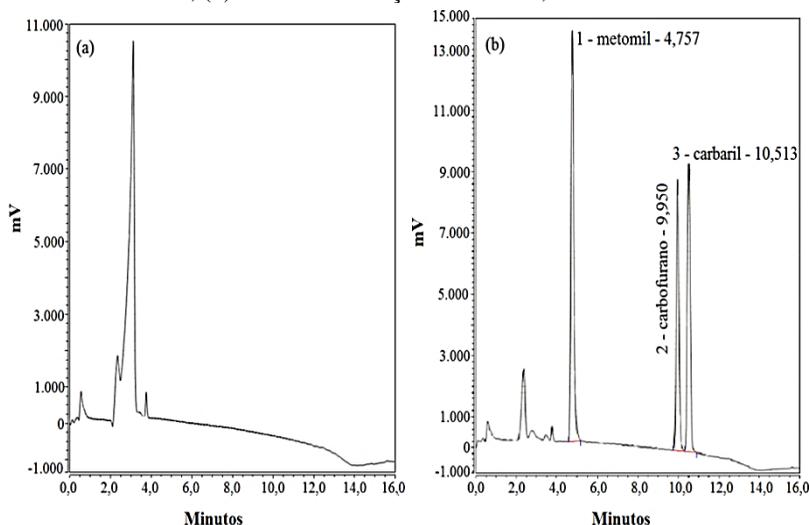
Entretanto, deve-se ressaltar que, quanto maior o número de analitos a serem detectados em uma amostra, mais facilmente ocorre à sobreposição dos picos cromatográficos, fazendo-se necessário, por vezes que todas as fases móveis sugeridas por uma metodologia sejam aplicadas.

#### *4.1.2.1 Seletividade*

Os cromatogramas respectivos a ATSC sem carbamatos (Figura 17a) e após a fortificação ( $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ) com carbaril, metomil e carbofurano (Figura 17b) demonstraram a seletividade do método analítico, ou seja, a sua capacidade de medir exatamente os carbamatos na presença de outros possíveis componentes existentes na água de abastecimento público.

Tal constatação demonstrou que as características intrínsecas da ATSC, tais como cor, turbidez e a presença de MON, não influenciaram na definição dos picos cromatográficos. Desta forma, a seletividade do método foi comprovada, pois este foi capaz de determinar os analitos de maneira inequívoca na presença de outras substâncias susceptíveis de interferirem nesta determinação (LANÇAS, 2004).

Figura 17 – Cromatograma da água tratada por sistema convencional (a) ATSC sem carbamatos; (b) ATSC com adição de carbaril, metomil e carbofurano.



Os diferentes tempos de detecção dos picos cromatográficos (Figura 17b) referentes ao metomil, carbofurano e carbaril, atestaram não haver sobreposição entre os analitos de interesse, estando, portanto separados entre si e dos demais compostos presentes na amostra.

Nas Figuras 17a e 17b, pode-se constatar ainda, a presença de um composto desconhecido (tempo < 4 min), no entanto tal substância inerente a ATSC não influenciou ou se sobrepôs aos picos cromatográficos referentes aos carbamatos.

#### 4.1.2.2 Linearidade e intervalo

A linearidade do método foi comprovada por meio dos valores dos coeficientes de correlação linear (CCL) de três curvas de calibração (Figuras 18, 19 e 20), referente aos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano, respectivamente.

A faixa linear de trabalho, também denominada intervalos da CC, foi de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Figura 18 – Curvas de calibração do carbaril [0,5 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ], com seus respectivos coeficientes de correlação linear.

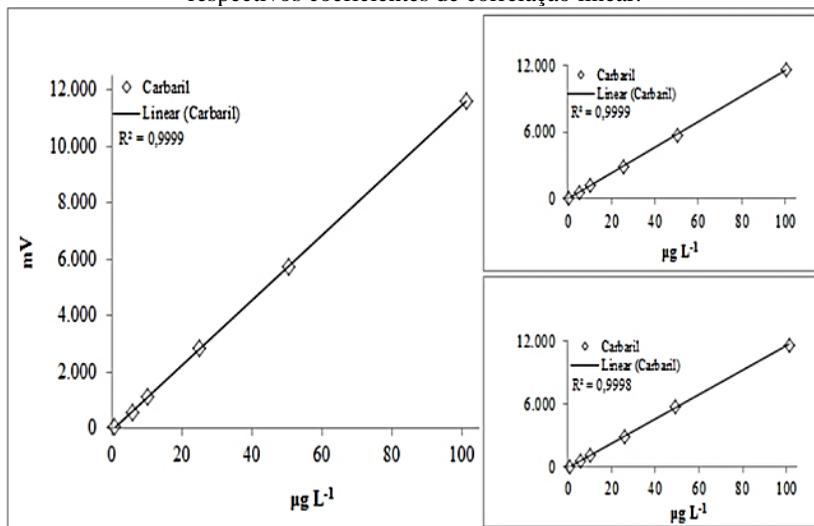


Figura 19 – Curvas de calibração do metomil [0,5 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ], com seus respectivos coeficientes de correlação linear.

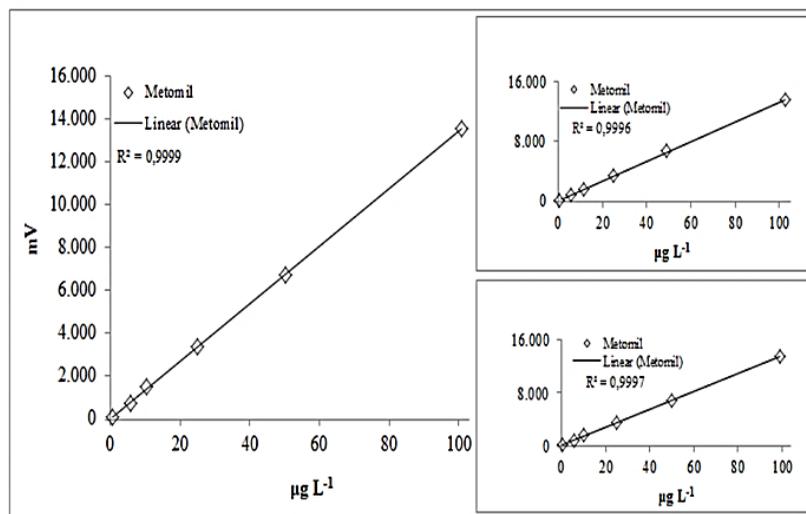
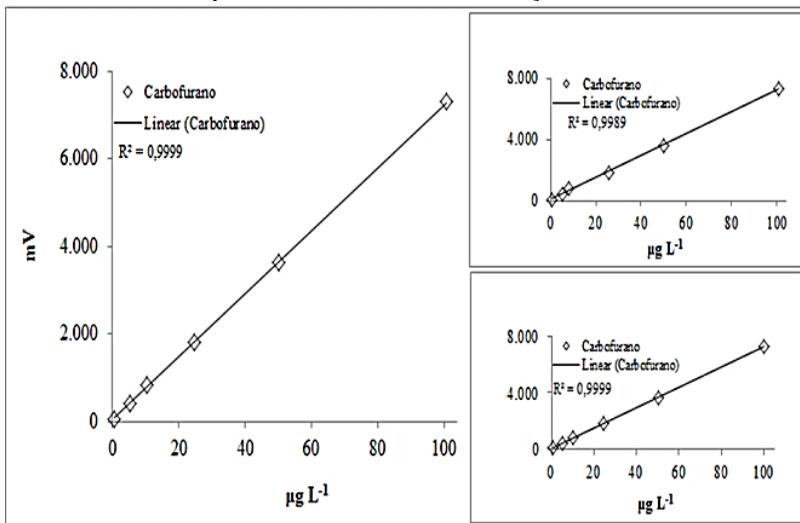


Figura 20 – Curvas de calibração do carbofurano [0,5 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ], com seus respectivos coeficientes de correlação linear.



A ANVISA (2003) recomenda um CCL igual a 0,99 e o INMETRO (2010), um valor acima de 0,90. De acordo com as Figuras 18, 19 e 20, o CCL das CC respectivas aos carbamatos atendeu aos valores mínimos estabelecidos pelos órgãos supracitados, sendo todos superiores a 0,99.

Somente a segunda CC, referente ao carbofurano o CCL foi inferior a 0,999 (0,9989), todos os demais foram superiores, atestando desta forma a linearidade do método.

Segundo Shabir (2003), um CCL maior que 0,999 é entendido como uma evidência de um ajuste ideal dos dados e quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais.

Os resultados obtidos em relação à linearidade do método analítico em CLAE com derivatização pós-coluna corroboram com o descrito por Kok et al. (1992). Naquele estudo, a linearidade foi considerada satisfatória, pois apresentou CCL entre 0,995 e 1,0 para a determinação de carbamatos, dentre eles o carbaril e o carbofurano.

Resultados similares de linearidade e intervalo foram descritos por Parreira et al. (2001), os quais realizaram a validação de método analítico para a determinação simultânea de carbaril, carbofurano e metomil, dentre outros agrotóxicos, em amostras de águas natural e

potável e obtiveram um CCL igual a 0,9999 para o intervalo de concentrações entre 0,50 e 100,00  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

#### 4.1.2.3 Precisão e exatidão

Os resultados referentes a precisão inter-corridas e intra-corridas, expressos por meio do Desvio padrão Relativo (DPR) e a exatidão do método analítico podem ser averiguados nas Tabelas 10, 11 e 12, referente aos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano, respectivamente.

Nessas Tabelas, encontram-se descritos os resultados das médias de nove medições, realizadas em um dia e replicada no dia seguinte, considerando três níveis de concentração: baixa (0,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), média (50  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e alta (100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de carbaril, metomil e carbofurano presente na ATSC.

Tabela 10 – Avaliação da precisão e da exatidão do método para análise de carbaril por CLAE com derivatização pós-coluna.

Medições*	Primeiro dia			Segundo dia		
	Baixa	Media	Alta	Baixa	Média	Alta
1	0,521	48,498	100,495	0,510	50,105	100,491
2	0,501	48,498	100,294	0,511	50,108	100,398
3	0,510	49,883	100,495	0,529	50,112	100,398
4	0,496	49,898	101,202	0,529	52,103	100,398
5	0,510	49,883	101,304	0,529	52,103	100,903
6	0,493	49,294	101,202	0,536	51,958	101,391
7	0,503	49,285	100,439	0,536	51,482	101,424
8	0,502	49,285	100,059	0,526	51,482	101,424
9	0,510	50,294	99,592	0,496	51,482	100,785
$\sigma$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,503	49,294	100,495	0,529	51,482	100,785
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,008	0,630	0,576	0,013	0,867	0,461
DPR (%)	1,712	1,278	0,573	2,578	1,684	0,457
Exatidão	100,68	98,5897	100,495	105,9	102,96	100,785

Nota: (\*) média de triplicadas; (DPR) desvio padrão relativo; (níveis de concentração): baixo (0,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), médio (50  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e alto (e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Tabela 11 – Avaliação da precisão e da exatidão do método para análise de metomil por CLAE com derivatização pós-coluna.

Medições*	Primeiro dia			Segundo dia		
	Baixa	Media	Alta	Baixa	Média	Alta
1	0,502	49,896	102,840	0,519	49,913	99,593
2	0,492	49,896	102,840	0,511	50,198	99,593
3	0,515	50,392	100,693	0,511	50,394	99,593
4	0,507	50,394	100,593	0,518	50,855	99,796
5	0,500	50,394	100,693	0,518	50,855	99,809
6	0,519	49,559	101,978	0,492	50,029	99,897
7	0,520	49,548	101,978	0,492	50,029	99,960
8	0,501	49,548	101,933	0,500	49,695	99,960
9	0,523	50,205	100,406	0,510	49,692	100,028
$\sigma$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,507	49,896	101,933	0,511	50,029	99,809
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,010	0,375	0,970	0,010	0,439	0,173
DPR (%)	2,126	0,752	0,952	2,054	0,879	0,173
Exatidão	101,52	99,793	101,933	102,22	100,058	99,809

Nota: (\*) média de triplicadas; (DPR) desvio padrão relativo; (níveis de concentração): baixo ( $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ), médio ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e alto ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Tabela 12 – Avaliação da precisão e da exatidão do método para análise de carbofurano por CLAE com derivatização pós-coluna.

Medições*	Primeiro dia			Segundo dia		
	Baixa	Media	Alta	Baixa	Média	Alta
1	0,516	50,295	98,6563	0,497	50,859	100,057
2	0,502	50,295	98,6563	0,497	50,859	100,502
3	0,514	51,039	99,4928	0,512	50,534	101,302
4	0,515	51,302	99,7264	0,517	50,382	101,392
5	0,520	51,302	99,7264	0,518	50,143	101,302
6	0,497	49,502	99,5650	0,518	49,900	101,392
7	0,506	49,502	99,5628	0,518	49,894	101,287
8	0,518	49,554	99,5628	0,518	49,900	101,247
9	0,497	50,209	100,4927	0,503	51,483	99,593
$\sigma$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,514	50,295	99,5628	0,517	50,382	101,287
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,009	0,740	0,5616	0,009	0,550	0,675
DPR (%)	1,771	1,471	0,5641	1,856	1,091	0,667
Exatidão	102,96	100,5914	99,5628	103,56	100,7658	101,2872

Nota: (\*) média de triplicadas; (DPR) desvio padrão relativo; (níveis de concentração): baixo ( $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ), médio ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e alto ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 10, 11 e 12, a precisão intra-corrída, também denominada repetitividade (INMETRO, 2010) apresentou concordância entre os resultados de medições sucessivas, ou seja, houve similaridades nos resultados

obtidos a partir das nove medições de cada carbamato com triplicada durante um mesmo dia. Estes resultados estão relacionados às práticas similares de execução da análise, pois se mantiveram as mesmas condições de medição, equipamento, local e analista.

A precisão inter-corrida, demonstrou que as médias referentes às concentrações, baixa, média e alta, identificadas em dois dias distintos foram próximas entre si. Apesar de pertinente não foi possível realizar a reprodutibilidade (precisão inter-laboratorial).

O método foi considerado preciso, pois de acordo com a Equação 19, o maior DPR foi 3,1381 % referente ao carbaril, e a ANVISA (2003) atesta a precisão do método quando o DPR for  $\leq 5$  %.

Segundo Huber (2007), métodos de análise que quantificam micro quantidades são aceitos DPR de até 20 %, enquanto os métodos que quantificam macro quantidades requerem um DPR de 1 a 2 %.

Nas Tabelas 9, 10 e 11 também foram apresentados os resultados em % respectivos à exatidão do método ANVISA (2003), denominada recuperação ou tendência de acordo com o Inmetro (2010).

A exatidão foi obtida por meio da CC e situa-se num intervalo de 98,6 % (carbaril) a 103,6 % (carbofurano), portanto os valores de exatidão expressaram a concordância entre o valor real e a concentração dos carbamatos nas amostras. Em geral, são aceitos intervalos de exatidão/recuperação entre 70 e 120 % (INMETRO, 2010; EPA, 1996) e de 70 % a 110 % (WHO, 2009).

Estes resultados corroboram com os estudos realizados por Chiarello et al. (2017), os quais obtiveram valores de exatidão entre 78 % e 117 % na VMP em CLAE para a quantificação de carbaril, metomil e carbofurano. Os autores constaram ainda o método analítico além de exato era preciso, pois o DPR foi inferior a 20 %.

#### 4.1.2.4 Limites de detecção e quantificação

Os resultados dos LD e LQ foram obtidos por meio das Equações 20 e 21 aplicadas a CC e estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores dos limites de detecção e de quantificação dos carbamatos.

<b>Analito</b>	<b>Limite de detecção (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Limite de quantificação (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
Carbaril	0,0082	0,0273
Metomil	0,0472	0,0157
Carbofurano	0,0042	0,0140

Os LD e LQ são considerados promissores, devido aos valores inferiores a concentração máxima permitida para o carbamato carbofurano ( $7 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em água de abastecimento público, conforme previsto na Portaria n° 2.914 de 2011 do MS (BRASIL, 2011), os demais carbamatos não estão contemplados na Legislação Federal, quando considerado a potabilidade da água.

A sensibilidade (LQ e LD) demonstrou-se adequada também aos VMP referente aos carbamatos exigidos por legislações de países como a Austrália  $\leq 30 \mu\text{g L}^{-1}$  (NRMCC, 2011), Canadá  $\leq 10 \mu\text{g L}^{-1}$  (HEALTH, 2003), China  $\leq 0,01-10 \mu\text{g L}^{-1}$  (AQSIQ, 2006), EUA  $\leq 10 \mu\text{g L}^{-1}$  (EPA, 2001) e a CEE  $\leq 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  (CEE, 1983).

Parreira et al. (2001) obtiveram por meio da CLAE com extração de fase sólida e detector de ultravioleta  $0,07, 0,38$  e  $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$  de LD e  $0,18, 0,96$  e  $0,18 \mu\text{g L}^{-1}$  de LQ para os carbamatos carbaril, metomil e carbofurano, respectivamente.

Nunes et al. (2004) obtiveram o LD para o carbaril igual a  $0,6 \text{ng L}^{-1}$  quando utilizado a CLAE/EM e  $0,4 \text{ng L}^{-1}$  por CLAE acoplada a detector por fluorescência.

Tais resultados demonstram a importância da VPM, pois na determinação de um mesmo composto, mas por métodos diferentes, obtêm-se valores de LD e LQ discrepantes.

#### *4.1.2.5 Considerações finais e recomendações*

O estudo da metodologia analítica empregando a CLAE com detector de fluorescência seguida de derivatização pós-coluna apresentou resultados em níveis aceitáveis para a validação do método de detecção e quantificação dos agrotóxicos carbaril, metomil e carbofurano em água de abastecimento público tratada por sistema convencional, quando considerado os parâmetros descritos pela Resolução n° 899 de 2003 da ANVISA.

A metodologia apresentou-se linear na faixa de concentração de trabalho, precisa, exata, específica e seletiva, o que garantiu resultados analíticos confiáveis que podem ser aplicados rotineiramente para detectar e quantificar estes carbamatos em águas de consumo humano.

A retirada de uma fase móvel (metanol) no cromatógrafo a líquido demonstrou não interferir nos resultados de detecção e quantificação dos carbamatos. A boa resolução dos picos cromatográficos no menor intervalo de tempo pode ser considerada um fator positivo, porque propiciou a redução do tempo total da análise.

Após a realização deste estudo, em que se fez a utilização de duas fases móveis (retirada do metanol) em detrimento de três, recomenda-se o avanço em pesquisas referente à otimização do uso de acetonitrila na fase móvel, a fim de possibilitar a redução de seu uso, a níveis que não interfiram na qualidade dos resultados das análises. Tal recomendação se faz necessária, pois recentemente houve um aumento considerável no preço deste reagente no mercado internacional, juntamente com a imposição de racionamento de compra (LANÇAS, 2009).

Para que a reprodutibilidade, ou seja, a precisão entre dois laboratórios também seja atestada, sugere-se ainda, que a realização da etapa de precisão seja realizada de acordo com os procedimentos descritos neste estudo, mas por diferentes laboratórios.

Por fim, a VPM realizada por este estudo, contribuiu para garantia da qualidade dos resultados de detecção e quantificação dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano e para a otimização das formas de detecção destes agrotóxicos na água utilizada para o consumo humano.

## 4.2 ARTIGO 2

Dentre as tecnologias caracterizadas como eficientes na remoção de agrotóxicos, as CALF-CAG estão sendo progressivamente difundidas para a potabilização de água (KENNEDY et al., 2015).

Previamente ao emprego desta tecnologia, o seu desempenho tem sido avaliado por meio do TRCER desenvolvido por Crittenden et al. (1987). De acordo com a norma D6586 da ASTM (2014), o TRCER possibilita identificar a DIP no leito fixo de CAG e contribui para prever o desempenho da CALF-CAG em escala real (KNAPPE et al., 1997; VOLTAN et al., 2015).

Conjuntamente, o conhecimento a cerca das características físicas, químicas e estruturais do CAG definem as reais condições de aplicação deste adsorvente.

### 4.2.1 Relevância e objetivo

As principais características que tornam o TRCER vantajoso em sua aplicação estão relacionadas a: (i) capacidade de estimar mais rapidamente o desempenho da CALF-CAG, pois comumente a saturação ocorre em menos de 24 h; (ii) não se faz necessário prever modelos matemáticos complexos, assim como estudos cinéticos e de equilíbrio e; (iii) o reduzido volume de água a ser tratada diminui a variação das propriedades físicas e químicas da água durante a realização do TRCER (AWWA, 2011).

O TRCER permite ainda, a determinação da DIP no leito fixo de CAG, ao considerar o tempo de contato de leito vazio (TCLV), o diâmetro médio do CAG e a TAS na coluna de adsorção.

Desta forma, se constatado a DC assume-se que o coeficiente de adsorção do adsorvato é independente do tamanho da partícula. Pois, de acordo com a norma D6586 (ASTM, 2014), ao constatar que as condições de DC existem no interior da CALF-CAG, a curva de ruptura obtida a partir do ensaio do TRCER pode ser utilizada para estimar a dimensão e as condições operacionais da CALF-CAG em escala real. Se constatado que a DIP é a proporcional (DP) assume-se que o coeficiente de adsorção do adsorvato é linearmente dependente do tamanho da partícula do CAG, sendo necessária uma averiguação detalhada do melhor diâmetro médio de CAG para a remoção dos adsorvatos de interesse.

Sendo assim, este estudo teve por objetivo caracterizar o adsorvente (CAG comercial) e identificar a DIP na remoção dos

carbamatos carbaril, metomil e carbofurano da água de abastecimento público por meio do TRCER, bem como prever a saturação da CALF-CAG<sub>DIP</sub> e estimar os parâmetros de dimensionamento em escala real.

## 4.2.2 Resultados e discussões

Preliminarmente o CAG comercial proveniente do epicarpo de babaçu (*Orbignya phalerata*) foi analisado quanto as suas características físicas, químicas e estruturais, seguido da averiguação da influência do diâmetro médio do CAG na remoção dos agrotóxicos carbaril, metomil e carbofurano e posteriormente a análise de determinação da DIP obtida por meio do TRCER-DC, do TRECR-DP e da CALF-CAG<sub>DIP</sub>.

### 4.2.2.1 Caracterização do carvão ativado granular

Os valores dos parâmetros físicos, químicos e estruturais do CAG comercial estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros físicos, químicos e estruturais de caracterização do carvão ativado granular.

Parâmetros	Resultados
Área superficial <sup>(1)</sup>	754,00 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Tamanho médio de poros <sup>(1)</sup>	20,79 Å
Volume médio de poros <sup>(1)</sup>	0,392 g cm <sup>-3</sup>
Teor de cinzas	11,32 ± 1%
Densidade aparente	0,47 ± 0,01 g cm <sup>-3</sup>
Granulometria	0,297 <sup>(2)</sup> - 0,210 <sup>(3)</sup> mm
pH	10,01 ± 0,02
pH <sub>PCZ</sub>	7,49 ± 0,01
Teor de material volátil	7,36 ± 0,5%
Teor de umidade	2,22% ± 0,1%
Índice de iodo	837,0 ± 4,92 mg g <sup>-1</sup>
Índice de azul de metileno	113,5 ± 1,57 mg g <sup>-1</sup>

Nota: (1) realizado por: Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC; (2) carvão ativado granular aplicado ao teste rápido em escala reduzida; (3) carvão ativado granular aplicado a coluna de adsorção em escala piloto de confirmação da difusividade predominante.

A granulometria do CAG aplicada a CALF-CAG<sub>DIP</sub> e do TRCER permitiu manter a relação entre o diâmetro interno da coluna de adsorção e o diâmetro médio de CAG próximo a 50. Essa relação é

importante para evitar fluxo preferencial próximo da parede da coluna de adsorção (ASTM, 2014).

O CAG possui um teor de cinzas de  $11,32 \% \pm 1 \%$ . Em geral, a quantidade de cinza presente no CAG está diretamente relacionada à presença de compostos inorgânicos no material precursor de CAG (SMÍSEK; CERNÝ, 1967). Sendo assim, quanto menor o teor de cinzas, maior a capacidade de adsorção, uma vez que os adsorvatos em questão (carbaril, metomil e carbofurano) devem ser adsorvidos nas superfícies orgânicas do CAG, e o teor de cinzas está diretamente relacionado as superfícies inorgânicas.

O teor de umidade do adsorvente é diretamente proporcional à geração de cinzas do CAG (NOGUEIRA; LORA, 2003). O conhecimento sobre a umidade do CAG ( $2,22\% \pm 0,1\%$ ) é importante para a regeneração (reativação) do material adsorvente, após a sua completa saturação.

O teor de material volátil do CAG pode afetar diretamente a sua área superficial e a distribuição de poros. Um alto teor de materiais voláteis geralmente significa valores baixos de área superficial (GONTIJO, 1996). O resultado do teor de materiais voláteis deste CAG corrobora com a análise de BET, a qual demonstrou que o CAG possui área superficial elevada ( $754,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), conseqüentemente baixo teor de materiais voláteis ( $7,36 \pm 0,5 \%$ ).

O CAG possui microporos e mesoporos em sua estrutura, conforme os valores respectivos ao tamanho e ao volume médio de poros. Este resultado também pode ser descrito por meio dos valores do índice de iodo e do índice de azul de metileno. O número de iodo fornece um índice de porosidade em relação aos microporos do CAG, enquanto que o índice de azul de metileno permite identificar a capacidade de adsorção nos mesoporos do CAG devido ao tamanho da molécula de azul de metileno, típica dos mesopores (JIS, 1991).

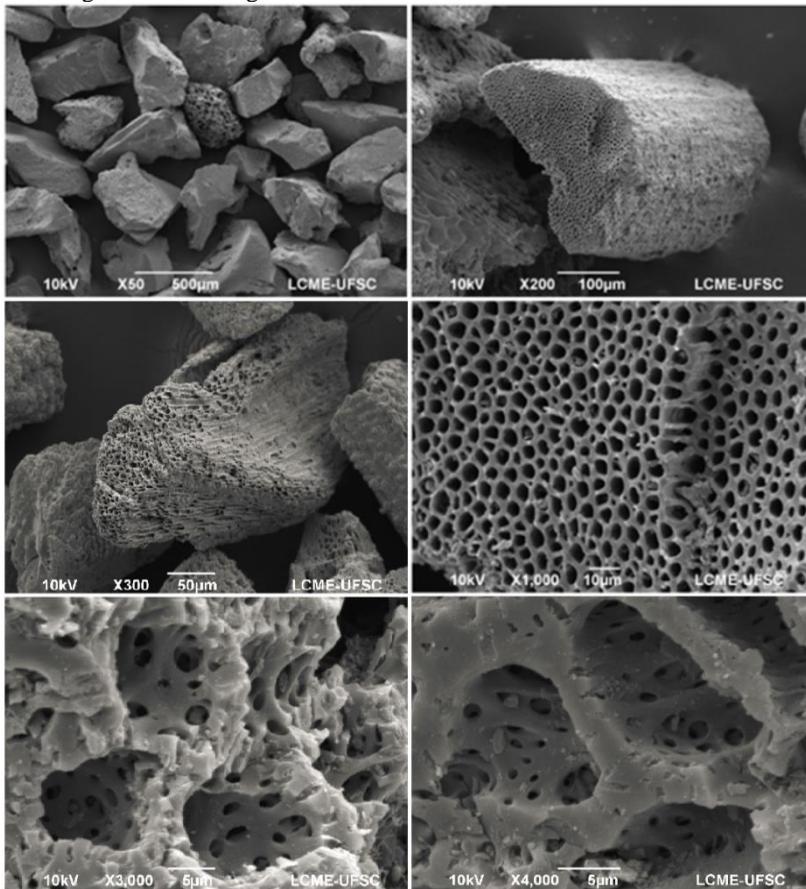
Analisando conjuntamente os valores de área superficial ( $754,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), tamanho médio de poros ( $20,79 \text{ \AA}$ ) e volume médio de poros do CAG ( $0,037 \pm 0,001 \text{ g cm}^{-3}$ ) constata-se a boa capacidade de adsorção deste adsorvente. O desempenho do CAG em relação à adsorção está relacionado também à estrutura do adsorvente, que em geral considera a elevada área superficial, a presença e o seu volume de poros disponível no adsorvente (MATSUI et al., 2012).

Esses parâmetros também são responsáveis por determinar o tempo de uso de material adsorvente na coluna de adsorção, que pode variar de alguns dias a meses, até que o adsorvente não consiga alcançar

a remoção desejada do contaminante devido à saturação de seus poros (ZACHMAN; SUMMERS, 2010).

Na Figura 21 encontram-se as imagens do CAG obtidas por meio da MEV.

Figura 21 – Micrografia eletrônica de varredura do adsorvente CAG.



Observa-se nas imagens do CAG obtidas por meio de MEV uma estrutura porosa regular e bem definida. Este recurso favorece a adsorção de agrotóxicos, uma vez que os microporos e mesoporos não estão diretamente acessíveis à superfície, fazendo com que os micropoluentes utilizem os macroporos como via de transporte evitando desta forma a sua rápida obstrução e consequentemente permitindo a

maior eficiência da adsorção ao longo do tempo de utilização do CAG (GULLÓN; FONT, 2000).

#### 4.2.2.2 Eficiência de adsorção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano por diferentes granulometrias de carvão ativado granular

Para confirmar a capacidade de adsorção do CAG manteve-se a concentração inicial de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada carbamato e 0,10 g de CAG de diâmetro médio de 0,125; 0,297; 0,5; 1; 1,41 e 2 mm em reator batelada, por um período de 30 min, sob agitação (200 rpm) e temperatura ( $25^\circ\text{C}$ ) constantes.

Os resultados da eficiência de remoção de carbaril, metomil e carbofurano por CAG obtidos por meio da CLAE com detector de fluorescência e derivatização pós-coluna estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Remoção de carbamatos por diferentes diâmetros de CAG.

Diâmetro do CAG (mm)	Remoção de carbamatos (%)		
	Carbaril	Metomil	Carbofurano
0,125	$100 \pm 0,00$	$100 \pm 0,00$	$100 \pm 0,00$
0,297	$100 \pm 0,00$	$100 \pm 0,00$	$100 \pm 0,00$
0,5	$99,87 \pm 0,83$	$93,44 \pm 1,86$	$96,51 \pm 1,01$
1	$95,2 \pm 0,72$	$90,39 \pm 1,01$	$93,29 \pm 0,88$
1,41	$83,48 \pm 1,08$	$74,92 \pm 2,18$	$79,28 \pm 0,91$
2	$42,28 \pm 1,14$	$31,86 \pm 1,41$	$55,56 \pm 1,09$

Verificou-se que quanto menor o diâmetro médio da partícula GAC, maior a eficiência na remoção dos carbamatos. Porque quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial total disponível para o contato entre os adsorvatos e o adsorvente.

No entanto, de acordo com Petrie et al. (1993), quanto menor o diâmetro do adsorvente, menos indicado é a sua aplicação em CALF, pois o leito fixo de CAG poderá facilmente colmatar devido ao reduzido diâmetro médio do CAG. Segundo os mesmos autores, o diâmetro médio do CAG para a eficiência máxima de remoção de carbamato em coluna de adsorção deve-se situar-se entre 0,425 e 1,180 mm.

#### 4.2.2.3 Saturação da coluna de adsorção em leito fixo de CAG em escala piloto para a determinação DIP

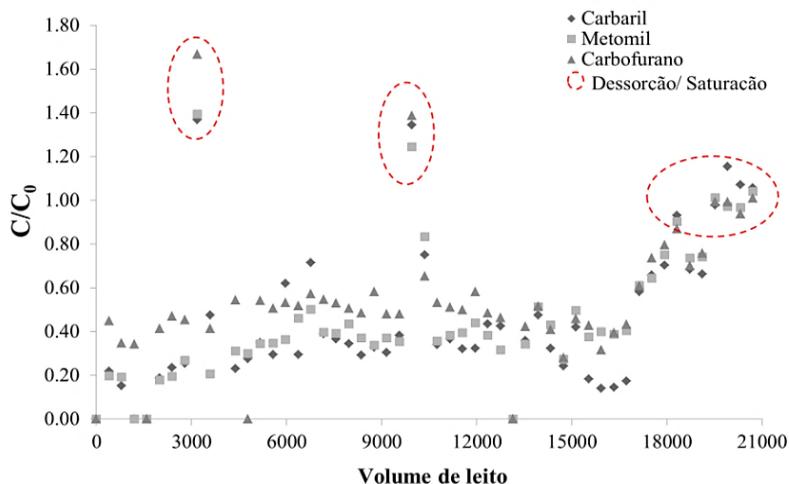
O tempo de operação total da CALF-CAG<sub>DIP</sub> em escala piloto foi de 220 h, sendo este um tempo suficiente para identificar a saturação do CAG em relação aos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano.

Durante a operação desta coluna de adsorção, a ATSC não apresentou cloro residual livre ( $\leq 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ), portanto, este agente oxidante não promoveu alteração na concentração dos carbamatos. Segundo a AWWA (2011), a oxidação química da superfície do CAG por cloro aumenta o número de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão e acarreta na diminuição da sua capacidade de adsorção (MASON et al, 1990).

O pH da ATSC permaneceu próximo da neutralidade ( $6,53 \pm 0,15$ ), estando abaixo de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  ( $7,49 \pm 0,01$ ). Desta forma, os locais ativos protonados estavam presentes aumentando o caráter hidrofílico da superfície do CAG e, conseqüentemente favorecendo a adsorção (GUILARDUCI et al., 2006).

Os valores da saturação do CALF-CAG<sub>DIP</sub> por carbaril, metomil e carbofurano (Figura 22) foram expressos em função da concentração inicial e final ( $C/C_0$ ), a duração do ensaio de adsorção também foi expressa de forma adimensional, a qual se fez por meio da relação entre o volume da água tratada e o volume do meio granular de CAG, denominado volume de leito (VL).

Figura 22 – Saturação da coluna de adsorção em escala piloto sob difusividade constante.



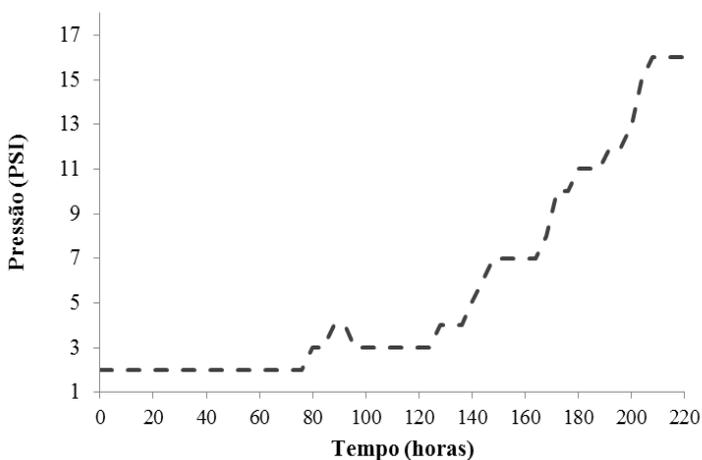
De acordo com a Figura 22 pode-se identificar ao longo da operação da CALF-CAG<sub>DIP</sub> que a dessorção e a adsorção competitiva dos carbamatos ocorreram em 3.000 VL e  $\approx$  9.000 VL, fato evidenciado pela relação  $C/C_0$  maior do que 1. Posteriormente em  $\approx$  20.000 VL ocorreu novamente a saturação do leito em relação aos carbamatos.

Ao considerar a saturação do CAG na CALF-CAG<sub>DIP</sub> e com o auxílio da Equação 23, obteve-se uma TE igual a 0,02 kg de CAG por m<sup>3</sup> de água tratada.

A TE do CAG, também denominada taxa de uso determina a frequência com que deverá ser substituído ou regenerado o CAG na coluna de adsorção (CLARK; LYKINS JR., 1991). Deve-se considerar ainda a necessidade de pré-tratamentos à etapa de adsorção em carvão ativado granular, a fim de otimizar a TE (BERNARDIN JR., 1980).

O fenômeno de colmatção no leito fixo de CAG, responsável pela redução da capacidade de drenagem na coluna de adsorção foi observado por meio do aumento da pressão de 2 psi para 16 psi em 208 h de operação CALF-CAG<sub>DIF</sub> (Figura 23).

Figura 23 – Aumento da pressão na CALF-CAG<sub>DIF</sub>.

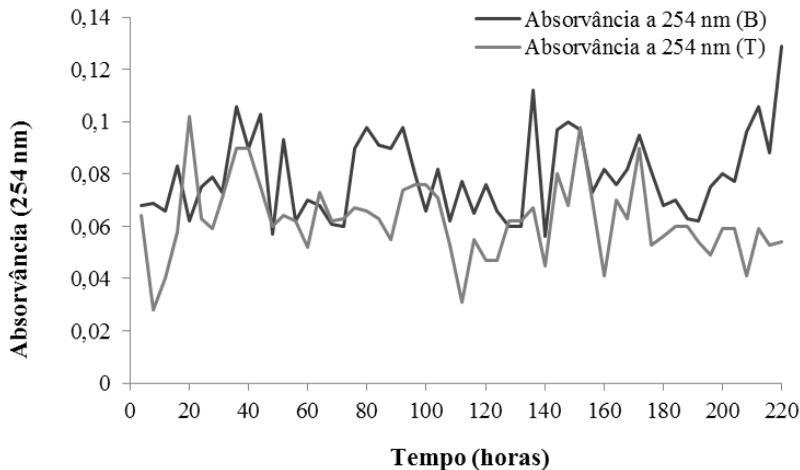


No entanto, considera-se que a colmatção não ocorreu somente devido à presença dos compostos de interesse (carbamatos), mas também foi ocasionada pela retenção de MON no leito fixo de CAG.

Segundo Matsui et al. (2012), a MON comumente responsável por conferir cor e turbidez à água, atua como um componente inibitório e por meio da adsorção competitiva é adsorvida pelo CAG.

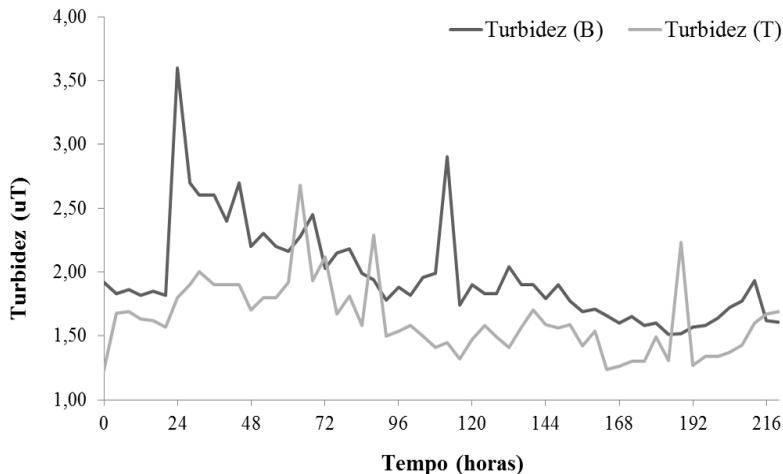
Este resultado é confirmado pela redução dos valores dos parâmetros de absorvância a 254 nm (Figura 24), turbidez (Figura 25) e cor aparente e verdadeira (Figura 26) após a passagem da ATSC através da coluna de adsorção.

Figura 24 – Variação da absorvância durante a operação da CALF-CAG<sub>DIP</sub>.



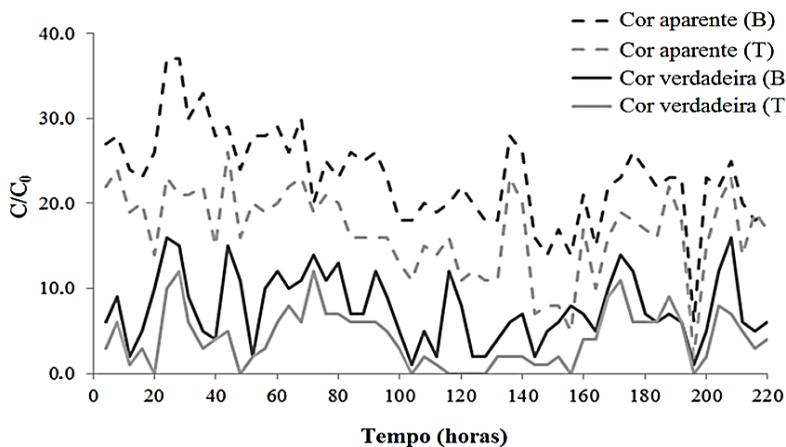
Nota: (B) água bruta; (T) água tratada por CALF-CAG<sub>DIP</sub>.

Figura 25 – Variação da turbidez durante a operação da CALF-CAG<sub>DIP</sub>.



Nota: (B) água bruta; (T) água tratada por CALF-CAG<sub>DIP</sub>.

Figura 26 – Variação da cor aparente e verdadeira durante a operação da CALF-CAG<sub>DIP</sub>.



Nota: (B) água bruta; (T) água tratada por CALF-CAG<sub>DIP</sub>.

A MON é uma das principais causas de colmatção no leito de carvão ativado (MATSUI et al., 2012). No entanto, a colmatção pode ser adiada e seus efeitos minimizados, dependendo da qualidade da água a ser tratada por meio da CALF.

A Portaria n° 2.914 de 2011 do MS (BRASIL, 2011) estabeleceu o VMP de 15 uH para a cor aparente e 0,5 uT para turbidez em 95 % das amostras de água utilizadas para o abastecimento público. No entanto, as amostras analisadas anteriormente a adsorção, a cada 4 h durante 200 h de operação da CALF-CAG<sub>DIP</sub> apresentaram valores de turbidez e cor acima do VMP definido por esta legislação.

De fato, a ATSC não apresentou a qualidade determinada pela legislação supracitada, mas isso não invalida os resultados obtidos porque as oscilações de cor e turbidez da ATSC são comuns e na ETA, essas variações também existirão.

Assim, a aplicação da matriz real, ou seja, a ATSC permitiu a identificação, além da saturação do carbaril, metomil e carbofurano (Figura 22), a colmatção da CALF-CAG<sub>DIP</sub> (Figura 23). De acordo com Crittenden et al. (1987), o uso de matriz real para a adsorção de micropoluentes representa mais precisamente a saturação do leito fixo de CAG.

#### 4.2.2.4 Saturação da coluna de adsorção em escala reduzida

A saturação das colunas de adsorção aplicadas ao TRCER-DP e do TRCER-DC corresponderam a 5.000 VL (Figura 27) e 3.000 VL (Figura 28), respectivamente.

Figura 27 – Saturação da coluna de adsorção em escala reduzida sob DP.

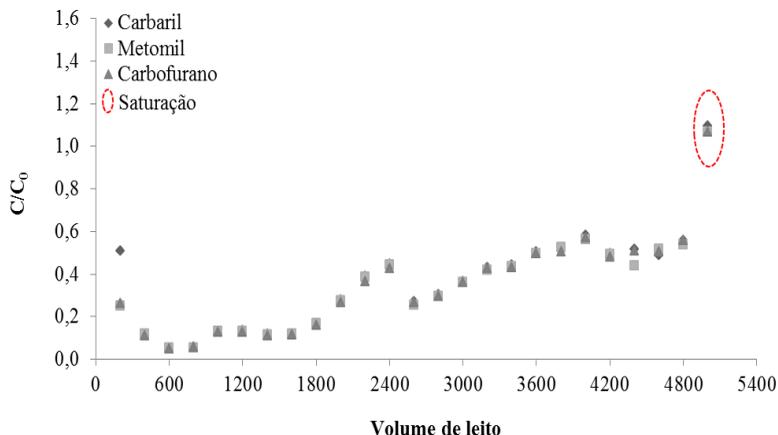
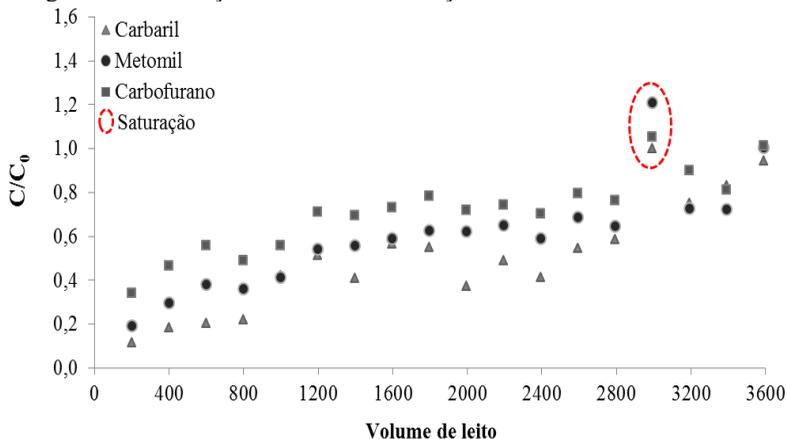
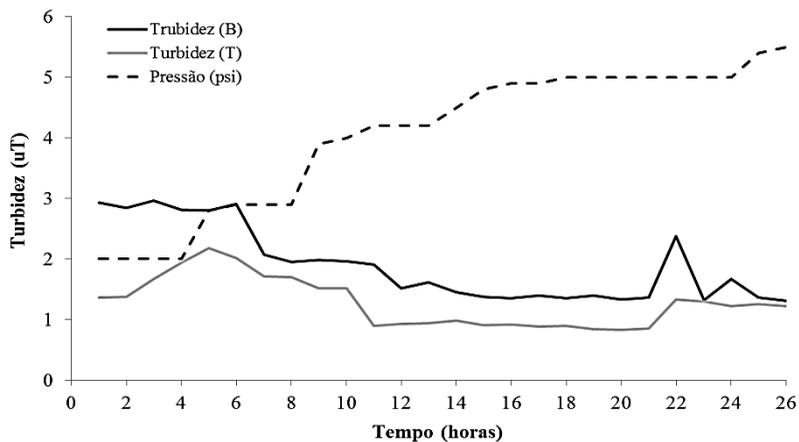


Figura 28 – Saturação da coluna de adsorção em escala reduzida sob DC.



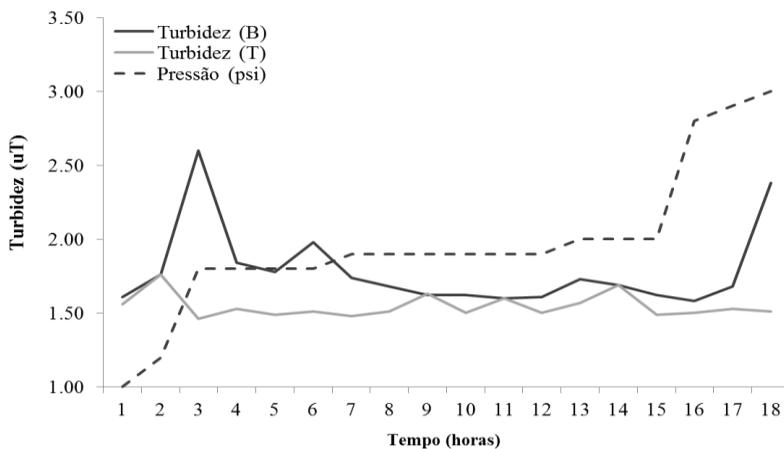
Em ambas as colunas de adsorção utilizadas no TRCER, os resultados de turbidez (Figuras 29 DP; 30 DC) e cor aparente (Figuras 31 DP e 32 DC) da água tratada foram menores do que a da água bruta.

Figura 29 – Remoção de turbidez e variação da pressão por meio da coluna de adsorção do TRCER-DP.



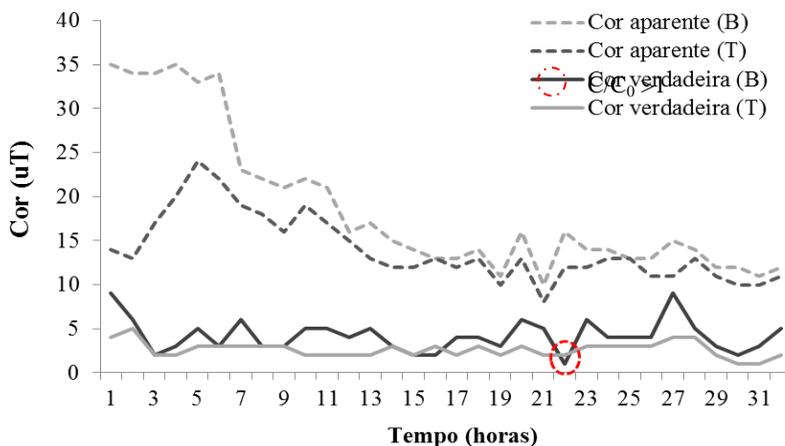
Nota: (B) água bruta; (T) água tratada por CALF-CAG do TRCER-DP.

Figura 30 – Remoção de turbidez e variação da pressão por meio coluna de adsorção do TRCER-DC.



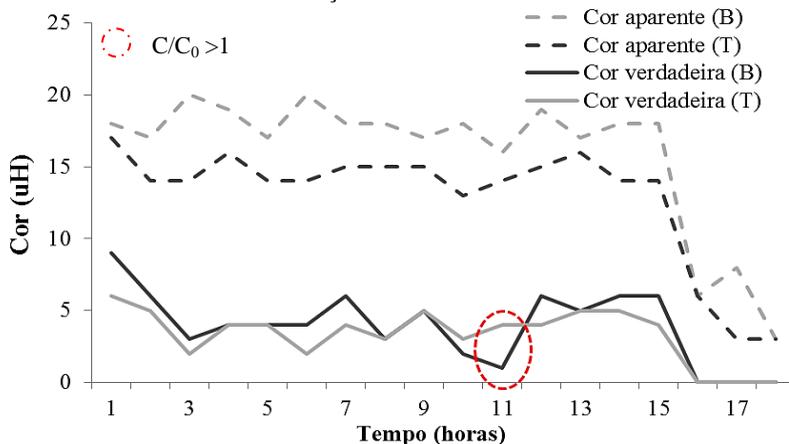
Nota: (B) água bruta; (T) água tratada CALF-CAG do TRCER-DC.

Figura 31 – Remoção de cor aparente e verdadeira por meio da coluna de adsorção do TRCER-DP.



Nota: (B) água bruta; (T) água tratada CALF-CAG do TRCER-DP.

Figura 32 – Remoção de cor aparente e verdadeira por meio da coluna de adsorção do TRCER-DC.



Nota: (B) água bruta; (T) água tratada CALF-CAG do TRCER-DC.

A redução dos valores de cor e turbidez na água tratada remete a retenção de substâncias da ATSC água por meio do leito fixo de CAG. Em contrapartida, as substâncias retidas ocuparam os espaços vazios entre as partículas de CAG causando a colmatação. Esta obstrução pode

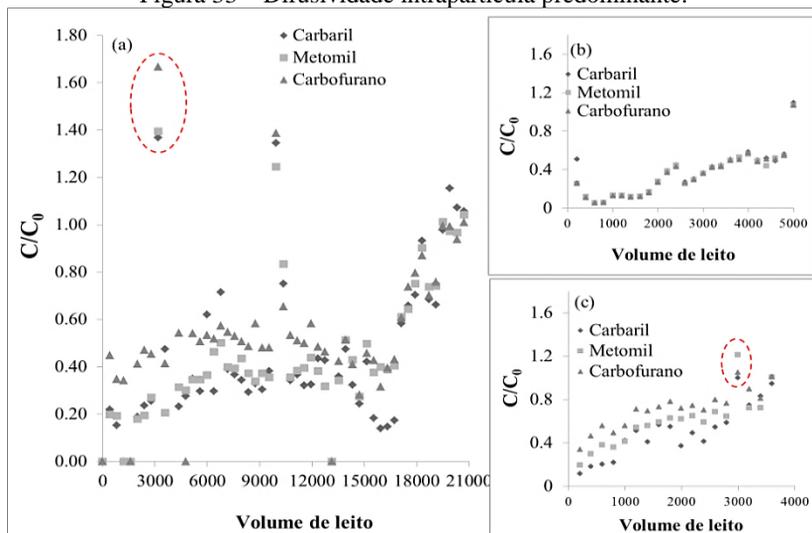
ser observada por meio do aumento da pressão ao longo da operação das CALF sob DP (Figura 29) e DC (Figura 30).

No TRCER-DP (Figura 31) e TRCER-DC (Figura 32), após 22 h e 11 h de operação da coluna de adsorção, respectivamente, a cor verdadeira da água tratada foi maior que a da água bruta. Esse comportamento foi causado pela dessorção de substâncias causadoras de cor na água potável.

Considerando que a adsorção não é seletiva na remoção de compostos orgânicos presentes na fase líquida durante o TRCER (DP e DC), houve uma variação na ocupação dos sítios ativos do CAG, ora por substâncias que causadoras de cor e turbidez, ora por carbamatos.

Posteriormente, para verificar a DIP na adsorção de carbaril, metomil e carbofurano em CAG, os resultados dos testes em escala piloto (CALF-CAG<sub>DIP</sub>), e reduzida (TRCER-DP e TRCER-DC) foram comparados usando o gráfico de saturação adimensional (Figura 33).

Figura 33 – Difusividade intrapartícula predominante.



Nota: (a) coluna de adsorção em leito fixo de CAG sob difusividade constante; (b) teste rápido em coluna de escala reduzida sob difusividade proporcional; (c) teste rápido em coluna de escala reduzida sob difusividade constante.

Os valores de concentração dos carbamatos expressos em função da concentração inicial e final ( $C/C_0$ ) e a duração do teste de adsorção expressa em VL demonstraram que a saturação do TRCER-DC e da CALF-CAG<sub>DIP</sub> em escala piloto foram similares (Figura 33a-c), ou seja,

a saturação ocorreu próximo de 3.000 VL em ambos os casos. Devido à similaridade na saturação destas CALF, entende-se que a DIP é a DC e assume-se que o coeficiente de adsorção dos carbamatos é independente do tamanho de partícula de CAG (ASTM, 2014).

Sendo assim, foi possível estimar o desempenho do CAG para a remoção de carbaril, metomil e carbofurano em uma CALF-CAG em escala real.

#### 4.2.2.5 *Predição de valores da coluna de adsorção de escala real*

Depois de confirmar que a DIP é a DC e considerando a Equação 18, assume-se que o coeficiente de adsorção de carbaril, metomil e carbofurano é independente do tamanho de partícula do CAG. De acordo com a norma D6586 (ASTM, 2014), quando as condições de DC existem na CALF-CAG, a saturação do CAG pode ser utilizada para estimar as condições operacionais da coluna de adsorção em escala real.

Com base nos resultados obtidos por meio da CALF-CAG<sub>DIP</sub> em escala piloto e do TRCER-DC, os principais valores a serem aplicados na CALF-CAG (escala real) para remover os carbamatos da água de abastecimento público estão relacionados a:

- Tamanho de partícula entre 1 e 1,410 mm. Embora diâmetros menores (0,125; 0,297; 0,5 mm) tenham apresentado 100 % de remoção de carbaril, metomil e carbofurano, são sugeridos diâmetros maiores, isto porque, quanto menor o diâmetro do CAG, menos indicado é aplicar o CAG à coluna de adsorção, pois o leito fixo de CAG poderá facilmente colmatar devido ao reduzido tamanho de partícula.

- Com o aumento do tamanho de partícula do CAG de 0,297 mm para valores entre 1 e 1,410 mm (CALF-CAG<sub>DIP</sub>), o diâmetro do CALF-CAG em escala real poderá ser maior. Mas, a relação entre diâmetro da CALF e o diâmetro do CAG deverá se manter próximo a 50 a fim de evitar fluxos preferenciais na coluna de adsorção (ASTM, 2014).

- A TAS de  $240 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  aplicada na CALF-CAG é usual no tratamento de água de abastecimento público, mas pode variar de 120 a  $360 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). A TAS determina a vazão máxima de água a ser tratada pela coluna de adsorção, portanto, dependendo do valor da TAS, a vazão, a altura do leito fixo GAC e o volume CAG podem ser alterados.

- Considerando a difusividade predominante (difusividade constante) e a Equação 18, o TCLV será de 3 min, isto é, superior ao TCLV de 0,60 min aplicado na CALF-CAG<sub>DIP</sub> em escala piloto. O TCLV entre 5 e 30 min são os mais comumente aplicados em CALF-

CAG (REGALBUTO; ROBLES, 2004), mas dependendo dos tipos de contaminantes presentes e da qualidade desejada da água tratada, o TCLV pode ser reduzido (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

O TCLV relativamente mais curto tende a saturação precoce do CAG, enquanto que os tempos de contato relativamente mais longos atrasam a saturação, mas até certo ponto, porque ao superestimar o TCLV, o volume adicional de adsorvente servirá apenas para o armazenamento temporário de substâncias e não influenciará na saturação do CAG (CRITTENDEN et al., 1987).

#### *4.2.2.6 Considerações finais e recomendações*

Este estudo demonstrou ser possível remover agrotóxicos carbamatos da ATSC por meio de CALF-CAG<sub>DIP</sub>.

Os resultados da execução do TRCER e da CALF-CAG<sub>DIP</sub> em escala piloto permitiram estimar a saturação do CAG em relação aos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano e atestaram que a DIP que melhor representou a operação da CALF foi a DC.

Desta forma, os valores de orientação do CALF-CAG em escala real foram determinados, sendo estes: tamanho médio de partícula do CAG entre 1 e 1,410 mm; relação entre o diâmetro interno da coluna e o diâmetro médio do CAG  $\geq 50$ ; TAS de  $240 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  e TCLV de 3 min.

Após a realização deste estudo, em que a adsorção de carbamatos foi alcançada por meio da CALF-CAF<sub>DIP</sub>, recomenda-se a avaliação do processo de adsorção considerando a cinética, a termodinâmica e o equilíbrio de adsorção monocomponente e multicomponente, a fim de descrever mais precisamente as relações de adsorção entre os adsorvatos carbaril, metomil e carbofurano e o adsorvente CAG.

Por fim, o uso de uma matriz real (ATSC) neste estudo permitiu uma melhor compreensão da tecnologia de adsorção aplicada para remover carbamatos da água de abastecimento público, pois demonstra que a qualidade da água a montante da CALF-CAG influencia na dinâmica de sua operação.

### 4.3 ARTIGO 3

Para a compreensão global do fenômeno de adsorção é primordial a obtenção de informações referentes à cinética, a termodinâmica e conhecimento a cerca das relações de equilíbrio entre o(s) adsorvato(s) e o adsorvente. Esta avaliação também possibilita estimar e/ou prever o comportamento do CAG na remoção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano quando aplicado à tecnologia de adsorção em leito fixo de CAG.

#### 4.3.1 Relevância e objetivo

Os modelos cinéticos mais usuais aplicados à adsorção correspondem às equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e admitem que a diferença entre a concentração da fase sólida (agrotóxicos) a qualquer tempo de reação e a concentração de agrotóxico no equilíbrio, é a força motriz da adsorção. Conseqüentemente, a taxa de adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de pseudo-primeira ordem, ou é o quadrado da força motriz, conforme descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem (YANG; AL-DURI, 2005).

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção representados pela entalpia, entropia e energia livre de Gibbs determinam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente possui alta afinidade pelo adsorvato. Ademais, podem fornecer informações quanto à natureza física ou química da adsorção e à heterogeneidade da superfície do adsorvente (ZUIM, 2010).

As isotermas responsáveis por descrever o equilíbrio da adsorção de compostos puros (monocomponentes) ou combinados (multicomponentes) atestam o melhor ajuste em relação aos modelos teóricos ou empíricos e propiciam a compreensão do processo de adsorção (McCABE et al., 2005).

Faur et al. (2005) constataram por meio da análise de adsorção multicomponente que a capacidade de adsorção dos agrotóxicos foram discrepantes entre si, indicando a existência de competição por sítios ativos do adsorvente (carvão ativado). Conseqüentemente, o agrotóxico com o maior potencial de saturação foi responsável por ocupar a maioria dos sítios ativos do CAG e dificultar a adsorção adicional de outros agrotóxicos que possuíam menor afinidade com o adsorvente.

Portanto, na aplicação de uma tecnologia otimizada para a adsorção multicomponente deve-se levar em consideração a presença de diferentes compostos e as suas interações com as substâncias inerentes a matriz a ser tratada.

Este conhecimento é de grande relevância para obtenção das condições operacionais de uma coluna de adsorção operando com remoção multicomponente em um processo contínuo (LUZ et al., 2014).

Desta forma, o objetivo deste estudo foi avaliar a adsorção multicomponente dos agrotóxicos carbaril, metomil e carbofurano em CAG comercial proveniente do epicarpo de *Orbignya phalerata*, bem como prever o equilíbrio, a cinética e a termodinâmica de adsorção na remoção destes agrotóxicos da água de abastecimento público em sistema piloto (CALF-CAG) e reator batelada.

### 4.3.2 Resultados e discussões

Os resultados referentes à cinética, a termodinâmica e equilíbrio de adsorção foram obtidos por meio de reator batelada, considerando a adsorção monocomponente e multicomponente. Sequencialmente avaliou-se a adsorção multicomponente em CALF-CAG<sub>DIP</sub>, a fim de identificar as similaridades dos resultados apresentados por meio da aplicação de reator batelada e do leito fixo de CAG.

#### 4.3.2.1 Adsorção de carbamatos em reator batelada

Na avaliação da cinética de adsorção realizada de acordo com o procedimento experimental II (3.3.1.1) constatou-se que a quantidade de carbaril, metomil e carbofurano adsorvidos pelo CAG atingiram o equilíbrio de adsorção entre o adsorvato (carbamato) e o adsorvente (CAG) após 15 min de contato (monocomponente) e 10 min (multicomponente). Segundo Gun'ko (2007), na adsorção multicomponente o tempo para que ocorra a adsorção é menor do que na adsorção dos mesmos compostos individuais, devido à competição entre os adsorvatos.

Pôde-se constatar ainda, que a maior quantidade de adsorvatos, isolados ou em mistura, foi removida no início do processo adsorptivo, devido à maior disponibilidade de sítios adsorptivos no CAG. Consequentemente a adsorção tornou-se mais lenta ao final do processo adsorptivo em ambos os casos, sendo este o resultado da saturação dos sítios ativos e da redução da concentração dos agrotóxicos carbamatos na solução.

Os resultados respectivos à cinética de adsorção estão apresentados nas Figuras 34, 35 e 36 (monocomponente) e Figura 37 (multicomponentes).

Figura 34 – Adsorção de carbaril sob diferentes concentrações iniciais a 25 °C.

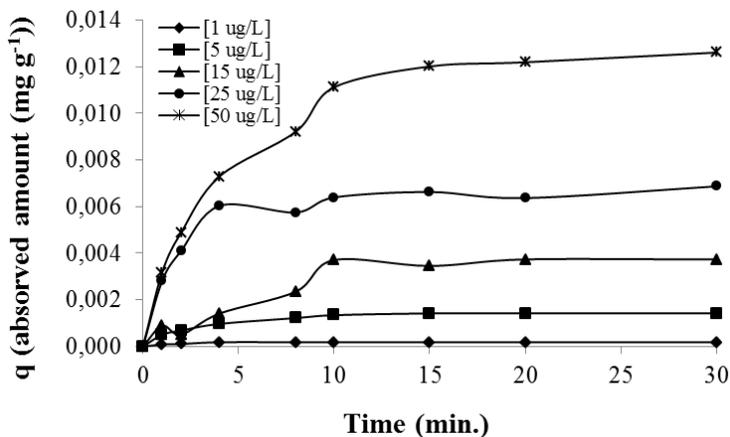


Figura 35 – Adsorção de metomil sob diferentes concentrações iniciais a 25 °C.

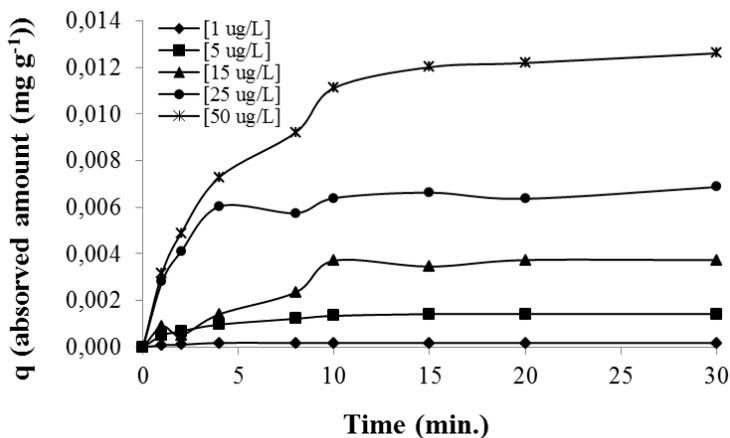


Figura 36 – Adsorção de carbofurano sob diferentes concentrações iniciais a 25 °C.

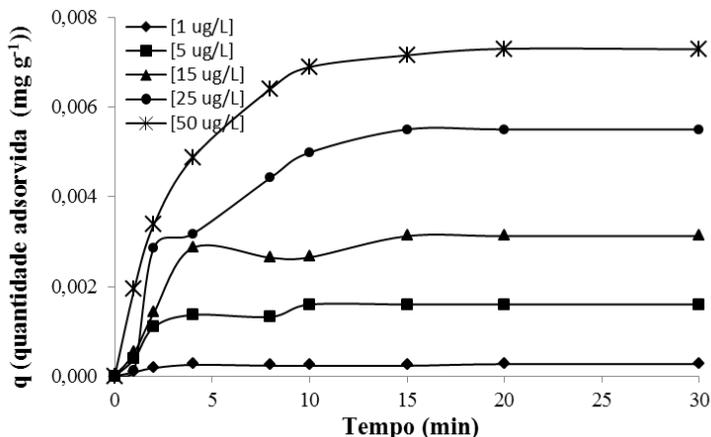
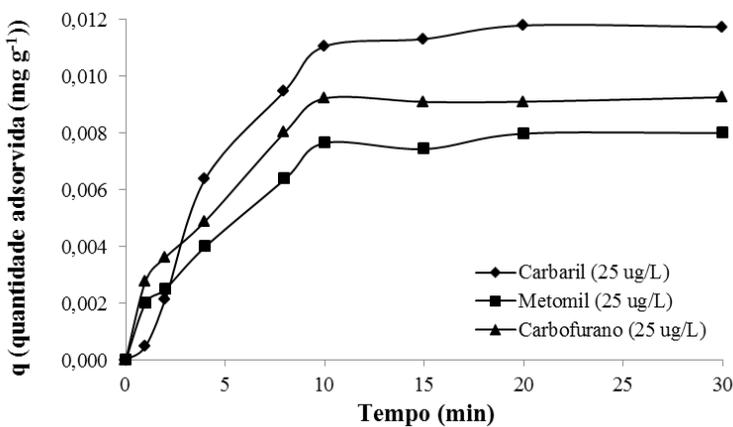


Figura 37 – Adsorção de multicomponente (carbaril, metomil e carbofurano) sob concentração de 25 µg L<sup>-1</sup> a 25 °C.



Na Tabela 16 estão descritos os parâmetros cinéticos de adsorção obtidos de acordo com os procedimentos descritos no item 3.3.1.1 e considerando os modelos de pseudo-primeira ordem ( $k_1$ ) e pseudo-segunda ordem ( $k_2$ ).

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos de adsorção calculados pelos modelos de pseudo-primeira ordem ( $k_1$ ) e pseudo-segunda ordem ( $k_2$ ) ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Adsorvato	$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}$ )	$r_{2(1)}$	$k_2$ ( $\text{min}$ )	$r_{2(2)}$
Carbaril	0,001	0,0002	19,1690	0,4414	212,9759	0,9991
	0,005	0,0012	18,1710	0,5796	418,7989	0,9938
	0,015	0,0027	7,5595	0,4365	44,7659	0,9512
	0,025	0,0056	7,7853	0,3951	122,8501	0,9978
	0,050	0,0111	2,4700	0,3501	28,43530	0,9986
Metomil	0,001	0,0002	18,6040	0,4328	526,5495	0,9986
	0,005	0,0013	18,3970	0,5343	294,9039	0,9826
	0,015	0,0027	16,0650	0,5643	160,8123	0,9840
	0,025	0,0057	0,2460	0,5403	49,4960	0,9724
	0,050	0,0109	12,637	0,5816	11,0358	0,9463
Carbofurano	0,001	0,0002	15,275	0,3708	918,5905	0,9923
	0,005	0,0013	12,536	0,3649	855,5529	0,9967
	0,015	0,0026	14,188	0,3009	408,6693	0,9882
	0,025	0,0050	15,422	0,5895	155,8881	0,9845
	0,050	0,0112	6,3308	0,1721	113,2631	0,9980

Nota: ( $C_0$ ) concentração inicial; ( $q_e$ ) ( $q_e$ ) quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio; ( $k_1$ ) constante do modelo de pseudo-primeira ordem, determinada pela inclinação da reta de  $\ln(q_e - q)$  versus  $t$  (h); ( $r_2$ ) coeficiente de correção linear; ( $k_2$ ) constante de velocidade de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 16, a cinética de adsorção foi descrita mais precisamente pelo modelo de pseudo-segunda ordem, pois os CCL apresentaram valores de  $r^2$  mais próximos de 1.

Este resultado corrobora com o estudo realizado por Salman e Hameed (2010). Dentre os modelos cinéticos utilizados pelos autores na adsorção do carbamato carbofurano em CAG, o de pseudo-segunda ordem obteve o melhor ajuste de dados, com CCL entre 0,991 e 0,999.

O efeito da temperatura (15, 25 e 35  $^\circ\text{C}$ ) na quantidade de carbaril, metomil e carbofurano adsorvidos pelo CAG sob concentração inicial de 25  $\mu\text{g L}^{-1}$ , pode ser visualizado nas Figuras 38, 39 e 40 (monocomponente) e Figuras 41, 42 e 43 multicomponentes.

Figura 38 – Adsorção de carbaril [ $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ] em diferentes temperaturas.

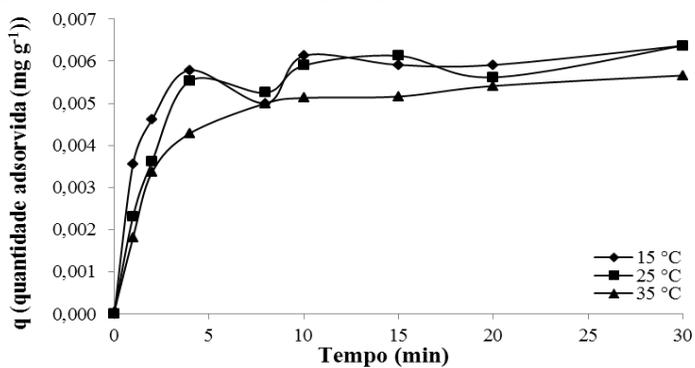


Figura 39 – Adsorção de metomil [ $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ] em diferentes temperaturas.

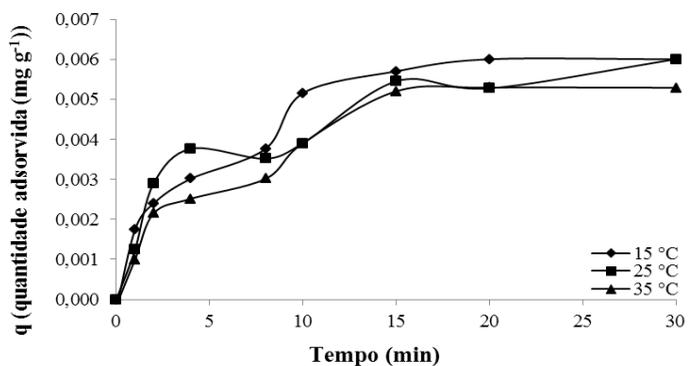


Figura 40 – Adsorção de carbofurano [ $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ] em diferentes temperaturas.

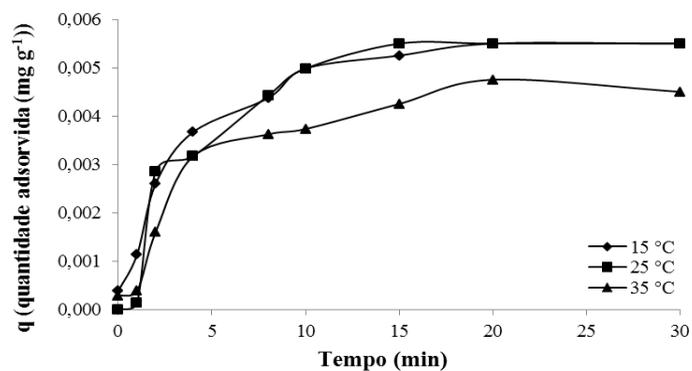


Figura 41 – Adsorção multicomponente sob concentração de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $15^\circ\text{C}$ .

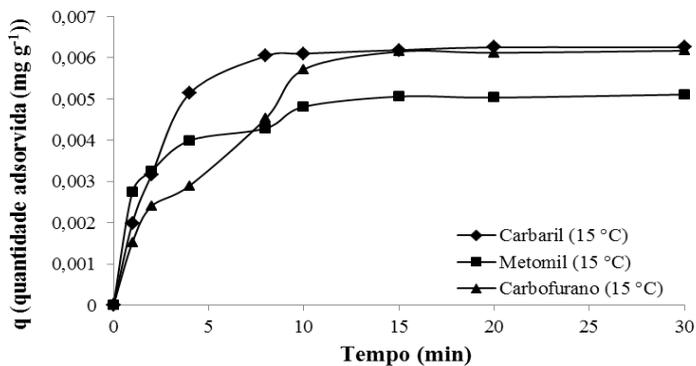


Figura 42 – Adsorção multicomponente sob concentração de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $25^\circ\text{C}$ .

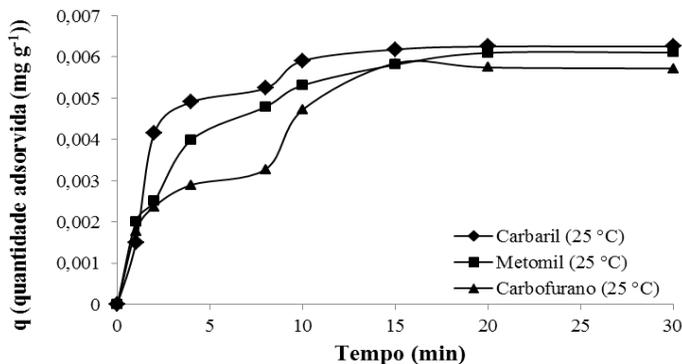
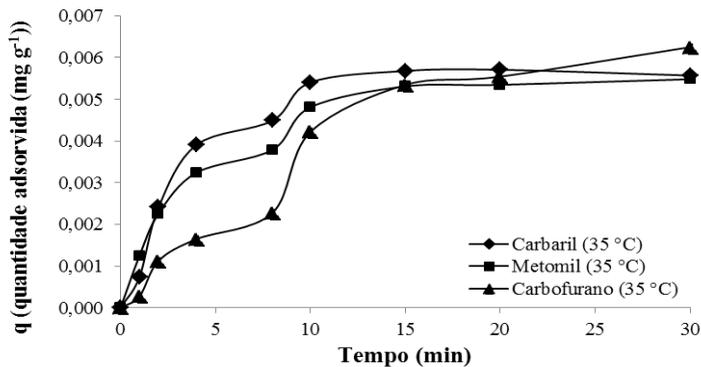


Figura 43 – Adsorção multicomponente sob concentração de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $35^\circ\text{C}$ .



Pode-se constatar que à medida que a temperatura aumentou de 25 °C para 35 °C, a quantidade do carbamato adsorvido no CAG diminuiu. Este resultado está relacionado a dois importantes efeitos da temperatura sobre o processo de adsorção. O aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução e a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato (ATKINS, 2003; DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

Na Tabela 17 estão apresentados os valores dos parâmetros cinéticos para as três temperaturas a que foram submetidos os adsorvatos e o adsorvente, considerando os resultados obtidos no modelo de pseudo-segunda ordem, em que houve o melhor ajuste de dados.

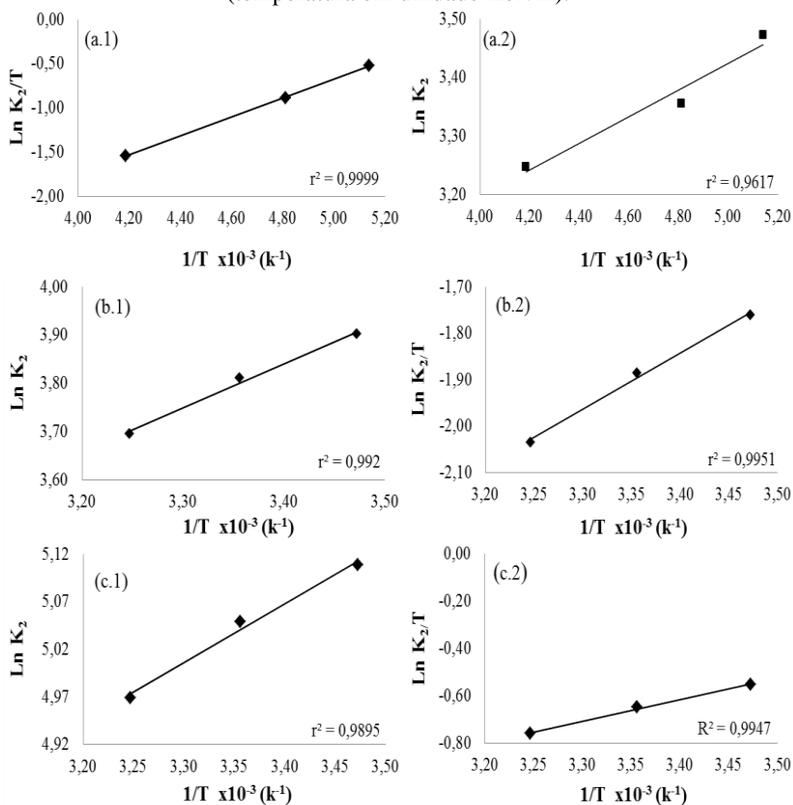
Tabela 17 – Parâmetros cinéticos da adsorção em CAG sob três temperaturas diferentes e concentração de 25  $\mu\text{g L}^{-1}$  de carbamatos.

Adsorvatos	Temperatura (°C)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_2$	$r_2$
Carbaril	15	170,6210	0,0064	0,9997
	25	130,1516	0,0065	0,9990
	35	65,75209	0,0064	0,9956
Metomil	15	49,4960	0,0066	0,9724
	25	45,2055	0,0065	0,9562
	35	40,25719	0,0060	0,9505
Carbofurano	15	165,4752	0,0056	0,9875
	25	155,8881	0,0057	0,9837
	35	143,9170	0,0045	0,9782

Nota: ( $q_e$ ) quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>); ( $k_2$ ) constante de pseudo-segunda ordem (h g mg<sup>-1</sup>); ( $r_2$ ) coeficiente de correção linear.

Por meio dos valores respectivos as constantes de velocidade,  $k_2$  apresentados na Tabela 17, foram elaborados os gráficos de Arrhenius (Figura 44 - a.1, b.1, c.1) e Eyring (Figura 45 - a.2, b.2, c.2) para os carbamatos carbaril, metomil e carbofurano, respectivamente.

Figura 44 – Gráficos Arrhenius e Eyring da adsorção de carbamatos em CAG (temperatura em unidade Kelvin).



Nota: (a.1) Arrhenius carbaril; (a.2) Eyring carbaril; (b.1) Arrhenius metomil; (b.2) Eyring metomil; (c.1) Arrhenius carbofurano; (c.2) Eyring carbofurano.

De acordo com os dados obtidos por meio da Figura 44 e de acordo com a Equação 5, as energias de ativação termodinâmica de cada carbamato foram calculadas e apresentadas na Tabela 18. Por meio da Equação 9, se obteve a energia de ativação de Gibbs calculada a uma temperatura de 25 °C.

Tabela 18 – Parâmetros termodinâmicos de ativação para o adsorvente (CAG).

Adsorvato	$\Delta S$ (J Kmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (KJ mol <sup>-1</sup> )
Carbaril	-43,9542	-8,8636	13,0895
Metomil	-55,5636	-10,0807	17,1181
Carbofurano	-27,6293	-5,1372	8,3755

Os valores negativos de  $\Delta S$  são interpretados como uma redução na aleatoriedade na interface adsorvente/adsorvato (CAG/carbamatos), ou seja, a interface tende a uma maior organização (AHMAD; KUMAR, 2010).

O valor de  $\Delta H < 0$  indica adsorção de natureza exotérmica. Logo, a adsorção diminui com o aumento da temperatura (SHARMA et al. 2009). De acordo com Ahmad e Kumar (2010), a variação de entalpia devido à quimissorção possui valores entre 40 e 120 kJ mol<sup>-1</sup>, portanto os valores de entalpia abaixo de 40 kJ mol<sup>-1</sup> indicam que a natureza da adsorção é física (CESTARI et al., 2009).

A espontaneidade de um processo de adsorção pode ser prevista a partir do valor da energia livre de Gibbs. Quando este é negativo, a adsorção é espontânea, analogamente, valores positivos indicam adsorções não espontâneas (ATKINS, 2003).

Nas Figuras 45 e 46 pode-se observar o efeito da concentração inicial de carbamatos e a quantidade adsorvida no equilíbrio a 25 °C considerando a adsorção monocomponente e multicomponente, respectivamente.

Figura 45 – Quantidade de carbamatos adsorvidos em CAG no equilíbrio *versus* concentração inicial a 25 °C – adsorção monocomponente.

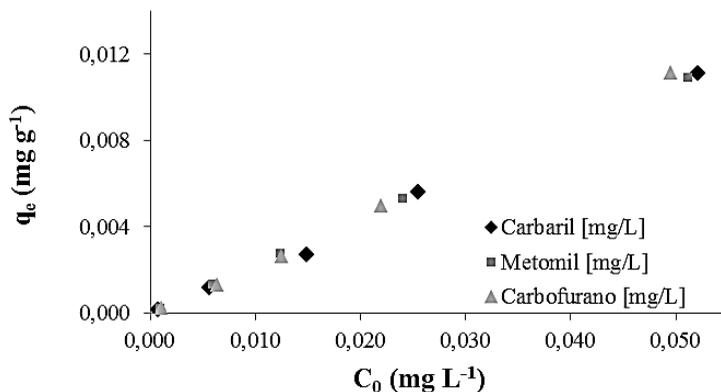
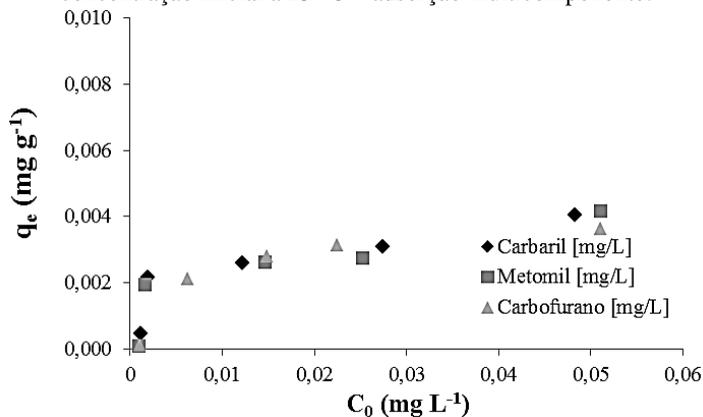


Figura 46 – Quantidade de carbamatos adsorvidos em CAG no equilíbrio *versus* concentração inicial a 25 °C – adsorção multicomponente.



Estes resultados confirmam que a quantidade de carbaril, metomil e carbofurano adsorvidos no equilíbrio aumenta com o aumento da concentração inicial dos carbamatos, até atingir  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de concentração.

O somatório das espécies adsorvidas representado no denominador da Equação 14 implica na redução da quantidade adsorvida de uma determinada substância quando esta se encontra em mistura se comparada à sua adsorção como substância pura, evidenciando a competição por sítios de adsorção (ATKINS, 2003).

As isotermas monocomponentes de adsorção referentes ao modelo de Langmuir (Equação 10), Freundlich (Equação 12) e Langmuir-Freundlich (Equação 13), bem como a isoterma multicomponente de Langmuir-Freundlich (Equação 14), condizentes aos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano isolados e em mistura estão apresentadas nas Figuras 47, 48, 49 e 50, respectivamente.

Figura 47 – Isoterma monocomponente - carbaril.

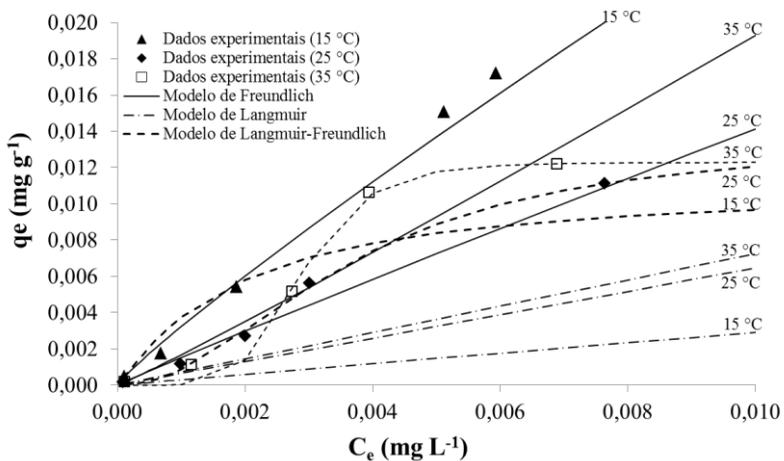


Figura 48 – Isoterma monocomponente - metomil.

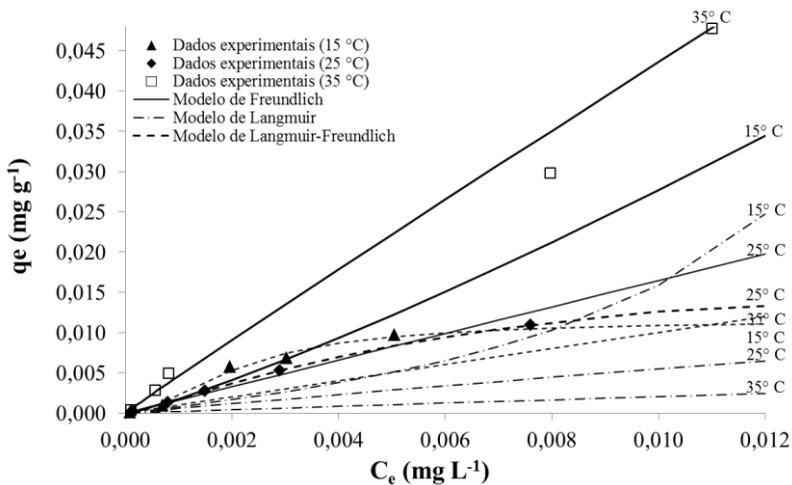


Figura 49 – Isoterma monocomponente - carbofurano.

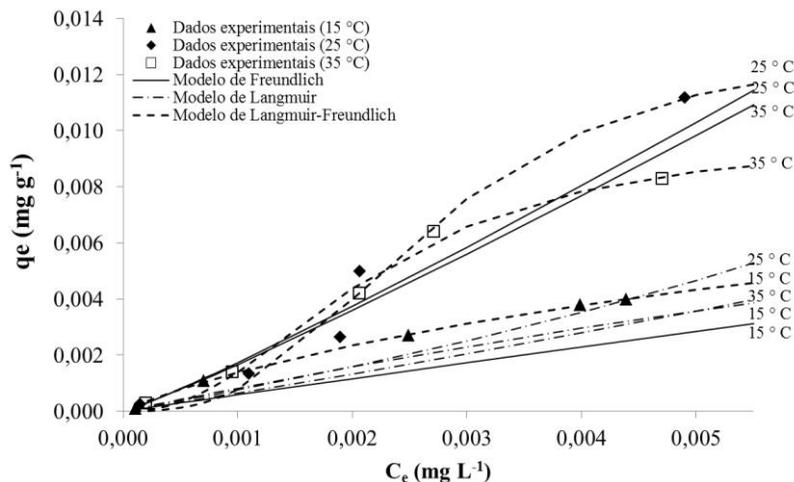
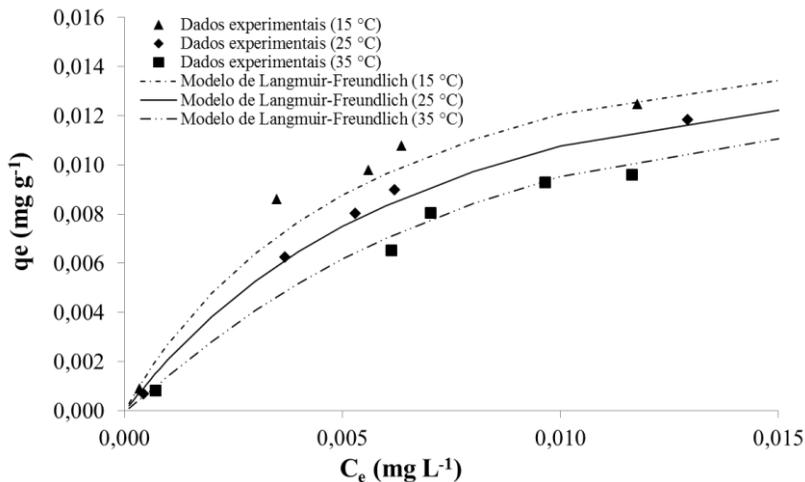


Figura 50 – Isoterma multicomponente - carbaril, metomil e carbofurano.



Na Tabela 19 estão apresentados os parâmetros de isotermas para a remoção de carbaril, metomil e carbofurano monocomponente e multicomponente para três diferentes temperaturas.

Tabela 19 – Parâmetros de isotermas para remoção de carbamatos por CAG sob três diferentes temperaturas.

Adsorvato	Parâmetros	15 °C	25 °C	35 °C
Carbaril	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	2,7949	0,4339	-27,2640
	$Q$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,1069	1,4950	-0,0266
	$r^2$ (Langmuir)	0,136	0,0002	0,1032
	$K_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	1,5688	1,2097	2,5472
	1/n	0,8949	0,9662	1,0602
	$r^2$ (Freundlich)	0,9881	0,9872	0,959
	$K_{L-F}$ (L mg <sup>-1</sup> )	46,0868	272,9182	346,2119
	$Q$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,091	0,0136	0,0123
	m	1,12	2,05	5,6043
	$r^2$ (LF)	0,9992	0,9932	0,9803
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	-53,3192	6,2857	0,8103
	$Q$ (mg g <sup>-1</sup> )	-0,0139	0,0929	0,2536
Metomil	$r^2$ (Langmuir)	0,3884	0,0283	0,2387
	$K_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	6,7754	1,6590	3,9001
	1/n	1,1941	1,0015	0,9758
	$r^2$ (Freundlich)	0,9844	0,9953	0,9906
	$K_{L-F}$ (L mg <sup>-1</sup> )	459,1096	149,4992	0,0229
	$Q$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,0115	0,0202	0,0139
	m	1,8218	1,2445	1,1744
	$r^2$ (LF)	0,9740	0,9999	0,9822
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	38,805	-43,617	-21,3832
	$Q$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,022	-0,017	-0,0298
	$r^2$ (Langmuir)	0,071	0,354	0,4543
	$K_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,5169	3,3475	3,6107
Carbofurano	1/n	0,9820	1,1006	1,1061
	$r^2$ (Freundlich)	0,9619	0,9649	0,9902
	$K_{L-F}$ (L mg <sup>-1</sup> )	100,8243	367,0519	452,120
	$Q$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,0124	0,0133	0,0098
	m	0,9089	2,7685	2,2768
	$r^2$ (LF)	0,9966	0,9583	0,9857
	$Q$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,132	0,059	0,034
	m	0,019	0,0182	0,0161
Multicomponente <sup>(1)</sup>	$r^2$ (LF)	1,02	1,0549	1,15

Nota: (1) mistura de carbaril, metomil and carbofurano; (LF) Langmuir-Freundlich.

Apesar dos coeficientes de correlação linear das isotermas de Freundlich, para a adsorção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano, indicarem a sua validade no estudo (Tabela 19), observou-se que a isoterma de Langmuir-Freundlich se ajusta melhor aos dados

experimentais para monocamadas e multicomponentes (Figuras 47 a 49).

Estudo de equilíbrio e cinética de adsorção foram realizados por Salman e Hameed (2010), em reator batelada. Os autores utilizaram o CAG comercial Filtersorb 300® e o adsorvato carbofurano na faixa de concentração de 50 a 225 mg L<sup>-1</sup>, (mensurado por espectrofotômetro digital duplo feixe UV, nos comprimentos de onda de 284 nm a 276 nm) e concluíram que os dados de equilíbrio ajustaram-se melhor a isoterma de Langmuir, sendo 96,15 mg g<sup>-1</sup> a capacidade máxima de adsorção monocamada do carbofurano em CAG.

El-Geundi et al. (2013) realizaram estudos de equilíbrio para adsorção do carbamato metomil em CAG. Os resultados obtidos demonstraram que os parâmetros que afetaram a adsorção foram principalmente o tempo de contato e o tamanho de partícula do adsorvente. A regressão linear foi utilizada para determinar o melhor ajuste de dados de equilíbrio, os quais foram mais precisamente representados pelo modelo de Langmuir, sugerindo a adsorção monocamada de metomil. Neste estudo, a adsorção diminuiu com o aumento da temperatura e com o aumento do tamanho de partícula do adsorvente. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 72,85 mg g<sup>-1</sup> a 25 °C e diminuiu para 47,36 mg g<sup>-1</sup> quando a temperatura aumentou para 60 °C. O valor da variação da entalpia calculada foi de  $\Delta H = -2,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indicando que o processo de remoção foi exotérmico e de natureza física.

Nas Figuras 51 e 52, estão apresentados os gráfico  $\ln K_L$  versus  $1/T$  monocamada e multicomponente, respectivamente elaborado de acordo com a equação de Van't Hoff (Equação 8).

Figura 51 – Gráfico de Van't Hoff monocomponente (carbaril, metomil e carbofurano).

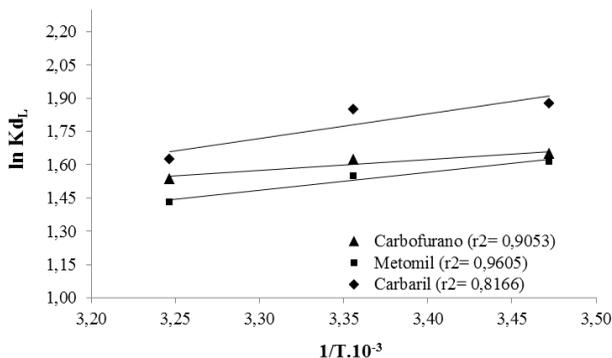
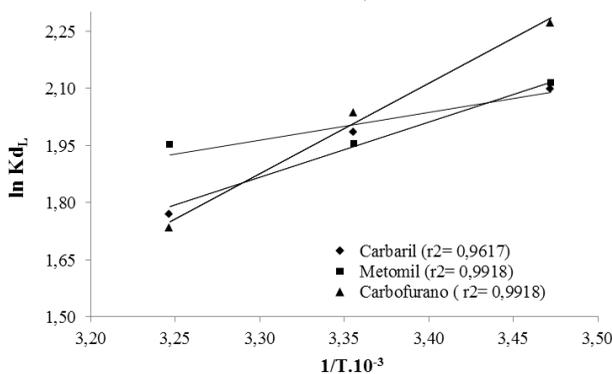


Figura 52 – Gráfico de Van't Hoff multicomponente (carbaril, metomil e carbofurano).



As Equações 6 e 8, bem como os gráficos de Van't Hoff (Figuras 50 e 51) possibilitaram determinar os valores dos parâmetros termodinâmicos de adsorção para o adsorvente CAG, respectivos a entalpia de adsorção ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ), energia livre de adsorção ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) e entropia de adsorção ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ), conforme apresentado na Tabela 20.

Tabela 20 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção para o adsorvente CAG.

Adsorvato	$\Delta S^{\circ}$ (J kmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Carbaril	-16,2	-9,2	-4,583
Metomil	-9,8	-6,7	-3,841
Carbofurano	-0,5	-4,1	-4,021

Os valores das variações de  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  são negativos, estes dados indicam que o processo de adsorção entre os carbamatos carbaril, metomil e carbofurano e o CAG é espontâneo, exotérmico e acompanhado por decréscimo da entropia, respectivamente.

De acordo com revisão teórica sobre a Segunda Lei da Termodinâmica, os processos espontâneos que resultam na diminuição da entropia do sistema são sempre exotérmicos (BROWN et al., 2007). A variação de entropia (variação de desordem) afeta a espontaneidade deste processo.

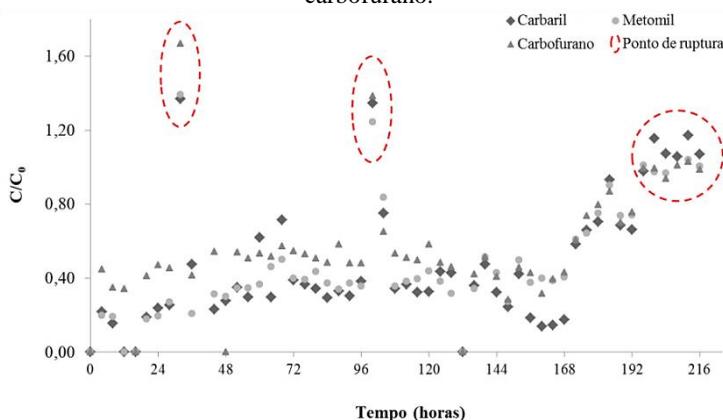
#### 4.3.2.2 Adsorção multicomponente em CALF-CAG<sub>DIP</sub> em escala piloto

Os resultados obtidos por meio da adsorção em CALF-CAG<sub>DIP</sub> consideraram as condições operacionais conforme descrito no item 3.2.3.1

A ATSC e com os carbamatos carbaril, metomil e carbofurano ( $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ) previamente a adsorção apresentou as seguintes características: cloro residual livre ( $\leq 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ); pH ( $6,53 \pm 0,15$ ); temperatura ( $21 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ ); turbidez ( $1,9 \pm 0,44 \text{ uT}$ ); cor aparente ( $23 \pm 5,55 \text{ uH}$ ); cor verdadeira ( $7 \pm 4,04 \text{ uH}$ ), condutividade ( $64,8 \pm 2,68 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). A pressão na CALF-CAG<sub>DIP</sub> variou de 2 psi a 16 psi.

Na Figura 53 estão apresentados os resultados experimentais das curvas de ruptura dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano.

Figura 53 – Curvas de ruptura dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano.



Analisando a adsorção multicomponente no leito fixo de CAG, apesar das concentrações iniciais dos carbamatos serem iguais a  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  pode-se constatar que o carbaril é o contaminante mais adsorvido pelo CAG. Esta maior tendência de adsorção do carbaril pode estar relacionado à sua menor solubilidade ( $40 \text{ mg L}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ ), se comparado aos carbamatos metomil ( $57,9 \text{ g L}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ ) e ao carbofurano ( $32 \text{ g L}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ ).

A solubilidade de uma molécula está relacionada a eficiência de sua adsorção por um determinado adsorvente. Sendo assim, a adsorção com CAG a partir da água aumenta quando a solubilidade do adsorvato diminui em meio aquoso (SNOEYINK; SUMMERS, 1996).

Segundo os mesmos autores, à medida que a molécula torna-se maior com adição de grupos hidrofóbicos sua solubilidade em água diminui e a adsorção aumenta. Entretanto, nem sempre a diminuição da solubilidade aumenta a capacidade de adsorção, pois quando o tamanho da molécula aumenta, a taxa de difusão no interior da partícula do CAG diminui, especialmente quando a molécula atinge o tamanho do diâmetro dos poros da partícula. Assim, o tamanho da molécula também influenciará em sua adsorção.

A maior afinidade entre o adsorvato carbaril e o CAG corrobora com o estudo multicomponente em reator batelada. Entretanto, na CALF-CAG<sub>DIP</sub> as características intrínsecas da ATSC, tais como absorvância a 254 nm, cor verdadeira e aparente, condutividade e turbidez contribuíram para a adsorção competitiva.

A máxima eficiência de remoção de carbaril, metomil e carbofurano (100 %) foi observada no início da operação da CALF-CAG<sub>DIP</sub> em escala piloto (0 h), após 16 h e, novamente em 132 h. Nos demais tempos monitorados a cada 4 h, verificou-se que a eficiência de remoção tendia a reduzir ao longo da operação da coluna de adsorção até atingir a saturação completa.

Ao manter o CALF-CAG<sub>DIP</sub> em escala piloto em operação (Figura 53) após a primeira saturação, que ocorreu em 32 h, a relação entre as concentrações de entrada e saída de carbamatos reduziu novamente e atingiu a saturação em 196 h. Este resultado confirma que as características reais do ATSC influenciaram na adsorção dos carbamatos em CAG, ou seja, a dessorção dos carbamatos em detrimento da adsorção de compostos de maior afinidade com o CAG, os quais são inerentes a ATSC. Esta constatação somente se fez possível devido à utilização de matriz real.

Desta forma, pode-se averiguar que a saturação dos carbamatos ocorreu após 196 horas de operação da coluna de adsorção, a partir

disto, a concentração de saída dos carbamatos se manteve superior a concentração de entrada ( $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Parâmetros tais como a TAS ( $240 \text{ m}^3 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ ), a concentração de carbamatos na entrada da coluna de adsorção ( $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ), o diâmetro do CAG (0,297 mm) e a altura do leito fixo de CAG (0,1 m) contribuíram para a forma desta curva de ruptura.

Segundo Muhamad et al. (2010), o tempo de ruptura da adsorção em CALF tende a diminuir com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do diâmetro do adsorvente, da velocidade do fluido através do leito fixo e da concentração inicial do adsorvato previamente a adsorção.

De acordo com Benstoem et al. (2017), as curvas de ruptura, são geralmente muito específicas em cada aplicação. Sendo assim, neste estudo a curva de ruptura está relacionada à presença as características intrínsecas da ATSC aplicada à CALF-CAG<sub>DIP</sub>, bem como ao CAG e aos carbamatos removidos pelo processo de adsorção.

#### 4.3.2.3 Considerações finais e recomendações

O estudo de adsorção dos agrotóxicos carbaril, metomil e carbofurano revelou que o CAG comercial foi eficiente na remoção desses carbamatos da água de abastecimento público.

Os dados de equilíbrio foram melhor ajustados às isoterms Langmuir-Freundlich para monocomponentes e multicomponentes. A cinética de adsorção foi descrita mais precisamente pelo modelo de pseudo-segunda ordem e o processo de adsorção entre os carbamatos carbaril, metomil e carbofurano e o CAG foi caracterizado como exotérmico, de natureza física e espontâneo.

O carbamato carbaril foi adsorvido em maior concentração se considerado a remoção dos carbamatos metomil e carbofuran, possivelmente devido à competição por sítio ativos do CAG entre os carbamatos, bem como as substâncias inerentes a ATSC.

Após a realização deste estudo, em que a adsorção de carbamatos foi alcançada por meio da CALF-CAF<sub>DIP</sub>, recomenda-se à retrolavagem do leito fixo de CAG. Tal recomendação se faz necessária para a obtenção da máxima eficiência desta tecnologia em relação ao tempo de uso do CAG antes de seu descarte ou regeneração. Considerar retrolavagem é fundamental para obter resultados ainda mais satisfatórios da aplicação desta tecnologia em ETA.

Por fim, a tecnologia de adsorção de leito fixo de carvão ativado granular foi eficiente na remoção de carbaril, metomil e carbofuran do abastecimento público de água.

## 4.4 ARTIGO 4

A presença de carbamatos e demais agrotóxicos em águas de abastecimento público tratadas por sistema convencional é uma realidade no Brasil (SOARES, 2011). Fato este relacionado à capacidade que estes compostos possuem em se difundirem no meio ambiente e a eficiência limitada dos processos que contemplam o tratamento convencional de potabilização de água.

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos EUA, a adsorção em carvão ativado tem sido considerada uma das tecnologias mais promissoras para a remoção de agrotóxicos da água de consumo humano. No entanto, são necessários estudos para avaliar o desempenho da tecnologia em cada caso (SHAHBEIG et al., 2013).

Neste contexto, identificou-se por meio dos resultados descritos nos itens 4.2 e 4.3 que a dinâmica de adsorção de agrotóxicos carbamatos através da tecnologia de adsorção em leito fixo de CAG está vinculada a presença de substâncias inerentes a ATSC, sendo fundamental potencializar a remoção destas substâncias conjuntamente a adsorção dos agrotóxicos.

### 4.4.1 Relevância e objetivo

Por possuir alta afinidade com o CAG, a MON compete com os micropoluentes orgânicos (YU, 2007), afeta negativamente a capacidade de remoção dos compostos de interesse (SKOUTERIS et al., 2015), ocasiona o fenômeno de colmatação e consequentemente reduz o tempo de utilização da coluna de adsorção.

Para Yu (2007), a interferência da MON quanto à saturação e a colmatação do leito fixo de CAG ocorrem simultaneamente, pois colmatação que afeta a porosidade do leito está relacionada também ao pré-carregamento de MON previamente adsorvida. Como resultado, a capacidade de adsorção do micropoluente alvo é prejudicada.

De acordo com Emelko et al. (2006), para reduzir os efeitos da colmatação, a CALF-CAG deve ser precedida por um sistema de filtração capaz de reter partículas suspensas, componentes coloidais, microrganismos, dentre outros compostos formadores de MON.

Entretanto para a remoção destas partículas faz-se necessário uma tecnologia de filtração capaz de reter substâncias de tamanho reduzido ( $\mu\text{m}$ ), como por exemplo, a MF em membranas. As principais vantagens do processo de separação por MF estão relacionadas à capacidade de remover compostos indesejáveis da água, considerando que a

porosidade da membrana é limitada e, portanto retém partículas de diferentes tamanhos dentro de um intervalo específico, não promove à formação de subprodutos de degradação, além de ser considerada uma tecnologia simples sob o ponto de vista operacional e em termos de ampliação de escala (HABERT et al., 2006).

Outra forma de minimizar a colmatação no leito fixo de CAG está relacionada à retrolavagem periódica. Segundo Emelko et al. (2006), este procedimento remove a MON retida no meio filtrante, por meio da injeção de água em sentido contrário ao fluxo de filtragem e permite a recuperação parcial do desempenho da filtragem hidráulica na coluna de adsorção (GIBERT et al., 2013).

Sendo assim, para o aprimoramento da tecnologia de adsorção em leito fixo de CAG na remoção de carbamatos, faz-se necessário identificar a capacidade de remoção destes compostos, na presença de substâncias inerentes a água.

Desta forma, o presente estudo teve por objetivo remover os carbamatos carbaril, metomil e carbofurano da água de abastecimento público por meio de uma CALF-CAG e investigar a influência da MF e da retrolavagem na colmatação e na saturação do leito fixo de CAG.

#### **4.4.2 Resultados e discussões**

Para a compreensão da descrição dos resultados deste estudo faz-se saber que: (ATSC) água bruta com adição de carbaril, metomil e carbofurano ( $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e coletada para análise na entrada da coluna de adsorção; (ATSC+MF) água bruta microfiltrada, posteriormente adicionado carbaril, metomil e carbofurano ( $25 \mu\text{L}^{-1}$ ) e analisada antes da coluna de adsorção; (ATSC+CALF-CAG) água tratada por CALF-CAG e analisada após a adsorção; (MF+CALF-GAC) água tratada por CALF-CAG, previamente microfiltrada e analisada após a coluna de adsorção.

##### *4.4.2.1 Influência da adsorção em leito fixo de carvão ativado granular e da microfiltração na qualidade da água*

Os resultados mínimos, máximos e médios referentes à qualidade da água monitorada na CALF-CAG e MF+CALF-CAG a cada 12 h estão descritos na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados da qualidade da água de estudo.

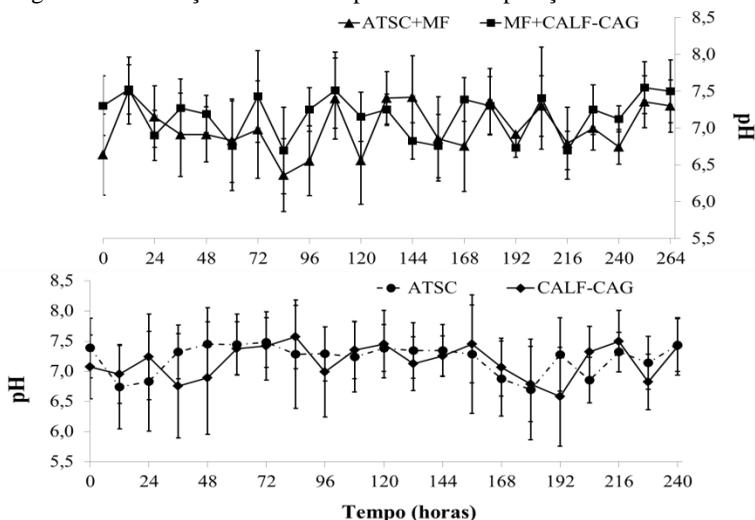
Parâmetros	ATSC			ATSC+MF			ATSC+CALF-CAG			ATSC+MF+CALF-CAG		
	Min.	Máx.	Méd.	Min.	Máx.	Méd.	Min.	Máx.	Méd.	Min.	Máx.	Méd.
Temperatura (°C)	20,1	32,1	25,6	21,0	31,4	25,7	21,4	34,2	26,75	20,4	32,5	26,0
pH	6,25	7,88	7,29	6,25	7,83	7,03	7,28	7,9	7,25	6,15	7,91	7,24
Absorvância a 254 nm	0,035	0,061	0,045	0,013	0,037	0,024	0,032	0,054	0,041	0,008	0,019	0,013
Cloro residual livre (mg L <sup>-1</sup> )	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,02	<0,01
Condutividade (µS cm <sup>-1</sup> )	70,4	103,7	83,4	61,2	86,5	75,2	56,6	107,1	63,5	53,9	62,1	88,3
Cor aparente (uH)	9	75	47	6	33	14,5	5	69	39	2	30	12,5
Cor verdadeira (uH)	1	7	3	1	6	5	1	7	3,25	0	4	2,5
Turbidez (uT)	0,97	3,856	1,82	0,756	1,27	0,92	0,681	2,902	1,24	0,42	1,10	0,82

Nota: (ATSC) água bruta com adição de carbaril, metomil e carbofurano (25 µg L<sup>-1</sup>) e coletada para análise na entrada da coluna de adsorção; (ATSC+MF) água bruta microfiltrada, posteriormente a adição de carbaril, metomil e carbofurano (25 µg L<sup>-1</sup>) e analisada antes da coluna de adsorção; (ATSC+CALF-CAG) água tratada por CALF-CAG e analisada após a adsorção; (MF+CALF-CAG) água tratada CALF-CAG, previamente microfiltrada e analisada após a coluna de adsorção; (min) valor mínimo detectado; (méd) valor médio; (máx) valor máximo detectado.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 20 e conforme pode ser observado na Figura 54, a variação do valor do pH foi  $< 1$  durante todo o tempo de operação da CALF-CAG e MF+CALF-CAG. Apesar do alto valor do pH do CAG (10,01), o adsorvente não contribuiu para a alteração do pH da água após a sua passagem pela coluna de adsorção. Este resultado está relacionado ao preparo do CAG, que foi limpo até que não houvesse resíduos sobrenadantes e modificações em relação ao pH da água de lavagem.

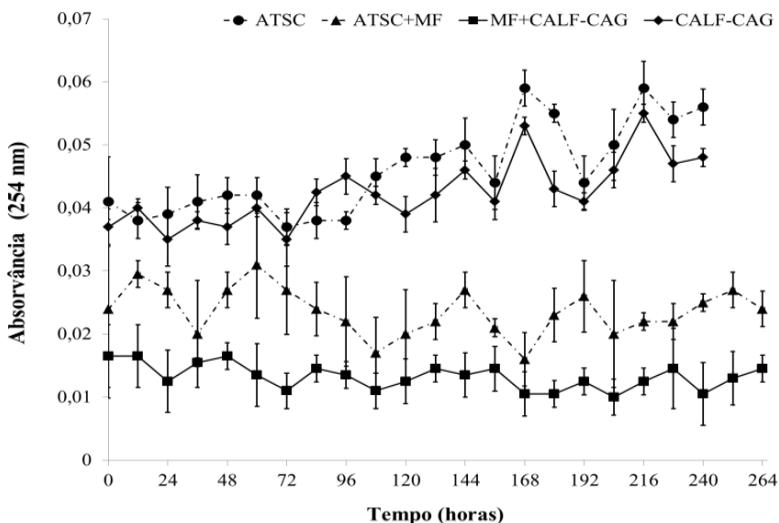
Constata-se ainda, que a água bruta e tratada, apresentaram valores de pH dentro dos limites estipulados pela Portaria nº 2.914 de 2011 do MS (BRASIL, 2011), a qual determina que o valor do pH da água de abastecimento público deverá situar-se entre 6,0 a 9,5.

Figura 54 – Variação do valor do pH durante a operação da CALF-CAG.



O resultado da medição da absorvância a 254 nm, que corresponde à presença de MON na água (EDZWALD; TOBIASON, 2011), pode ser observado na Tabela 20 e na Figura 55.

Figura 55 – Variação da absorvância a 254 nm durante a operação da CALF-CAG.



Os valores de absorvância foram mais elevados na ATSC sem a MF ou adsorção em leito fixo de CAG. Esta presença de MON previamente ao tratamento da água por meio das CALF-CAG, foi considerada indesejável sob o ponto de vista da tratabilidade da água, pois contribuiu para a competição entre os micropoluentes alvo (carbamatos) e a MON, por sítios ativos no CAG.

Em carvões ativados com maior volume de mesoporos se comparado aos macroporos, à presença de MON na água possibilita que ocorram dois mecanismos distintos de ação da MON em relação à adsorção, a competição direta pelo sítio ativo do adsorvente e o bloqueio dos poros, evitando desta forma, que o micropoluente alvo acesse aos microporos e aos mesoporos (KENNEDY et al., 2015).

Assim, a MON contribuiu para a saturação e para a colmatação do leito fixo de CAG, prejudicando o desempenho da CALF-CAG na remoção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano.

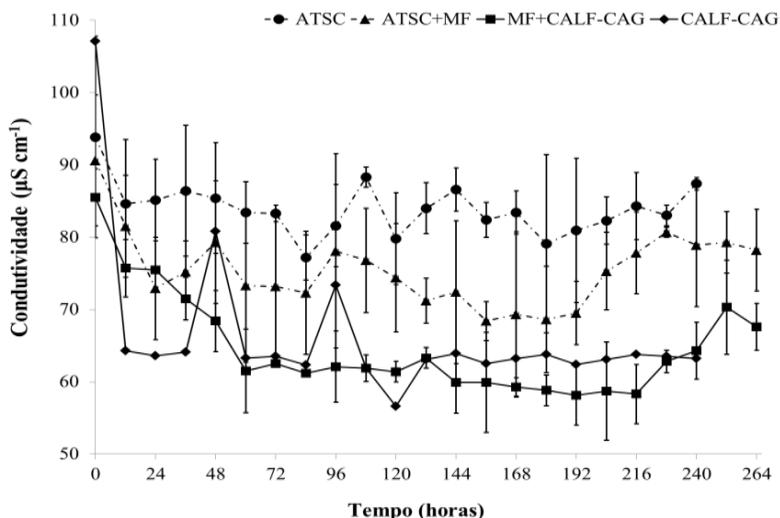
A ausência de cloro residual na água ( $\leq 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ , correspondente ao limite de detecção) corrobora com os resultados de absorvância a 254 nm, pois a MON é um dos principais responsáveis pelo consumo de cloro na água (EDZWALD; TOBIASON, 2011).

A ATSC seguida de MF apresentou resultados inferiores referentes a absorção no comprimento de onda a 254 nm se comparado a ATSC, logo pode-se afirmar que a MON foi parcialmente retida junto à

membrana de MF. Esta redução da MON também pode estar relacionada ao maior tempo de operação da CALF-CAG com prévia microfiltração (264 h) se comparado a CALF-CAG sem a MF (240 h).

Os valores de condutividade apresentados na Tabela 20 estão relacionados ao conteúdo de material sólido dissolvido na água. Os maiores valores na água bruta e a sua redução após o tratamento através da CALF-CAG e MF+CALF-CAG demonstram que os sólidos dissolvidos na ATSC foram parcialmente retidos pela MF e por meio da adsorção em leito fixo de CAG (Figura 56).

Figura 56 – Variação da condutividade durante a operação da CALF-CAG.



A remoção de cor verdadeira e aparente por meio da CALF-CAG e MF+CALF-CAG estão apresentados nas Figuras 57 e 58, respectivamente.

Figura 57 – Remoção de cor verdadeira durante a operação da CALF-CAG.

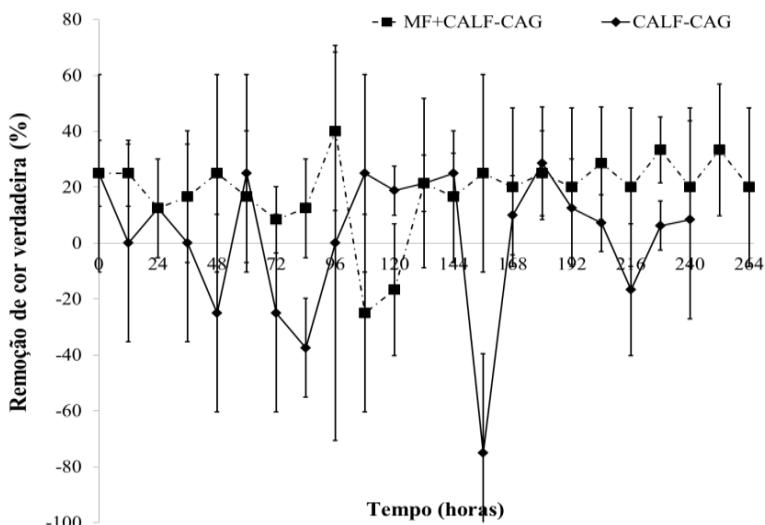
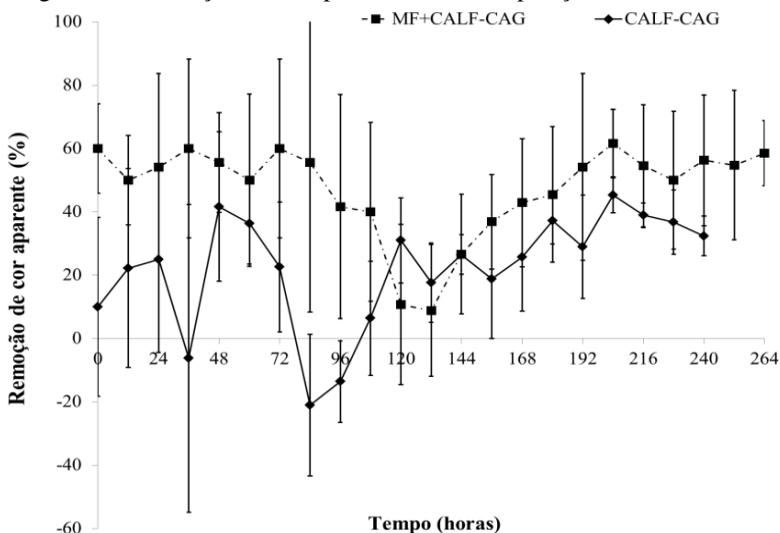


Figura 58 – Remoção de cor aparente durante a operação da CALF-CAG.



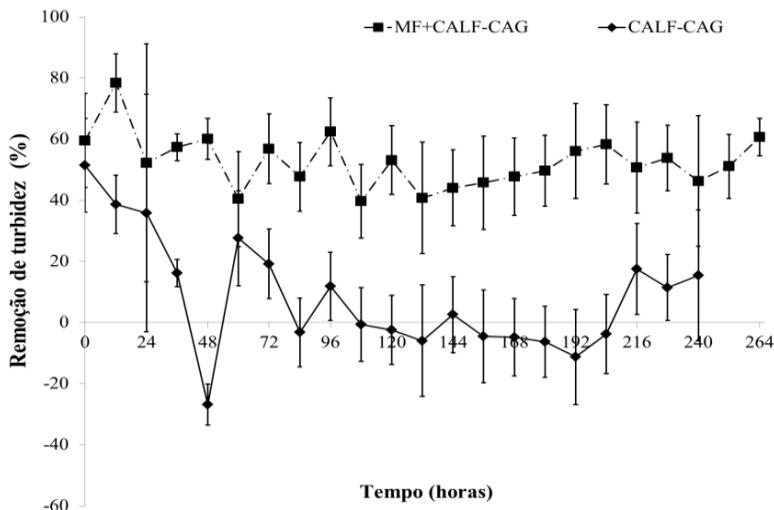
Conforme os resultados apresentados, a CALF-CAG não foi eficiente na remoção de cor verdadeira, inclusive foram observados valores superiores de cor verdadeira na água tratada em comparação à

água bruta. Considerando a MF+CALF-CAG, apesar da baixa eficiência de remoção de cor verdadeira (< 40%) ocorreu nesta coluna de adsorção a menor oscilação em relação aos seus resultados, possivelmente devido a uma melhor equalização na qualidade da água após a MF.

A maior eficiência de remoção de cor aparente (Figura 58) ocorreu quando a ATSC foi submetida a MF+CALF-CAG, entretanto a máxima eficiência de remoção ( $\approx 60\%$ ) não foi suficiente para conferir a água características de potabilidade. De fato, os valores médios da cor aparente e verdadeira são altos, não sendo indicado como resultado final para o abastecimento público, pois se encontram acima do VMP definido pela Portaria n° 2914 de 2011 do MS (Brasil, 2011), que determina como resultado de cor aparente valores inferiores a 15 uH em 95 % das amostras, a referida legislação não faz referência a cor verdadeira.

Os resultados em relação à remoção da turbidez encontram-se apresentados na Tabela 20 e na Figura 59.

Figura 59 – Remoção de turbidez durante a operação da CALF-CAG.



Constatou-se a maior eficiência em relação à remoção da turbidez quando a coluna de adsorção foi precedida por MF. A MF possibilita a remoção de partículas suspensas, componentes coloidais, microrganismos e conseqüentemente promove a redução da turbidez na água tratada. Entretanto, se considerado apenas o tamanho do poro da

membrana, teoricamente as partículas de tamanho inferior aos poros não ficariam retidas. Mas na prática, partículas com tamanhos menores do que os poros também poderão ser removidas devido à obstrução parcial dos poros da membrana durante a sua utilização (HABERT et al., 2006).

Em 48 h de operação da CALF-CAG, identificou-se a sua ineficiência em relação à remoção de turbidez. Constatou-se ainda que a CALF-CAG foi responsável por conferir turbidez à água tratada (Figura 59). Este resultado está relacionado à dessorção da MON e a passagem de partículas cujo tamanho não permitiria o acesso aos mesoporos e microporos do CAG, contribuindo desta forma para a colmatação do leito fixo de CAG.

O aumento da turbidez na água tratada corrobora com a menor eficiência da remoção de cor verdadeira e aparente, bem como a condutividade que foi maior neste mesmo tempo de operação da CALF-CAG. Considera-se ainda, que o valor médio de turbidez da água bruta (1,82 uT) encontra-se acima do VMP descrito pela Portaria n° 2914 do MS (BRASIL, 2011), a qual preconiza o valor de 0,5 uT em 95 % das amostra de água tratada.

A ineficiência pontual da CALF-CAG em relação aos parâmetros cor aparente e verdadeira (Figuras 57 e 58), turbidez (Figura 59), bem como o aumento dos valores de condutividade (Figura 55) corroboram com a existência do fenômeno de colmatação no leito fixo de CAG, que ocorreu devido à presença de substâncias causadoras de turbidez e cor na água.

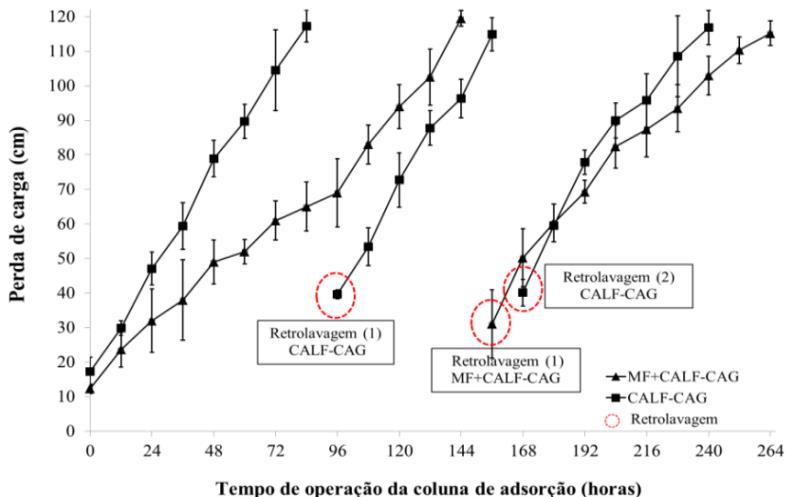
A colmatação foi mensurada por meio do aumento da perda de carga na coluna de adsorção (Figura 60). A máxima perda de carga (120 cm) ocorreu na CALF-CAG após 96 h e novamente em 168 h. Na MF+CALF-CAG a colmatação ocorreu após 144 h, portanto, a MF além de contribuir para a melhoria da qualidade da água, possibilitou a menor obstrução dos poros do adsorvente devido ao menor conteúdo de particulados na água (Du et al., 2014).

Quando a CALF-CAG foi precedida por MF, parte da turbidez foi retida previamente a adsorção, diferentemente da CALF-CAG sem MF da água, na qual a remoção da turbidez foi realizada somente pelo leito fixo de CAG. Logo, a ATSC microfiltrada possibilitou a menor perda de carga na CALF-CAG, resultando na realização de apenas uma retrolavagem na MF+CALF-CAG.

Em contrapartida, para manter a operação da CALF-CAG até que o CAG estivesse saturado foram necessárias duas retrolavagens durante o período de operação da CALF-CAG. Em ambos os casos, o tempo de

retrolavagem foi de 5 min e a eficiência média de remoção de turbidez foi de 98,9 % (CALF-CAG) e 99,2 % (MF+CALF-CAG).

Figura 60 – Retrolavagem na CALF-CAG.

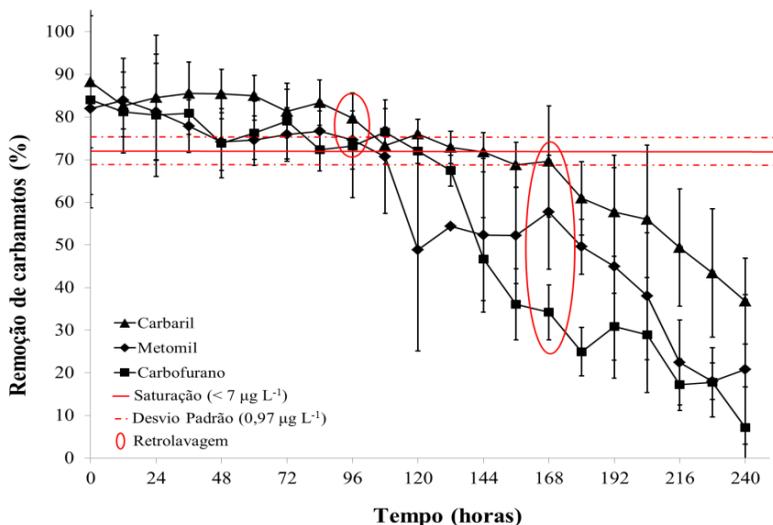


#### 4.4.2.2 Eficiência da CALF-CAG na remoção de carbamatos

Considerou-se saturado o leito fixo de CAG, quando a concentração de um dos carbamatos na água tratada se encontrava acima de  $7 \mu\text{g L}^{-1}$ , conforme o VMP definido pela Portaria n° 2.914 de 2011 do MS (BRASIL, 2011).

Após 108 h de operação da CALF-CAG (Figura 61) constatou-se a sua saturação, entretanto em 96 h a CALF-CAG encontrava-se colmatada, logo a retrolavagem foi imprescindível para que houvesse a continuidade da operação da coluna de adsorção e para que a identificação da saturação dos carbamatos em 108 h (metomil), 120 h (carbofurano) e 144 h (carbaril) fosse possível. Nesta coluna de adsorção, o maior percentual de remoção dos carbamatos foi de aproximadamente 90 %.

Figura 61 – Eficiência da remoção de carbaril, metomil e carbofurano por meio da CALF-CAG.

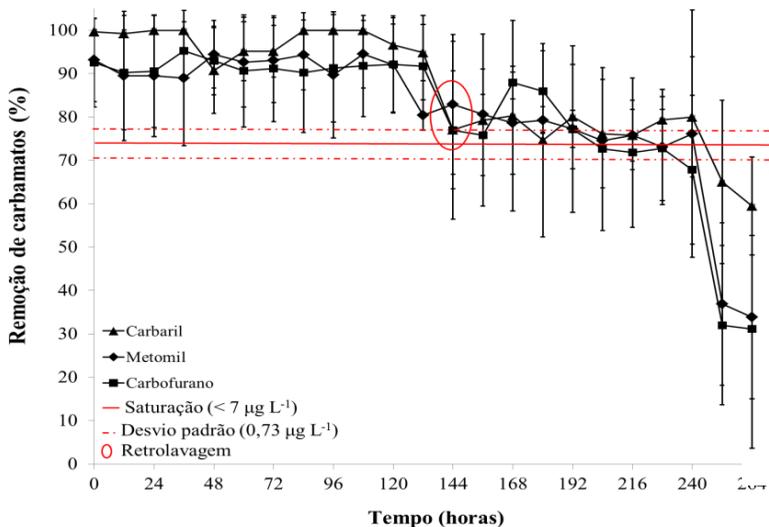


Em relação a MF+CALF-CAG (Figura 62), a maior eficiência de remoção dos carbamatos foi de 100 % durante as primeiras 48 h de operação da coluna de adsorção e a saturação do leito fixo de CAG ocorreu em 240 h.

Sendo assim, a MF+CALF-CAG pôde ser considerada mais eficiente em relação à remoção dos carbamatos e ao tempo de utilização do CAG se comparada a CALF-CAG. Esta maior eficiência está relacionada à melhoria da qualidade da água promovida pela MF (resultados detalhados no item 4.4.2.1), que possibilitou a redução da turbidez e cor aparente da água, diminuindo desta forma a competição por sítios ativos do CAG e a obstrução do leito fixo.

Segundo Kennedy et al. (2015), a saturação do leito fixo de CAG é influenciada pela presença de substâncias inerentes à água, como por exemplo, a MON, que compete por sítios adsorvedores do CAG e reduz o tempo de utilização do CAG devido a colmatação.

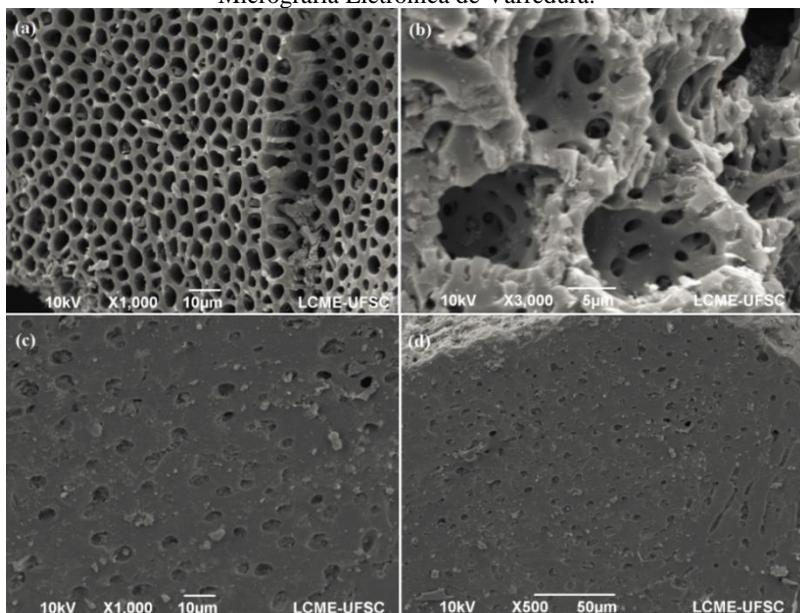
Figura 62 – Eficiência da remoção de carbaril, metomil e carbofurano por meio da MF+CALF-CAG.



Nota-se ainda que em ambas as colunas de adsorção, a retrolavagem não contribuiu para que houvesse um maior percentual de remoção dos carbamatos, mas permitiu a filtragem dentre os grãos de CAG, consequentemente possibilitou que os adsorvatos utilizassem os macroporos como caminho até os mesoporos e microporos do CAG. Assim, a adsorção dos carbamatos pelo adsorvente continuou acontecendo, até o momento em que a concentração na água tratada superou o VMP de  $7 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Na Figura 63, a MEV confirma a saturação do CAG após a adsorção em leito fixo de CAG, conforme pode ser visualizado por meio da comparação entre o CAG limpo (previamente a adsorção Figura 63a-b) e após a operação da coluna de adsorção (após a adsorção Figura 63 c-d).

Figura 63 – Imagens do carvão ativado granular obtidas por meio da Micrografia Eletrônica de Varredura.



Nota: (a) CAG limpo (10  $\mu\text{m}$ ); (b) CAG limpo (5  $\mu\text{m}$ ); (c) CAG saturado (10  $\mu\text{m}$ ); (d) CAG saturado (50  $\mu\text{m}$ ).

#### 4.4.2.3 Análise estatística

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 22 e considerando um nível de significância de 95 %, os parâmetros condutividade, pH e temperatura apresentaram resultados superiores ( $p > 0,05$ ), desta forma aceita-se a hipótese nula (conforme descrito no item 3.4.4), ou seja não há diferença significativa entre as médias dos resultados da água tratada por CALF-CAG e MF+CALF-CAG.

Os valores condizentes a remoção de cor verdadeira e aparente, turbidez e remoção de carbaril, metomil e carbofurano apresentaram  $p < 0,05$ . Portanto, rejeita-se a hipótese nula, atestando desta forma que há diferença estatística entre as médias dos resultados da CALF-CAG precedida por MF se comparado a CALF-CAG sem prévia MF.

Tabela 22 – Comparação dos resultados obtidos no tratamento da água por CALF-CAG e MF+CALF-CAG.

<b>Parâmetro</b>	<b>Média</b>	<b>Variância</b>	<b>p (0,05)</b>
Absorvância (254 nm)	0,0130	0,000004	<0,05
Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	63,2550	28,6805	0,8156
pH	7,1212	0,0838	0,2097
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	25,9900	3,7167	0,2022
Cor aparente (uH)	14,1250	30,4967	<0,05
Cor verdadeira (uH)	3,1625	1,5281	<0,05
Turbidez (uT)	0,8637	0,0096	<0,05
Carbaril (% remoção)	86,6984	818,5392	<0,05
Metomil (% remoção)	90,7391	5,5387	<0,05
Carbofurano (% remoção)	89,7924	106,9186	<0,05

#### 4.4.2.4 Considerações finais e recomendações

A tecnologia de adsorção em leito fixo de CAG apresentou-se eficiente na remoção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano.

Para mitigar a competição por sítios ativos do CAG utilizou-se da tecnologia de MF seguida da CALF-CAG, a qual contribuiu para a melhoria da qualidade da água de abastecimento público, reduziu a competição por sítio adsorvedores no CAG e, conseqüentemente possibilitou a maior remoção dos agrotóxicos carbamatos.

O procedimento de retrolavagem no leito fixo de CAG foi fundamental para a recuperação parcial do desempenho da filtragem hidráulica na coluna de adsorção e favoreceu a identificação da saturação do CAG em relação ao carbamatos, pois os resultados obtidos por meio da MF+CALF-CAG demonstraram que o fenômeno de colmatação ocorreu previamente à saturação.

Após a realização deste estudo, em que se fez a aplicação da tecnologia de adsorção em leito fixo CAG e da microfiltração seguida de adsorção, recomenda-se o avanço em pesquisas referente a: diferentes procedimentos de retrolavagem, a fim de possibilitar um cisalhamento mais eficiente e ocasionar um maior desprendimento das partículas aderidas ao CAG e; a regeneração do CAG, com intuito de promover a limpeza dos poros e a recuperação da capacidade adsortiva do CAG.

Por fim, o conhecimento a cerca do desempenho da tecnologia de adsorção em leito fixo de CAG, considerando a sua capacidade de remoção de agrotóxicos carbamatos da água utilizada para o consumo humano contribuiu para a otimização das formas de remoção destes compostos.

## 4.5 SÍNTESE DOS RESULTADOS OBTIDOS

Com o propósito de coadunar os resultados obtidos que contemplam os quatro artigos científicos anteriormente supracitados, segue descrita a síntese dos principais resultados deste estudo.

### (i) Validação do procedimento de medição

A validação do procedimento analítico de medição demonstrou que o método 531.2 (USEPA, 2001) com a utilização de duas fases móveis (acetonitrila e água ultrapura) em detrimento de três (acetonitrila, água ultrapura e metanol), apresentou resultados com acurácia e que permitiram detectar, quantificar e avaliar objetivamente a presença dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano em água de abastecimento público.

Em comparação ao método 531.2 (USEPA, 2001), obteve-se a redução de tempo de detecção dos picos cromatográficos de 7,323 min (metomil), 15,842 min (carbofurano) e 18,402 min (carbaril), para 4,763 min (metomil), 9,983 min (carbofurano) e 10,613 min (carbaril).

A redução de uma fase móvel e do tempo de detecção dos carbamatos são considerados aspectos relevantes e positivos, pois ambas contribuíram para a otimização do uso de reagentes, ou por meio da não utilização do metanol, ou por meio do aumento do número de análises durante 1,5 dias, tempo este respectivo a estabilidade do reagente OPA na presença de mercaptanol.

De acordo com os procedimentos descritos na Resolução n° 899 de 2003 da ANVISA, a metodologia foi considerada linear no intervalo da concentração do estudo (0,5 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), precisa (DPR < 5%), exata (98,6% a 103,6%), específica e seletiva (não houve sobreposição de picos cromatográficos). Os LD e LQ corresponderam a: 0,0082  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 0,0273  $\mu\text{g L}^{-1}$  (carbaril), 0,0472  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 0,0157  $\mu\text{g L}^{-1}$  (metomil), 0,0042  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 0,0140  $\mu\text{g L}^{-1}$  (carbofurano), respectivamente.

### (ii) Caracterização do adsorvente (CAG)

Os valores dos resultados de caracterização do CAG referente à área superficial (754,00  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ); tamanho médio de poros (20,79 Å), volume médio de poros (0,392  $\text{g cm}^{-3}$ ), teor de cinzas (11,32 %  $\pm$  1 %), densidade aparente (0,47  $\pm$  0,01  $\text{g cm}^{-3}$ ), pH (10,01  $\pm$  0,02);  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  (7,49  $\pm$  0,01), teor de materiais voláteis (7,36 %  $\pm$  0,5 %), teor de umidade (2,22 %  $\pm$  0,1 %); índice de iodo (837,0  $\pm$  4,92  $\text{mg g}^{-1}$ ), índice

de azul de metileno ( $113,5 \pm 1,57 \text{ mg g}^{-1}$ ), e as imagens do CAG obtidas por meio da MEV conjuntamente aos resultados dos parâmetros supracitados favoreceram a adsorção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano.

### (iii) Determinação da difusividade intrapartícula predominante

Por meio da análise de comparação adimensional (VL) das colunas de adsorção aplicadas ao TRCER-DC, TRCER-DP e CALF-CAG<sub>DIP</sub> determinou-se a DC como a DIP do leito fixo de CAG. No TRCER-DC e na CALF-CAG<sub>DIP</sub> foi identificada a saturação em 3.000 VL, fato evidenciado pela relação  $C/C_0$  maior do que 1.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), a difusividade entre o adsorvente e o adsorvato pode ser constante ou se alterar em função dos diâmetros dos grãos do adsorvente. Considera-se, que na DC a difusividade intrapartícula não varia de acordo com os diferentes diâmetros do adsorvente (diâmetro do CAG utilizado no TRCER e na CALF-CAG<sub>DIP</sub>), assumindo desta forma, que haverá um desempenho similar em relação a saturação dos micropoluentes (carbaril, metomil e carbofurano) no leito fixo de CAG, em escalas real e reduzida.

### (iv) Predição das condições operacionais da CALF-CAG aplicada em escala real por meio dos ensaios em colunas de escala reduzida

Após confirmado que a DC foi à DIP, assumiu-se que o coeficiente de adsorção de carbaril, metomil e carbofurano era independente do tamanho de partícula do CAG, possibilitando desta forma utilizar os resultados da saturação do leito fixo de CAG para estimar as condições operacionais da coluna de adsorção em escala real.

Sendo assim, os principais valores a serem aplicados na CALF-CAG (escala real) para remover os carbamatos carbaril, metomil e carbofurano da água de abastecimento público corresponderam a: 3 min de TCLV; de 1 a 1,410 mm de diâmetro de partícula do CAG, oportunamente destaca-se que o aumento do tamanho médio de partícula do CAG resultará no maior diâmetro da CALF-CAG em escala real, no entanto, a relação entre diâmetro da coluna e diâmetro do CAG deverá permanecer próxima a 50, a fim de evitar fluxos preferenciais na coluna de adsorção (ASTM, 2014);  $240 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  de TAS, com variação entre 120 a  $360 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , conforme TAS comumente aplicada em tecnologias de filtração no tratamento convencional de água de abastecimento público (DI BERNARDO; DANTAS, 2005), e

dependendo do valor da TAS, a vazão, a altura do leito fixo CAG e o volume de CAG podem ser alterados.

(v) Cinética, termodinâmica e equilíbrio da adsorção

A cinética de adsorção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano em CAG foi descrita mais precisamente pelo modelo de pseudo-segunda ordem, pois os CCL apresentaram valores de  $r^2$  mais próximos de 1.

À medida que a temperatura aumentou de 25 °C para 35 °C, a quantidade de carbamatos adsorvido ao CAG diminuiu. Isto porque, o aumento da temperatura aumentou a taxa de difusão das moléculas do adsorvato devido à diminuição na viscosidade da solução, alterando desta forma o equilíbrio da adsorção.

Os valores negativos dos parâmetros termodinâmicos de adsorção  $\Delta S^0$  (-16,2; -9,8; -0,5),  $\Delta H_0$  (-9,2; -6,7; -4,1) e  $\Delta G^0$  (-4,583; -3,841; -4,021) referentes aos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano, respectivamente, confirmaram que o processo de adsorção era exotérmico, de natureza física e espontâneo.

Os dados de equilíbrio de adsorção em reator batelada foram melhores ajustados às isotermas de Langmuir-Freundlich monocomponente e multicomponentes. Isto porque, ora o índice de heterogeneidade,  $n$ , apresentou valores  $< 1$  comuns em materiais homogêneos e, ora  $> 1$ , mais característico de materiais heterogêneos, esta variabilidade no processo de adsorção entre o CAG e os carbamatos carbaril, metomil e carbofurano confirma o melhor ajuste de dados à isoterma de Langmuir-Freundlich.

(vi) Dinâmica de remoção de carbamatos nas CALF-CAG dos procedimentos experimentais I, II e III.

Os resultados relativos a remoção dos agrotóxicos carbamatos por meio da CALF-CAG<sub>DIP</sub> (procedimento experimental I e II), e da CALF-CAG com e sem prévia MF (procedimento experimental III), ambas em escala piloto, atestaram prioritariamente que:

- O leito fixo de CAG aplicado aos procedimentos experimentais I, II e III removeu em maior percentual o carbamato carbaril, seguido do carbofurano e metomil. Este resultado pode ser observado ao longo do tempo de operação das CALF-CAG (procedimentos experimentais II e III) e por meio da análise gráfica considerando o VL (procedimento experimental I). A maior tendência de adsorção do carbaril está

relacionada à sua menor solubilidade em água ( $0,04 \text{ g L}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ ), se comparado ao metomil ( $58 \text{ g L}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ ) e ao carbofurano ( $0,32 \text{ g L}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ ), pois a adsorção com CAG aumenta quando a solubilidade do adsorvato diminui em meio aquoso (SNOEYINK; SUMMERS, 1996).

- As substâncias inerentes a ATSC identificadas por meio dos resultados dos parâmetros de absorvância a  $254 \text{ nm}$ , cor verdadeira e aparente, condutividade e turbidez influenciaram no processo adsortivo, devido à competição por sítios ativos do CAG, conseqüentemente, por vezes ocorreu a dessorção dos carbamatos em detrimento da adsorção de MON. Constatou-se ainda, por meio do aumento da pressão de  $2 \text{ psi}$  para  $16 \text{ psi}$  em  $208 \text{ h}$  de operação na CALF-CAG<sub>DIP</sub> (procedimento experimental I e II) e devido ao aumento da perda de carga de até  $1,2 \text{ m}$  nas CALF-CAG (procedimento experimental III) a existência do fenômeno de colmatação no leito fixo de CAG. Sendo assim, as características físicas e químicas da ATSC contribuíram para a colmatação e a saturação CAG.

- A redução dos valores dos parâmetros físico-químicos supracitados, referente a água tratada por meio da tecnologia de adsorção em leito fixo de CAG, apesar de influenciar negativamente no processo de adsorção, contribuiu para o polimento da qualidade da ATSC. Constatou-se ainda, que não houve alteração em relação ao valor pH após o tratamento por CALF-CAG, possivelmente devido ao modo de preparo do adsorvente.

- Na CALF-CAG<sub>DIP</sub> do procedimento experimental I e II e nas CALF-CAG do procedimento experimental III foram aplicados igualmente: matriz aquosa (ATSC) com variações dos valores dos parâmetros físico-químicos; concentração de carbamatos ( $25 \mu\text{g L}^{-1}$ ); adsorvente (CAG); TAS ( $240 \text{ m}^3 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ ); sistema de reservação e homogeneização. Neste sentido, a norma D6586 (ASTM, 2014) considera que os resultados obtidos por meio do TRCER possibilitam prever a saturação da CALF-CAG em escala real. No entanto, este estudo identificou que em sistema aberto (procedimento experimental III), diferentemente do sistema fechado (procedimento experimental I e II) a pressão exercida na coluna de adsorção (perda de carga máxima de  $1,2 \text{ m}$ ) não contribuiu para o desprendimento de MON, diferentemente da CALF-CAG<sub>DIP</sub> na qual se constatou que após  $3.000$  e  $9.000 \text{ VL}$  a capacidade adsortiva do leito foi recuperada, devido ao desprendimento de MON ocasionado pela pressão máxima exercida na CALF-CAG<sub>DIP</sub> ( $16 \text{ psi}$ ), que resultou na desobstrução parcial dos poros do CAG e conseqüentemente na disponibilidade de sítios ativos no adsorvente. Sendo assim, confirmam-se as limitações do TRCER descritas na norma

D6586 (ASTM, 2014) e demonstra-se a importância da realização do procedimento de retrolavagem na CALF-CAG para a identificação da saturação do leito fixo de CAG.

- Quando considerado a CALF-CAG (procedimento experimental III), após a retrolavagem, não houve o aumento da capacidade adsorviva dos carbamatos. A saturação do CAG ocorreu após um procedimento de retrolavagem na MF+CALF-CAG e dois procedimentos de retrolavagem na CALF-CAG sem prévia MF da ATSC. Considera-se ainda, que o procedimento de retrolavagem não conferiu ao CAG o aumento de sua capacidade de adsorção em relação ao carbaril, metomil e carbofurano, visto que a eficiência de remoção destes carbamatos foi reduzida continuamente (Figuras 61 e 62), indiferente da realização do procedimento de retrolavagem. No entanto, ao permitir a recuperação parcial da filtragem dentre os grãos de CAG, a retrolavagem possibilitou que os adsorvatos utilizassem os macroporos como caminho até os mesoporos e microporos do CAG, assim a adsorção continuou acontecendo, até o momento em que a concentração destes agrotóxicos na água tratada superou o VMP de  $7 \mu\text{g L}^{-1}$ .

- A tecnologia de MF aplicada previamente a adsorção em leito fixo de CAG (procedimento experimental III), contribuiu para a melhoria da qualidade da ATSC em relação aos valores dos parâmetros de absorvância a 254 nm, turbidez, cor aparente e condutividade. A MF também foi responsável pela redução na competição por sítio ativos do CAG e promoveu a remoção máxima de carbamatos (80 a 100 % - MF+CALG-CAG) se comparado a CALF-CAG (60 a 80 %).

- Por fim, a análise estatísticas dos resultados da CALF-CAG e da MF+CALF-CAG (procedimento experimental III), considerando um nível de significância de 95 %, demonstrou que os parâmetros condutividade, pH e temperatura apresentaram resultado de  $p > 0,05$ , desta forma aceitou-se a hipótese nula e confirmou-se a similaridade entre as médias dos resultados da água tratada por CALF-CAG e MF+CALF-CAG. No entanto, os valores condizentes a remoção de carbaril, metomil e carbofurano, cor verdadeira e aparente e turbidez apresentaram  $p < 0,05$ , sendo assim, rejeitou-se a hipótese nula, atestando existir diferença estatística entre as médias dos resultados da MF+CALF-CAG se comparado a CALF-CAG sem prévia MF.

(viii) Atendimento a Portaria n° 2.914 de 2011 do MS (BRASIL, 2011)

De acordo com a Portaria n° 2.914 de 2011 do MS (BRASIL, 2011), referente à potabilização da água para o abastecimento público, constatou-se que:

- A água bruta e tratada apresentam valores de pH de acordo com os VMP pela referida Portaria, a qual determina que o valor do pH da água de abastecimento público deverá situar-se entre 6,0 a 9,5.

- Os valores médios de cor aparente após o tratamento por meio do leito fixo de CAG permaneceram abaixo do VMP preconizados por esta Portaria (15 uH) nas CALF-CAG do TRCER sob DC e DP (procedimento experimental I – Figura 64) e na CALF-CAF precedida por MF (procedimento experimental III – Figura 66).

- A turbidez apresentou resultados médios pré e pós tratamento acima de 0,5 uT (VMP para água de abastecimento público). Sendo assim, a turbidez da ATSC foi considerada um parâmetro limitante do processo de adsorção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano por meio da tecnologia de adsorção em leito fixo de CAG, pois ocorreu maior remoção destes agrotóxicos após quando a CALF-CAG operou com ATSC+MF, conseqüentemente sob menor turbidez (Figura 66).

- A concentração média de cloro residual livre  $\leq 0,01 \text{ mg L}^{-1}$  durante a operação das CALF-CAG vinculadas a distintas condições operacionais não atendeu a referida Portaria, que estabelece a concentração mínima de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de cloro na água de abastecimento.

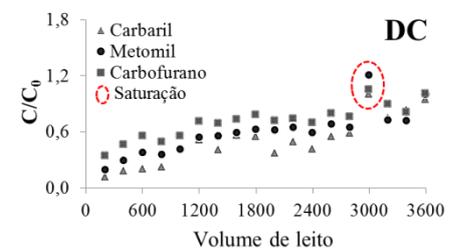
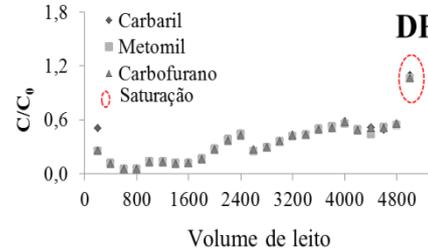
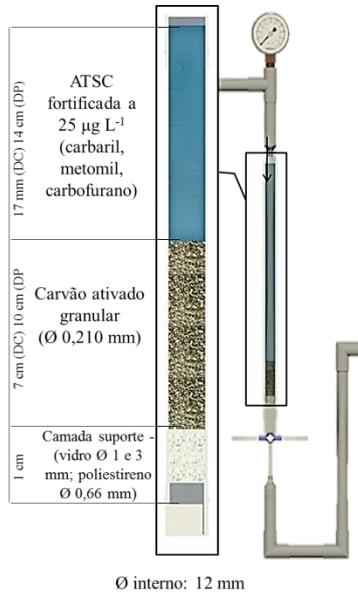
- Os parâmetros condutividade, cor verdadeira e os carbamatos metomil e carbaril não possuem VMP definidos na Portaria n° 2.914 de 2011 do MS (BRASIL, 2011).

Ao analisar o Anexo VII da Portaria 2.914 de 2011 do MS (Brasil, 2011), observa-se que dentre as substâncias químicas que representam risco à saúde, 51 % correspondem a agrotóxicos. Destes, apenas glifosato, atrazina, endossulfan e trifluralina estão entre os dez agrotóxicos mais consumidos no Brasil (MARQUES, 2005). Portanto, destaca-se a importância de se estabelecer VMP referente aos agrotóxicos de acordo com a sazonalidade de produção agrícola no país.

Por fim, apresenta-se nas Figuras 64, 65 e 66 uma síntese dos principais resultados dos procedimentos experimentais I, II e III.

Figura 64 – Síntese dos valores dos parâmetros de monitoramento de qualidade da água tratada por meio do teste rápido em coluna de escala reduzida - procedimento experimental I.

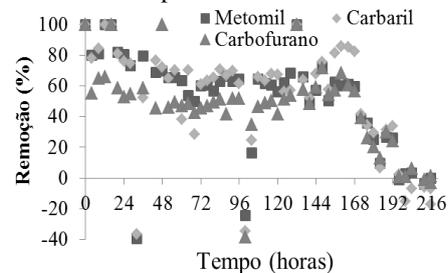
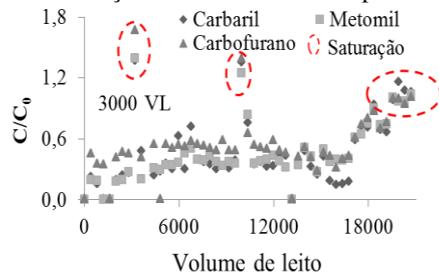
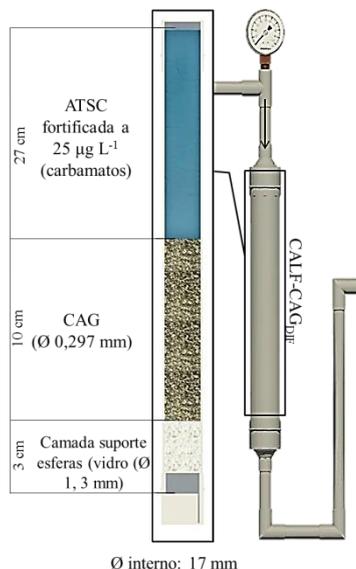
**CALF-CAG – TRCER**  
(Procedimento experimental I)



Parâmetros	Pré-tratamento (ATSC) DP			Pós-tratamento (TRCER) DP			Pré-tratamento (ATSC) DC			Pós-tratamento (TRCER) DC		
	Min.	Máx.	Méd.	Min.	Máx.	Méd.	Min.	Máx.	Méd.	Min.	Máx.	Méd.
Absorvância a 254 nm	0,063	0,113	0,082	0,045	0,081	0,062	0,058	0,107	0,079	0,034	0,088	0,053
Cloro residual livre (mg L <sup>-1</sup> )	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01
Condutividade (µS cm <sup>-1</sup> )	57,0	58,8	57,45	39,2	46,6	42,40	44,6	55	48,8	44,7	53,0	47,65
Cor aparente (uH)	10	35	15,5	4	24	12,5	3	21	18	3	17	14
Cor verdadeira (uH)	2	9	4	1	5	3	0,02	9	4	0,01	4	2,5
pH	6	6,44	6,3	6,12	6,56	6,34	5,72	6,38	6,31	5,97	6,42	6,32
Temperatura (°C)	25,1	28,2	25,0	25,4	28,9	25,4	24,6	27,8	25,1	24,9	28,9	26,7
Turbidez (uT)	1,3	2,96	1,43	0,44	1,92	1,18	1,6	2,6	1,69	1,01	1,63	1,51

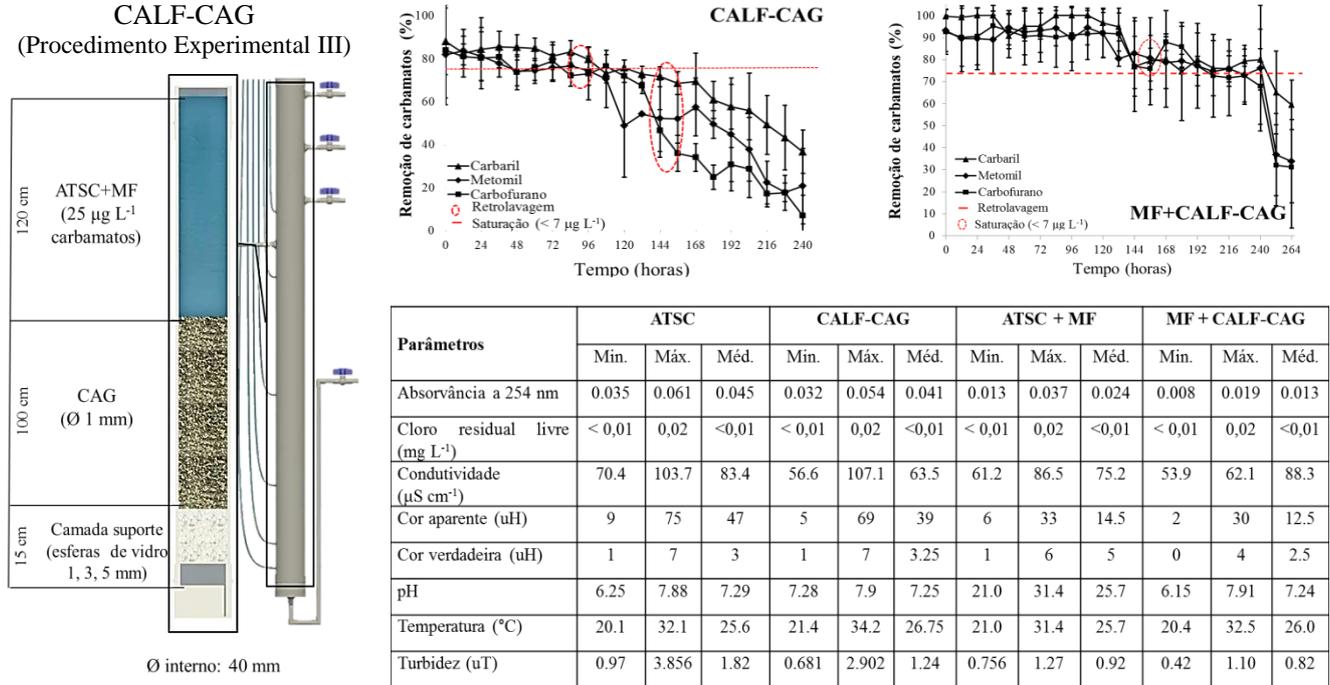
Figura 65 – Síntese dos valores dos parâmetros de monitoramento de qualidade da água tratada por meio da coluna de adsorção em leito fixo de CAG de determinação da difusividade intrapartícula - procedimento experimental I e II.

**CALF-CAG – TRCER**  
(Procedimento experimental I e II)



Parâmetros	ATSC			CALF-CAG <sub>DIP</sub>		
	Min.	Máx.	Méd.	Min.	Máx.	Méd.
Absorvância a 254 nm	0.035	0.061	0.045	0.032	0.054	0.041
Cloro residual livre (mg L <sup>-1</sup> )	< 0,01	0,02	<0,01	< 0,01	0,02	<0,01
Condutividade (µS cm <sup>-1</sup> )	70.4	103.7	83.4	56.6	107.1	63.5
Cor aparente (uH)	9	75	47	5	69	39
Cor verdadeira (uH)	1	7	3	1	7	3.25
pH	6.25	7.88	7.29	7.28	7.9	7.25
Temperatura (°C)	20.1	32.1	25.6	21.4	34.2	26.75
Turbidez (uT)	0.97	3.856	1.82	0.681	2.902	1.24

Figura 66 – Síntese dos valores dos parâmetros de monitoramento de qualidade da água tratada por meio da coluna de adsorção em leito fixo de CAG em escala piloto - procedimento experimental III.





## 5 CONCLUSÕES

De acordo com a hipótese formulada por este estudo e considerando os objetivos específicos, pode-se concluir que:

O estudo da metodologia analítica empregando a CLAE com derivatização pós-coluna apresentou resultados em níveis aceitáveis para a validação do método de detecção e quantificação de carbaril, metomil e carbofurano em água de abastecimento público, quando considerado os parâmetros descritos pela Resolução n° 899 de 2003 da ANVISA.

O CAG apresentou características físicas, químicas e estruturais favoráveis para a adsorção dos carbamatos carbaril, metomil e carbofurano.

Por meio da comparação dos resultados de remoção dos agrotóxicos carbamatos obtidos no TRCER e na CALF-CAG<sub>DIP</sub> confirmou-se que a DIP que melhor representou a operação da coluna de adsorção foi a DC, conseqüentemente este resultado contribuiu para estimar os valores de orientação da CALF-CAG em escala real.

Os resultados do equilíbrio de adsorção foram melhor ajustados às isotermas Langmuir-Freundlich para monocomponentes e multicomponentes. A cinética de adsorção foi descrita mais precisamente pelo modelo de pseudo-segunda ordem e o processo de adsorção foi caracterizado como exotérmico, de natureza física e espontâneo.

A MF+CALF-CAG foi considerada mais eficiente para a melhoria da qualidade da ATSC quando considerados os parâmetros físico-químicos absorvância a 254 nm, cor aparente e turbidez. A MF reduziu a competição por sítio ativos do CAG e conseqüentemente possibilitou a maior remoção de carbamatos na CALF-CAG.

O procedimento de retrolavagem na CALF-CAG foi fundamental para a recuperação parcial do desempenho da filtragem hidráulica e favoreceu a identificação da saturação do CAG em relação ao carbamatos, pois o fenômeno de colmatação ocorreu previamente à saturação.

A análise estatística atestou diferença estatística ( $p < 0,05$ ) entre a CALF-CAG e da MF+CALF-CAG referente à remoção de carbaril, metomil e carbofurano.

Por fim, a tecnologia de adsorção em leito fixo de CAG demonstrou-se eficiente na remoção de agrotóxicos carbamatos da ATSC, entretanto a dinâmica de funcionamento desta tecnologia é influenciada por adsorção competitiva e por meio do fenômeno de colmatação do leito fixo de CAG.

## 5.1 RECOMENDAÇÕES

Tendo em vista os resultados obtidos nesta pesquisa, recomenda-se para estudos futuros:

- avaliar a tecnologia de adsorção em leito fixo de CAG por meio de colunas em série, a fim de obter um maior período de operação das CALF-CAG sem o descarte ou substituição do CAG, para possibilitar a formação de biofilme e conseqüentemente o monitoramento microbiológico especialmente em relação as *Pseudomonas aeruginosa*, microrganismos que segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS, 1995) podem multiplicar-se nos sistemas de tratamento e distribuição da água de abastecimento público e que de acordo com Silva et al. (2006), foram encontradas em leito fixo de CAG após a adsorção de micropoluentes da água de abastecimento público.

- realizar uma avaliação específica com aplicação de distintas formas de retrolavagem do leito fixo de CAG, inclusive por meio da injeção de ar juntamente com a água, a fim de possibilitar um cisalhamento mais eficiente e ocasionar um maior desprendimento das partículas aderidas ao CAG, para que desta forma os macroporos desobstruídos sirvam de caminho preferencial para que os carbamatos atinjam os mesoporos e microporos do CAG e obtenha-se resultados mais favoráveis de remoção dos agrotóxicos carbamatos após o procedimento de retrolavagem.

- promover formas de regeneração do material adsorvente (CAG), com intuito de realizar a limpeza dos poros e a recuperação da capacidade adsorvente do CAG, isto porque, após certo tempo de uso, os poros da superfície do CAG são preenchidos, tornando-o saturado e quanto mais rápido ocorre à saturação, maior é a demanda por CAG para a reposição na coluna de adsorção, resultando no aumento de custos com a aquisição do adsorvente e a geração de uma grande quantidade de resíduo sólido.

- realizar análise de custos de implantação desta tecnologia em uma Estação de Tratamento de Água operada por sistema convencional de potabilização.

## REFERÊNCIAS

AAL, S. E. A; DESSOUKI, A. M; SOKKER, H. H. Degradation of some pesticides in aqueous solutions by electron beam and gamma-radiation. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 250, n. 2, p. 329-334, 2001.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Carvão ativado pulverizado - determinação do número de iodo**. MB3410. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Carvão ativado pulverizado - determinação da massa específica aparente**. MB3413. Rio de Janeiro, 1991.

ADAMS, P; BARON, F. A. Esters of carbamic acid. New Jersey: **Chemical Reviews**, v. 65, n. 5, p. 567-602, 1965.

ADAMSON, A. W; GAST, A. P. **Physical chemistry of surface**. 6<sup>th</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

AHARONI, C; SPARKS, D. L. Kinetics of soil chemical reactions - a theoretical treatment. **Soil Science Society of America Journal**, v. 55, p. 1307-1312, 1991.

AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorption Studies of Hazardous Malachite Green onto Treated Ginger Waste, **Journal of Environmental Management**, v. 91, p.1032-1038, 2010.

AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: Equilibrium and kinetic modeling. **Biochemical Engineering Journal**, v. 7, p. 79-84, 2001.

\_\_\_\_\_. GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium (VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. **Separation and Purification Technology**, v. 49, n. 3, p. 205-216, 2006.

\_\_\_\_\_. KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-Dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. **Separation and Purification Technology**. v. 35, p. 223-240, 2004.

ALY, O. M; EL-DIB, M. A. Studies on the persistence of some carbamate insecticides in the aquatic environment. I. Hydrolysis of Sevin, Baygon, Pyrolan and Dimetilan in waters. **Water Research**, v. 5, p. 1191-1205, 1971.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Anexo regulamento técnico C06 - Carbofurano**. Brasília: [s.n.], 2003.

\_\_\_\_\_. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Anexo regulamento técnico M17 - Metomil**. Brasília: [s.n.], 1985b.

\_\_\_\_\_. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Anexo regulamento técnico C03 - Carbaril**. Brasília: [s.n.], 2006.

\_\_\_\_\_. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução-RE Nº 899 de 29 de maio de 2003. **Diário Oficial [da] União Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 02 de junho de 2003. Disponível em: < [http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE\\_899\\_2003\\_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES)>. Acesso em: 01 de abril 2016.

\_\_\_\_\_. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Monografia de agrotóxicos. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/registros-eautorizacoes/agrotoxicos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>. 2017, acessado em 17 de outubro de 2017.

AWWA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22<sup>th</sup> ed. Washington: APHA-AWWA-WEF, 2012.

\_\_\_\_\_. American Public Health Association. **Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water**. 6 ed. Nova Iorque: Amrican Water Works Association and McGraw-Hill Inc, 2011.

ASTM. American Society for Testing Materials. **Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique**. D3860-98. West Conshohocken: ASTM, 2014.

\_\_\_\_\_. American Society for Testing Materials. **Standard practice for the prediction of contaminant adsorption on GAC in aqueous systems using rapid small-scale column tests.** D6586-03. West Conshohocken: ASTM, 2014.

\_\_\_\_\_. American Society for Testing Materials. **Standard Test Method for Ball-Pan Hardness of Activated Carbon.** D3802-79. West Conshohocken: ASTM, 1999.

\_\_\_\_\_. American Society for Testing Materials. **Standard test method for particle size distribution of granular activated carbon.** D2862-97. West Conshohocken: ASTM, 2009.

\_\_\_\_\_. American Society for Testing Materials. **Standard test method for chemical analysis of wood charcoal.** D1762-84. West Conshohocken: ASTM, 2013.

\_\_\_\_\_. American Society for Testing Materials. **Standard test methods for moisture in activated carbon.** D2867-09. West Conshohocken: ASTM, 2014.

AWWA. American Water Works. **Water quality and treatment.** 5<sup>th</sup> ed. p. 1019, 2011.

ATKINS, P.W.; PAULA, J. **Físico-Química: fundamentos,** Rio de Janeiro, 2003. 96 p.

BAIRD, C. **Química ambiental.** 2<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 120 p.

BARRET, E. P; JOYNER, L. G; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isothermas. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-379, 1951.

BARRIUSO, E; CALVET, R; SCHIAVON, M; SOULAS, G. Les pesticides et les polluants organiques des sols: transformations et dissipation. **Étude et Gestion des Sols**, v.3, n. 4, p. 279-296, 1996.

BENSTOEM, F.; NAHRSTEDT, A.; BOEHLER, M.; KNOPP, G.; MONTAG, D.; SIEGRIST, H.; PINNEKAMP, J. Performance of Granular Activated Carbon to Remove Micropollutants From Municipal Wastewater-A Meta-Analysis of Pilot- And Large-Scale Studies. **Chemosphere**, v. 185, p. 105-118, 2017.

BERNAL, J. L.; DEL NOZAL, M. L.; JIMÉNEZ, J. J. Use of a high-pressure Soxhlet extractor for the determination of organochlorine residues by gas chromatography. **Chromatographia**, v. 34, n. 9-10, p. 468-474, 1992.

BERNARDIN, J. R. F. E. **Selecting and specifying activated-carbon-adsorption systems**. In: CAVASENO, Vincent; CHEMICAL ENGINEERING, Staff of (Org.). Industrial wastewater and solid waste engineering. Nova Iorque: Chemical Engineering Magazine, McGraw-Hill Publications Co., 1980. p. 127-132.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A. C. C. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n. 4, p. 881-887, 2006.

BRASIL. Decreto nº 56 de 14 de março de 1977. **Diário Oficial [da] União Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 15 de junho de 1977. Disponível em: <http://www.jusbrasil.com.br/diarios/DOU/1977/06/15>. Acesso em: 10 de novembro de 2013.

\_\_\_\_\_. Decreto nº 4.074 de 4 de janeiro de 2002. **Diário Oficial [da] União Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 08 de janeiro de 2002. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/2002/d4074.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm). Acesso em: 27 de novembro de 2013.

\_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. **Diário Oficial [da] União Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, nº 3 de 4 de janeiro de 2012, Seção 1, p. 43. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html). Acesso em: 04 de maio de 2014.

\_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. Portaria 518: Estabelece as responsabilidades por parte de quem produz a água, a quem cabe o exercício do controle de qualidade da água e das autoridades sanitárias, a quem cabe a missão de “vigilância da qualidade da água” para consumo humano. 2004, 16 p.

BRITO, N. M.; AMARANTE, J. R. O. P.; ABAKERLI, R.; SANTOS, T. C. R.; RIBEIRO, M. L. Risco de Contaminação de Águas por Pesticidas Aplicados em Plantações de Eucaliptos e Coqueiros: Análise Preliminar. **Pesticidas: Riscos Ecotoxicológicos e Meio Ambiente**, v. 11, jan.-dez. 2001.

BRKIĆ, D. V.; VITOROVIĆ, S. Lj; GAŠIĆ, S. M; NEKO, K; NEŠKOVIĆ, N. K. Carbofuran in water: Subchronic toxicity to rats. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 25, p. 334-341, 2008.

BROWN, T.L.; LEMAY JR, H.E.; BURSTEN, B.E.; J.R. BURDGE. **Química A Ciência Central**. São Paulo, SP: Pearson Prentice Hall, 2007. 129 p.

BRUNAUER, S; EMMET, T. H; TELLER, F. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BUCUR, B; FOURNIER, D; DANET, A; MARTY, J. L. Biosensors based on highly sensitive acetylcholinesterases for enhanced carbamate insecticides detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 562, p. 115-121, 2006.

BUTLER, J. A. V; OCKRENT, C. Studies in electrocapillarity III. The **Journal of Physical Chemistry**, v. 34, n. 12, p. 2841-2859, 1930.

CALVET. R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environmental Health Perspectives**, v. 83, p. 145-177, 1989.

CASAN. Companhia Catarinense de Águas e Saneamento. **Plano de emergência para o sistema de abastecimento de água de Florianópolis** - SIA integrado da Grande Florianópolis, p. 5, 2013.

CATARINO, R. I. L.; CONCEIÇÃO, A. C. L.; GARCIA, M. B. Q.; GONÇALVES, M. L. S.; LIMA, J. L. F. C.; SANTOS, M. M. C. Flow amperometric determination of pharmaceuticals with on-line electrode surfasse renewal. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 33, n. 4, p. 571-580, 2003.

ÇEÇEN, F.; AKTAS, Ö. **Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2012.

CEE. Comunidade Econômica Europeia. Diretiva 98 de 1983/CE. **Jornal Oficial da Comunidade Europeia**, n. L330, p. 32-23, 1998. Disponível em <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:PT:PDF>>. Acesso em 20 de junho de 2014.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; VIEIRA, G. S.; COSTA, L. P.; TAVARES, A. M. G.; LOHB, W.; AIROLDI, C. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant - The temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 1, p. 307-316, 2009.

CCI. Centro de Controle de Intoxicações. Intoxicações exógenas agudas por carbamatos, organofosforados, compostos bupiridílicos e piretróides, 1998. Disponível em: <http://www.cvs.saude.sp.gov.br/zip/intoxicacoes%20agudas%20-%20carbamatos%20e%20organoclorados.pdf>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2016.

CHATURVEDI, D; CHATURVEDI, A. K; MISHRA, V. Carbon dioxide: Versatile, cheap and safe alternative in the syntheses of organic carbamates. **Current Organic Chemistry**, v. 16, n. 13, p. 1609-1635, 2012.

CHEREMISINOFF, P; ELLERBUSCH, F. **Carbon adsorption handbook**. Michigan: Ann Arbon Science Publishers, 1978.

CHIANG, A. S. T.; LEE, C. K; WU, F. Y. Theory of adsorbed solutions: Analysis of One-Dimensional Systems. **AIChE Journal**, v. 42, n. 8, p. 2155-2161, 1996.

CHIARELLO, M.; GRAEFF, R. N.; MINETTO, L.; CEMIN, G.;

SCHNEIDER, V. E.; MOURA, S. Determinação de agrotóxicos na água e sedimentos por HPLC-HRMS e sua relação com o uso e ocupação do solo. **Química Nova**, v. 40, n. 2, p. 158-165, 2017.

CHINESE NATIONAL. **Standard examination methods for drinking water** - Pesticides parameters. GB/T 5750.9, 2006.

CHIRON, S.; BARCELÓ, D. Determination of pesticides in drinking water by online solid-phase disk extraction followed by various liquid chromatographic systems. **Journal of Chromatography A**, v. 645, p. 125-134, 1993.

CLARK, R. M.; LYKINS, Jr., BENJAMIN, W., 1991. Granular activated carbon: design, operation and cost. **Lewis Publishers, Inc.**, 9, 342. Chelsea, MI.

CHOY, K. K. H; McKAY, G; PORTER, J. F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 27, p. 57-71, 1999.

CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; SANTOS, A.; DEL GRANDE, M. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (Estado de São Paulo, Brasil). **Química Nova**, v. 29, n. 1. p. 61-65, 2006.

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

COX, C. Carbaryl. **Journal of Pesticide Reform**, v. 13, n. 1, p. 11-16, 1993.

CRITTENDEN, J. C; BERRIGAN, J. K; HAND, D. W. J. Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity. **Journal Water Pollution Control Federation**, p. 312-319, 1986.

CRITTENDEN, J. C; BERRIGAN, J. K; HAND, D. W. J; LYKINS, B. Design of rapid fixed-bed adsorption tests for nonconstant diffusivities.

**Journal of Environmental Engineering**, v. 113, n. 2, p. 243-259, March/April, 1987.

ÇEÇEN, F., AKTAŞ, Ö., 2012. Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 406. Istanbul.

DESCHAMPS, F. C; NOLDIN, J. A. Método multiresíduo para a determinação de pesticidas em água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO ARROZ IRRIGADO, 2.; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 24., 2001, Porto Alegre, RS. **Anais...** Porto Alegre, RS: Instituto Rio-grandense do Arroz, p. 786-788, 2001.

DEUEL, J. L. E. **Residue levels of propanil, molinate, carbofuran, carbaryl and their respective metabolites in rice paddy water.** Texas: Texas A & M University, 1975.

DI BERNARDO, L. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (Brasil). **Tratamento de águas para abastecimento por filtração direta.** Rio de Janeiro: ABES, 2003. 498 p.

DI BERNARDO, L; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** 2ª ed. São Paulo: Editora RIMA, v. 2, 2005.

DHOUIB, I.B.; ANNABI, A.; JALLOULI, M.; MARZOUKI, S.; GHARBI, S, N.; ELFAZAA, S.; LASRAM, M.M. Carbamates pesticides induced immunotoxicity and carcinogenicity in human: A review, **Journal of applied biomedicine**, v. 14, p.85–90, 2016.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v.124, p.89–101, 2006.

DROGUETT, S. **Elementos de catalisis heterogenea.** Secretaria General de la Organizacion de los Estados Americanos, 1983.

DU, T; CHENG, J; WU, M; WANG, X; HZHOUA, H; CHENG, M. Pipette tip-based molecularly imprinted monolith for selective micro-solid-phase extraction of methomyl in environmental water. **Analytical Methods**, v. 6, p. 6375-6380, 2014.

DUONG, D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

EDZWALD, J. K.; TOBIASON, J. E. **Chemical principles, source water composition, and watershed protection**. in: J.K. Edzwald, J.K. (Editor), *Water quality & treatment, A handbook on drinking water*, American Water Works Association, 2011.

EFSA. European Food Safety Authority. Conclusion on pesticide peer review regarding the risk assessment of the active substance methomyl. **EFSA Scientific Report**, n. 222, p. 1-99, 2008.

EL-DIB, M. A; RAMADAN, F. M; ISMAIL, M. Adsorption of Sevin and Baygon on granular activated carbon. **Water Research**, v. 9, n. 9, p. 795-798, 1975.

EL-DIB M. A. **Studies on water pollution with organic pesticides**. (Ph.D. Thesis) - Faculty of Science Cairo University, 1968.

EL-HENDAWY, A. A; SAMRA, S. E; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, n. 3, p. 209-221, 2001.

EL-GEUNDI, M. S.; Nassar, M. M.; FARRAG, T. E.; AHMED, M. H. Methomyl adsorption onto Cotton Stalks Activated Carbon (CSAC): equilibrium and process design. **Procedia Environmental Sciences**, v. 17, p. 630-639, 2013.

EMELKO, M. B.; HUCK, P. M.; COFFEY, B. M.; SMITH, E. F. Effects of media, backwash, and temperature on full-scale biological filtration. **Journal of the American Water Works Association**, v. 98, p. 61-73, 2006.

EPA. Environmental Protection Agency. **Prevention, Pesticides and Toxic Substances. Residue chemistry test guidelines**. Washington-USA, 1996.

\_\_\_\_\_. Office of Pesticides Programs. *The incorporation of water treatment effects on pesticide removal and transformations in Food Quality Protection Act (FQPA) drinking water assessments*.

Washington, D.C. 20460 p. 2001. Disponível em: [http://www.epa.gov/pesticides/trac/science/water\\_treatment.pdf](http://www.epa.gov/pesticides/trac/science/water_treatment.pdf). Acesso em: 2 fev. 2015.

FAUR, C.; H.M. PIGNON, P.L.; CLOIREC. Multicomponent adsorption of pesticides onto activated carbon fibers. **Adsorption**, v. 11, p.479–490, 2011.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; ABAKERLI, R. B.; GOMES, M. A. F. Monitoramento de agrotóxicos e qualidade das águas em área de agricultura irrigada. (Nota Técnica). **Revista Brasileira de Agrociência**, v.11, n. 2, p. 245-250, 2005.

FRANK, J.; RUHL, A. S.; JEKEL, M. Impacts of backwashing on granular activated carbon filters for advanced wastewater treatment. **Water Research**, v. 87, p. 166-174, 2015.

FRANTLOVIĆ, M; JOKIĆ, I; DJURIĆ, Z; RADULOVIC, K. Analysis of the competitive adsorption and mass transfer influence on equilibrium mass fluctuations in affinity-based biosensors. **Sensors and Actuators B**, v. 189, p. 71-79, 2013.

GALLI, A; DE SOUZA, D; GARBELLINI, G. S; COUTINHO, C. F. B; MAZO, L. H; AVACA, L. A; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.

GIBERT, O.; LEFÈVRE, B.; FERNÁNDEZ, M.; BERNAT, X.; PARAIRA, M. Characterizing biofilm development on granular activated carbon used for drinking water production. **Water research**, v. 47, p. 1101–1110, 2013.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego Espreado, Ribeirão Preto- SP. **Pesticidas: Riscos Ecotoxicológicos e Meio Ambiente**, v. 11, p. 65-76, 2001.

GONTIJO, L.C. **Preparação e Caracterização de Carvão Ativado de Endocarpo de Coco-da-Baía**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Urbana e Ambiental. Universidade Federal do Espírito Santo; 1996. 55 p.

GRAESE, L; SNOEYI, K, V. L; LEE, R. G. Granular activated carbon filter-adsorber systems. **Journal (American Water Works Association)**, v. 79, n. 12, p. 64-73, 1987.

GRAMATICA, P; DI GUARDO, A. Screening of pesticides for environmental partitioning tendency. **Chemosphere**, v. 47, n. 9, p. 947-956, 2002.

GREGG, S. J; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2<sup>th</sup> ed. London: Academic Press, p. 41, 1982.

GRGUR, B. N; MIJIN, D. Z. A kinetics study of the Methomyl electrochemical degradation in the chloride containing solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 429- 438, 2014.

GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P, B.; GORGULHO, H.F. **Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino**. Química Nova. v.29, p. 226–1232, 2006.

GUIOCHON, G; FELINGR, A; SHIRAZI, D. G; KATTI, A. M. **Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography**. 2<sup>th</sup> ed. Paris: Academic Press, 2006.

GULLÓN, M; FONT, R. Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 516-520, 2000.

GUNASEKARA, A. S; RUBIN, A. L; GOH, K. S; SPURLOCK, F. C; TJEERDEMA, R. S. Environmental fate and toxicology of carbaryl. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 121, p. 196-95, 2008.

GUN'KO, V. M. Competitive Adsorption. **Theoretical and Experimental Chemistry**, v. 43, p. 133-169, 2007.

GUPTA, R. C. Carbofuran toxicity. **Journal of Toxicology and Environmental Health**, v. 43, n. 4, p. 383-418, 1994.

GUZZELLA, L; FERETTI, D; MONARCA, S. Advanced oxidation and adsorption technologies for organic micropollutant removal from lake

water used as drinking-water supply. **Water Research**, v. 36, n. 17, p. 4307-4318, 2002.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**, Rio de Janeiro, 2006, p. 110.

HEALTH CANADA, 2003. Summary of guidelines for Canadian drinking water. [Http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/water-eau/drink-potab/guide/index-eng.php](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/water-eau/drink-potab/guide/index-eng.php) (accessed 10 December 2016).

HELLER, L; PÁDUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: UFMG, 2006.

HITCHMAN, M. L; RAMANATHAN, S. The determination of a carbamate insecticide in soil sample by differential pulse polarography. **Analytica Chimica Acta**, v. 157, p. 349-354, 1984.

HO, Y. S; WASE, D. A. J; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v. 17, n. 1, p. 71-77, 1996.

HO, Y. S; McKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998.

HUBER, L. **Validation and Qualification in Analytical Laboratories**, Interpharm, Informa Healthcare, 2<sup>th</sup> ed, New York-USA, 2007.

HUNTER, R. J. **Introduction to modern colloid science**. New York: Oxford University Press, 1993. 338p.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2011) **Atlas de Saneamento 2011**. Rio de Janeiro. 252 p.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos: DOQ-CGCRE-008**. Revisão 03. Rio de Janeiro-RJ, 2010.

IPCS. International Programme on Chemical Safety. **Carbaryl**, 2007. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc153.htm>. Acesso em: 10 julho de 2014.

JAN, M. R.; SHAH, J.; KHAN, H. Investigation of new indirect spectrophotometric method for the determination of carbofuran in carbamate pesticides. **Chemosphere**, v. 52, n. 9, p. 1623-1626, 2003.

JANOŠ, P.; COSKUN, S.; PILAROVA, V.; REJNEK, J. Removal of basic (methylene blue) and acid (egacid orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1450-1453, 2009.

JANSSON, C.; PIHLSTRÖM, T.; ÖSTERDAHLA, B.-G.; MARKIDES, K. E. A new multi-residue method for analysis of pesticide residues in fruit and vegetables using liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1021, n. 1, p. 93-104, 2004.

JARDIM, A. N. O.; MELLO, D. C.; GOES, F. C. S.; JUNIOR, E. F. F.; CALDAS, E. D. Pesticide residues in cashew apple, guava, kaki and peach: GC- $\mu$ ECD, GC-FPD and LC-MS/MS multiresidue method validation, analysis and cumulative acute risk assessment. **Food Chemistry**, v. 164, p. 195-204, 2014.

JIS. JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. **Test methods for activated carbon**. 1474. Tokyo: Japanese Standards Association, 1991.

KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMSIVAYAM, C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. **Bioresource technology**, v. 76, n. 1, p. 63-65, 2001.

KARABELAS, A.; PLAKAS, K. Membrane Treatment of Potable Water for Pesticides Removal. In: **Soloneski 362 S, Larramendy ML (ed.). Herbicides, Theory and Applications**. Croatia: Published by Intech, 2011.

KATSUMATA, H.; MATSUBA, K.; KANECO, SUZUKI, S. T.; OHTA, K.; YOBICO, Y. Degradation of carbofurano in aqueous solution by Fe(III) aquacomplexes as effective photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 170, n. 3, p. 239-245, 2005.

KENNEDY, A. M; REINERT, A. M; KNAPPE, D. R. U; FERRER, I; SUMMERS. R. S. Full and pilot-scale GAC adsorption of organic micropollutants. **Water Research**, v. 68, n. 1, p. 238-248, 2015.

KILDUFF, J. E; KARANFIL, T. Trichloroethylene adsorption by activated carbon preloaded with humic substances: effects of solution chemistry. **Water Research**, v. 36, n. 7, p. 1685-1698, 2002.

KNAPPE, D. R. U; TAKAGI, R. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 1. Effect of natural organic matter preloading on removal rates and model simplification. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 15, p. 3426-3431, 2002.

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

KOC, F.; YIGIT, Y.; DAS, Y. K.; GUREL, Y.; YARALI, C. Determination of Aldicarb, Propoxur, Carbofuran, Carbaryl and Methiocarb Residues in Honey by HPLC with Post-column Derivatization and Fluorescence Detection after Elution from a Florisil Column. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 16, n. 3, p. 39-45, 2008.

KOK, A.; HIEMSTRA, M.; VREEKER, C. P. Optimization of the postcolumn hydrolysis reaction on solid phases for the routine high-performance liquid chromatographic determination of N-methylcarbamate pesticides in food products. **Journal of Chromatography**, v. 507, p. 459-472, 1990.

KOK, A.; M. HIEMSTRA.; BRINKMAN, U. A. Th. Low rig/l-level determination of twenty Nmethylcarbamate pesticides and twelve of their polar metabolites in surface water via off-line solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with post-column reaction and fluorescence detection. **Journal of Chromatography**, v. 623, p. 265-276, 1992.

KUMAR, K. V; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of

methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. (1-3), p. 237-244, 2006.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: Editora RiMa, 2004.

LANÇAS, F. M. Como economizar (ou eliminar o uso de) acetonitrila em tempos de “crise”? **Scientia Chromatographica**, v. 1, n. 1, p. 51-60, 2004.

LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handling Band**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LARINI, L. **Toxicologia dos praguicidas**. São Paulo, 1999. 182 p.

LÁSZLÓ, K; PODLOSCIELNY, P; DABROWSKI, A. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 16, p. 5752-5762, 2005.

LEENHEERS, L. H; ENGEL, R; SPRUIT, W. E. T; MEULING, W. J. A; JONGEN, M. J. M. Determination of methyl Shydroxy-2-benzimidazole carbamate in urine by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. **Journal of Chromatography**, v. 213, p. 89-94, 1993.

LETTERMAN, R. D. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5<sup>th</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

LIN, C-M. Methomyl poisoning presenting with decorticate posture and cortical blindness. **Neurology International**, v. 6, n. 1, p. 5307, 2014.

LODEIRO, P; HERRERO, R; SASTRE DE VICENTE M. E. Batch desorption studies and multiple sorption–regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd (II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p.1649-1655, 2006.

LOO, S-L; FANE, A. G; KRANTZ, W. B; LIM, T-T. Emergency water supply: A review of potential technologies and selection criteria. **Water Research**, v. 46, p. 3125 -3151, 2012.

LUZ, A. D; LUZ, C; SOUZA, A. A. U; SOUZA, S. M. A. G. U. Estudo da competição por sítio ativo na adsorção multicomponente dos compostos BTX em coluna de leito fixo utilizando carvão ativado como adsorvente. **XX Congresso Brasileiro de Química**, Florianópolis, SC, 2014.

MALATO, S; BLANCO J; VIDAL, A; ALARCÓN, D; MALDONADO, M. I; CÁCERES, J; GERNJAK, W. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. **Sol Energy**, v. 75, n. 4, p. 329-336, 2003.

MANGAT, S. S; ELEFSINIOTIS, P. Biodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in sequencing batch reactors. **Water Research**, v. 33, n. 3, p. 861-867, 1999.

MARSH, H. Activated Carbon Compendium. Elsevier, 2001, p. 5.

MARCHESAN, E.; ZANELLA, R.; AVILA, L. A.; CAMARGO, E. R.; MACHADO, S. L. O; MACEDO, V. R. M. rice herbicide monitoring in two Brazilian rivers during the rice growing season. **Sci. Agric.** (Piracicaba, Braz), v. 64, n. 2, p. 131-137, 2007.

MARQUES, M. N. **Avaliação do impacto de agrotóxicos em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo: Uma contribuição à análise crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade.** Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005, p. 198.

MASON, Y. Z; CHOSHEN, E; RAV-ACHA, C. Carbamate insecticides: removal from water by chlorination and ozonation. **Water Research**, v. 24, n. 1, p. 11-21, 1990.

MARRS, T. C; BALLANTYNE, B. **Pesticide toxicology and international regulation.** 1<sup>st</sup> ed. Chichester: Wiley, 2004.

MARTIN, H. Low peclet number particle-to-fluid heat and mass transfer in packed bed. **Chemical Engineering Science**, v. 33, n. 7, p. 913-919, 1978.

MATSUI, Y; YOSHIDA, T; NAKAO, S; DETLEF, R. U; KNAPPE, D. R. U; MATSUSHITA, T. Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine and conventionally sized powdered activated carbons. **Water Research**, v. 46, n. 15, p. 4741- 4749, 2012.

McCABE, W. L; SMITH, J. C; HARRIOT, P. **Units operations of chemical engineering**. 7<sup>th</sup> ed. Boston: McGraw- Hill Chemical engineering series, 2005.

McGARVEY, B. D. Derivatization reactions applicable to pesticide determination by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography B**, v. 659, p. 243-257, 1994.

MIERZWA, J. C; SILVA, M. C. C; RODRIGUES, L. D. B; HESPANHOL, I. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 78-87, jan/mar, 2008.

MIN, L; HASHI, Y; YUANYUAN, S; JINMING, L. Determination of carbamate and organophosphorus pesticides in fruits and vegetables using liquid chromatography-mass spectrometry with dispersive solid phase extraction. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 34. n. 7, p. 941-945, 2006.

MOLINA-SABIO, M.; ALMANSA, C.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption. **Carbon**, v. 41, p. 2113-2119, 2003.

MOREIRA, F. M. S; SIQUEIRA, J. O. 2<sup>a</sup> ed. **Microbiologia e bioquímica do solo**. UFLA, p. 729, 2006.

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

MORSE, G; JONES, R; THIBAULT, J; TEZEL, F. H. Neural network modelling of adsorption isotherms. **Adsorption**, v. 17, n. 2, p. 303-309, 2011.

MUHAMAD, H.; DOAN, H.; LOHI, A. Batch and continuous fixed-bed column biosorption of  $Cd^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ . **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 369-377, 2010.

MWH. **Water treatment: principles and design**. 3<sup>th</sup> ed. Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

NETO, A. J. S. Uma visão técnica para a compreensão e resolução de problemas em sistemas de cromatografia líquida. **Scientia Chromatographica**, v. 1, n. 2, p.83-96, 2009.

NEVSKAIA, D. M; SANTIANES, A; MUNOZ, V; RUIZ, G. A. Interaction aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. **Carbon**, v. 37, n. 7, p. 1065-1074, 1999.

NI, Y; QIU, P; KOKOT, S. Simultaneous voltammetric determination of four carbamate pesticides with the use of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 537, p. 321-330, 2005.

NICOSIA, S; CARR, N; GONZÁLES, D. A; ORR, M. K. **Off-field movement and dissipation of soil-incorporated carbofurano from three commercial rice fields**. Environmental Hazards Program Assessment, 1990.

NOGUEIRA, J. M. F.; SANDRA, T.; SANDRA, P. Considerations on ultra trace analysis of carbamates in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 996, p. 133-140, 2003.

NOGUEIRA, L.A.H.; LORA, E.E.S. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro (RJ): Intercincia, 2003. 123 p.

NRMMC. Natural Resource Management Ministerial Council. **National Water Quality Management Strategy**. 6<sup>th</sup> ed. Australian Drinking Water, Guidelines, 2011.

NUNES, G. S; JEANTRY, G; MARTY, J. L. Enzyme immobilization procedures on screen-printed electrodes used for the detection of anticholinesterase pesticides comparative study. **Analytica Chimica Acta**, v. 523, n. 1, p. 107-115, 2004.

NUNES, G. S; SANTOS, T. C. R. Extração por fluido supercrítico de alguns inseticidas carbamatos em amostras de batata, com determinação por hplc/fluorescência e confirmação por hplc/espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 214-220, 2002.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981.

ÖNAL, Y.; AKMIL-BAŞAR, C.; SARICI-OZDEMIR, C.; ERDOĞAN, S. Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, p. 138-143, 2007.

OMS. Organización Mundial de la Salud. **Manual de desinfección**. Guías para la selección y aplicación de tecnologías de desinfección del agua para consumo humano en pueblos pequeños y comunidades rurales en America Latina y el Caribe. Washington-DC: OMS, 1995.

OPAS. Organização Pan-Americana da Saúde. **Manual de vigilância da saúde de população expostas a agrotóxicos**. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância Sanitária. Brasília: Organização Pan-Americana da Saúde/OMS, 1996. Disponível em: <<http://bvsm.s.saude.gov.br/bvs/publicacoes/livro2.pdf>>. Acesso em: 05 de outubro de 2014.

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

OUERTANI, R.; ATRACHE, L. L.; HAMIDA, N. B. Chemometrically assisted optimization and validation of reversed phase liquid chromatography method for the analysis of carbamates pesticides. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 154, p. 38-44, 2016.

PÁDUA, V. L. (Coord.). **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas**

**de tratamento de água para consumo humano.** Rio de Janeiro: ABES Projeto PROSAB, p. 418, 2006.

PARIS, D; LEWIS, D; BARNETT, J; BAUGHAM, G. Microbial degradation and accumulation of pesticides in aquatic systems. Corvallis: **Office of Research and Development**, p. 1-45, 1975.

PARK, K. J. B; PARK, K. J; CORNEJO, F. E. P; FABBRO, I. M. D. Considerações termodinâmicas das isotermas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 10, n. 1, p. 83-94, 2008.

PARREIRA, F. V.; PANIAGO, E. B.; DE CARVALHO, C. R.; AFONSO, R. J. C. Avaliação da presença de pesticidas n-metilcarbamatos e seus produtos de degradação nas águas da região de Pará de Minas (MG) Brasil. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 11, p. 77-92, 2001.

PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. **Introduction to potable water treatment processes.** School of Water Sciences Cranfield University. Blackwell Publishing Ltd, 2006, 190 p.

PEREIRA, O. R; JOAQUIM, J; PROENÇA, P. (2006) - Intoxicações fatais no Arquipélago da Madeira associadas ao pesticida metomil. In: III CONGRESSO DAS CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS LABORATORIAIS E INTERVENÇÃO COMUNITÁRIA, 2006, Lisboa. **Anais...** Lisboa. Disponível em: < <http://hdl.handle.net/10198/3515>>. Acesso em: 18 de novembro de 2014.

PETRIE, A. J; MELVIN, M. A. L; PLANE, N. H; LITTLEJOHN, J. W. The effectiveness of water treatment processes for removal of herbicides. **The Science of the Total Environment**, v. 135, n. 1-3, p. 161-169, 1993.

PETROPOULOU, S. S. E; GIKAS, E; TSARBOPOULOS, A; SISKOS, P. A. Gas chromatographic-tandem mass spectrometric method for the quantitation of carbofuran, carbaryl and their main metabolites in applicators's urine. **Journal of Chromatography A**, v. 1108, n. 1, p. 99-110, 2006.

PHAM, T. T; NGUYEN, V. A; VAN DER BRUGGEN, B. Pilot-scale evaluation of GAC adsorption using low-cost, high-performance

materials for removal of pesticides and organic matter in drinking water production. **Journal of Environmental Engineering**, v. 139, n. 7, p. 958-965, 2013.

PIRBAZARI, M; BADRIYHA, B; MILTNER, R. J. GAC adsorber design for removal of chlorinated pesticides. **Journal of Environmental Engineering**, v. 117, n. 1, p. 80-100, 1991.

QIU, H; LV, L; PAN, B-C; ZHANG, Q-J; ZHANG, W-M; ZHANG, Q. X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

REGALBUTO, J. R; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illionis: Chicago, 2004.

REMYA, N; LIN, J-G. Microwave-granular activated carbon (MW-GAC) system for carbofuran degradation: Analysis of characteristics and recyclability of the spent GAC. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-11, 2013.

REN, L; ZHANG, J; LI, Y; ZHANG, C. Preparation and evaluation of cattail fiber-based activated carbon for 2,4 dichlorophenol, and trichlorophenol removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 553-561, 2011.

RISSATO, S. R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G. P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 739-743, 2004.

RORIS, D. F; COVRE, M. A; COELHO, E. R. C. Estudo de adsorção do herbicida 2,4 d em carvões ativados destinados ao tratamento de água. In: 48º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2008, Rio de Janeiro, RS. **Anais...** Rio de Janeiro, RS. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2008/trabalhos/5/5-123-1897.htm>. Acesso em: 10 de janeiro de 2015.

RUHL, A. S.; ZIETZSCHMANN, F.; HILBRANDT, I.; MEINEL, F.; ALTMANN, J.; SPERLICH, A.; JEKEL, M. Targeted testing of activated carbons for advanced wastewater treatment. **Chem. Eng. J.** v. 257, n.1, p. 184–190, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SALMAN, J. M; HAMEED, B. H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. **Desalination**, v. 256, n. 1-3, p. 129-135, 2010.

SANCHES, S. M; SILVA, C. H. T. P; CAMPOS, S. X; VIEIRA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, n. 0, p. 53-58, 2003.

SARCINELLI, P. N.; SILVA, J. J. O.; ROSA, A. C. S.; MENEZES, M. A. C.; MOREIRA, J. C.; ALVES, S. R.; MEYER, A.; RANGEL, C. F.; CHRISMAN, J. R.; ALVES, M. F. M.; MOURA, C. M.; FARIA, M. V. C. Estudo dos agrotóxicos mais utilizados no país: avaliação da contaminação das águas de consumo humano nas grandes bacias hidrográficas e estratégias analíticas para o monitoramento. Relatório Final. Rio de Janeiro: **Fiocruz**, 2005, p. 49.

SEIBER, J. N; CATAHAN, M. P; BARRIL, C. R. Loss of carbofuran from rice paddy water: chemical and physical factors. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 13, n. 2, p. 131-148, 1978.

SERVAIS, P; BILLEN, G; BOUILLOT, P. Biological colonization of granular activated carbon filters in drinking-water treatment. **Journal of Environmental Engineering**, v. 120, n. 4, p. 888-899, 1994.

SHARMA, Y.C.; UPADHYAY, U.N.; UPADHYAY, S.N. Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir, **Energy & Fuels**, v.23, p. 2983–2988, 2009.

SHAHBEIG, H.; BAGHERI, N.; GHORBANIAN, S. A.: HALLAJISANI, A.; POORKARIMI, S. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. **World journal of modelling and simulation**, v. 9, n. 4, p. 243-254, 2013.

SHEINDORF, Ch; REBHUN, M; SHEINTUCH, M. Freundlich-type multicomponent isotherm. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 79, n. 1, p. 136-142, 1981.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

SILVA, C. H. P. M; LINS, A. P; CRUZ, C. S. O; GREENBERG, W; THOMAS, S. Caracterização dos biofilmes formados em filtros de carvão ativado de sistemas de purificação de água em laboratórios clínicos. **Revista Brasileira de Análises Clínicas**, v. 38, n. 4, p. 243-253, 2006.

SILVA, D. R. O; AVILA, L. A; AGOSTINETTO, D; MAGRO, T. D; OLIVEIRA, E; ZANELLA, R; NOLDIN, J. A. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**, v. 39. n. 9, p. 2383-2389, 2009.

SINGH, N; WAHID, P. A; MURTY, M. V. R; SETHUNATHAN, N. Sorption-desorption of methyl parathion, fenitrothion and carbofuran in soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 25, n. 6, p. 713-728, 1990.

SHABIR, G. A. Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization. **Journal of Chromatography A**, v. 987, p. 57-66, 2003.

SKLÁDAL, P; NUNES, G. S; YAMANAKA, H; RIBEIRO, M. L. Detection of carbamate pesticides in vegetable samples using cholinesterase-based biosensors. **Eletroanalysis**, v. 9, n. 14, p. 1083-1087, 1997.

SKOUTERIS, G.; SAROJ, D.; MELIDIS, P.; HAI, F. I.; OUKI, S. The effect of activated carbon addition on membrane bioreactor

processes for wastewater treatment and reclamation – A critical review. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 399-410, 2015.

SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. **Active Carbon: manufacture, properties and applications**. Amsterdam: Elsevier; 1967.

SNOEYINK, V.; SUMMERS, R.S. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. New York: McGraw Hill. 1996.

SOARES, A. F. S. **Uso de agrotóxicos, contaminação de mananciais e análise da legislação pertinente: um estudo na região de Manhuaçu-MG**. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

SPONGBERG, A; MARTIN-HAYDEN, J. M. Pesticide stratification in an engineered wetland delta. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 11, p. 3161-3165, 1997.

STACKELBERG, P. E.; GIBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOTT, R. L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci Total Environ*, v. 15, n. 377, p. 255-72, 2007.

STRATHMANN, T. J; STONE, A. T. Reduction of the carbamate pesticides oxamyl and methomyl by dissolved Fe(II) and Cu(I). **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 12, p. 2461-2469, 2001.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Chemical Engineering Monographs. Tokyo: Elsevier; Kodansha, 1990.

TAHA, S. M; AMER, M. E; ELMARSAFY, A. E; ELKADY, M. Y. Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 2013-2025, 2014.

TANKIEWICZ, M.; FENIK, J.; Biziuk, M. Solventless and solvent-minimized sample preparation techniques for determining currently used

pesticides in water samples: a review. **Talanta**, v. 86, p. 8-22, 2011.

TIEN, C-H; LIN, M-C; CHIU, W-H; CHEN, C. S. Biodegradation of carbamate pesticides by natural river biofilms in different seasons and their effects on biofilm community structure. **Environmental Pollution**, v. 179, p. 95-104, 2013.

TOMLIN, C. D. S. **The Pesticide Manual**, 15<sup>th</sup> ed. Farham: BCPC Publications, 2009.

USEPA. United State Environmental Protection Agency. **Carbaryl ired facts**. U.S Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs, 2004.

\_\_\_\_\_. United State Environmental Protection Agency. **Method 531.2**: Measurement of n-methylcarbamoxyoximes and n-methylcarbamates in water by direct aqueous injection HPLC with postcolumn derivatization. Cincinnati: U.S Environmental Protection Agency, 2001.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E.; FARIA, M. V. C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro. v. 22, n. 11, p. 2391-2399, 2006.

VERMEULEN, T. Separation by Adsorption Methods. **Advances in Chemical Engineering**, v. 2, p. 147-203, 1958.

VOLESKY, B. Detoxification of Metal - Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3, p. 203-216, 2001.

\_\_\_\_\_. **Sorption and biosorption**. Inc. Montreal - St.Lambert, Quebec: BV Sorbex, 2003.

VOLTAN, P. E. N.; DANTAS, D. B. A.; PASCHOALATO, C.F.R.; LUIZ DI BERNARDO, D.L. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 1-10, 2015.

WEBER, W. J. J. **Physicochemical processes for water quality control**. New York: John Wiley and Sons, p. 640, 1972.

WHO. World Health Organization. **Carbamate pesticides: a general introduction**. Environmental Health Criteria. Geneva : World Health Organization, 1986.

\_\_\_\_\_. World Health Organization. **The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification**. 2008. Disponível em: < [http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides\\_hazard\\_2009.pdf](http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_2009.pdf)>. Acesso em: 05 de agosto de 2016.

\_\_\_\_\_. World Health Organization. **Expert committee on specifications for pharmaceutical preparations**. Thirty-second report. Geneva: WHO Technical Report Series, n. 823, 2009.

\_\_\_\_\_. World Health Organization. 4<sup>th</sup> ed. **Guidelines for drinking-water quality**. Geneva : World Health Organization, 2011.

WILSONT, P. C; FOOS, J. F. Survey of carbamate and organophosphorous pesticide export from a south Florida (U.S.A.) agricultural watershed: implications of sampling frequency on ecological risk estimation. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 25, n. 11, p. 2847-2852, 2006.

WON, S. W; YUN, Y. Biosorptive removal of reactive yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 2, p. 502-507, 2008.

WU, F-C; TSENG, R-L.; JUANG, R-S. Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 283, p. 49-56, 2005.

YANG, X; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25-34, 2005.

YU, Z. Analysis of Selected Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds and their Removal by Granular Activated Carbon in

Drinking Water Treatment, in: Civil Engineering, University of Waterloo, Ontario, 1–349, 2007.

ZACHMAN, B. A.; SUMMERS, R.S. Modeling TOC breakthrough in granular activated carbon adsorbers. **Journal of Environmental Engineering**, v.136, p. 204-210, 2010

ZHANG, J.; LIN, T.; CHEN, W. Micro-flocculation/sedimentation and ozonation for controlling ultrafiltration membrane fouling in recycling of activated carbon filter backwash water. *Chemical Engineering Journal*, v. 325, p. 160–168, 2017.

ZHOU, L.; WU, J.; LI, M.; WU, Q.; ZHOU, Y. Prediction of multicomponent adsorption equilibrium of gas mixtures including supercritical components. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 11, p. 2833-2844, 2005.

ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma do café (Benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. Curitiba, 2014. (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

## ANEXO

Figura 67 – Laudo de análise correspondente a àreal superficial, volume e tamanho de poros do CAG realizado por: Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.

### SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	7.549E+02	m <sup>2</sup> /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.124E+02	m <sup>2</sup> /g
DH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.228E+02	m <sup>2</sup> /g

### PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Diameter less than 4768.9 Å at P/Po = 0.99596.....	3.924E-01	cc/g
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	7.838E-02	cc/g
BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter.....	7.838E-02	cc/g
DH Method Cumulative Desorption Pore Volume.....	8.082E-02	cc/g

### PORE SIZE DATA

Average Pore Diameter.....	2.079E+01	Å
BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	1.811E+01	Å
DH Method Desorption Pore Diameter (Mode).....	1.811E+01	Å