

I-345 – AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ E GRANULAR POR MEIO DE ANÁLISES DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Lorena Frasson Loureiro⁽¹⁾

Tecnóloga em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Edumar Ramos Cabral Coelho

Engenheira Civil pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Endereço⁽¹⁾: Av. Fernando Ferrari, 514 – Campus Universitário Goiabeiras – Vitória/ES - CEP. 29075-910 - Brasil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA)/Centro Tecnológico (CT) – UFES. Tel/fax.: +55 (27) 3335-2677 - e_mail: lorenafrasson@yahoo.com.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar as características físico-químicas do carvão ativado gerado a partir da casca de coco e do pinus e associá-las à capacidade de adsorção do herbicida 2,4-D por meio de ensaios de isotermas de adsorção com água destilada e deionizada.

O motivo pelo qual inicialmente se utilizou água destilada e deionizada foi avaliar a eficiência do carvão ativado em adsorver o herbicida sem que houvesse qualquer outro interferente que pudesse competir com o 2,4-D. O pH da solução foi ajustado para valores/condições reais de operação de uma ETA da Região Metropolitana da Grande Vitória, a partir do diagrama de coagulação elaboração em trabalhos anteriores.

A pesquisa utilizou carvões ativados vegetais fornecidos por dois fabricantes brasileiros. Uma das empresas forneceu o CAG e o CAP derivados da casca de coco. O CAG foi utilizado na sua granulometria original (08x30 mesh), onde foi denominado de CA-1, e na granulometria menor que 325 mesh, denominado de CA-2. Já o CAP, fornecido por esta mesma empresa, foi denominado de CA-3. O outro fabricante forneceu o CAP derivado do pinus e este carvão foi denominado de CA-4.

O CA-4 apresentou maiores valores das concentrações de equilíbrio da fase adsorvente, mas de um modo geral, todos os carvões foram eficientes na remoção do 2,4-D em água destilada, pois conseguiram remover mais de 90% do herbicida.

PALAVRAS-CHAVE: 2,4-D, carvão ativado, isotermas de adsorção.

INTRODUÇÃO

De acordo com Menten *et al.* (2010), em documento publicado pelo Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), em 2009, foram comercializadas 725 mil toneladas de produtos formulados. As principais classes são os herbicidas com 59% (429.693 toneladas), seguido por inseticidas e acaricidas com 21% (150.189 toneladas), fungicidas com 12% (89.889 toneladas) e outros com 8% (55.806 toneladas).

Segundo FERRAZ (1996) os recursos hídricos agem como integradores dos processos biogeoquímicos de qualquer região. Sendo assim, quando os pesticidas são introduzidos no ambiente, os recursos hídricos, sejam superficiais ou subterrâneos, aparecem como o seu principal destino final. Na maioria das vezes, a concentração dos pesticidas em água é baixa, em parte por serem, geralmente, pouco solúveis e em parte devido ao efeito de diluição. Entretanto, mesmo nestas concentrações, tais produtos representam riscos tanto para algumas espécies de organismos aquáticos, quanto para a saúde humana.

Foster *et al.* (1991) estudaram e afirmaram que os efeitos do tratamento de ciclo completo de água, para remoção de compostos orgânicos sintéticos, devem ser amplamente discutidos mediante a sua significativa ineficácia. Desta forma, comentam que os processos mais indicados para a remoção de pesticidas são: a

adsorção em carvão ativado, a ozonização, os processos oxidativos avançados e os tratamentos por membranas.

Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar a adsorção do herbicida 2,4-D em carvões ativados. Os carvões ativados foram caracterizados quanto a área superficial específica (ASE), a distribuição e volume dos poros, a densidade aparente, o pH, o teor de umidade, o teor de material volátil, o teor de cinzas e quanto aos grupos químicos ligados à superfície a partir da análise espectrofotométrica no infravermelho. Além da caracterização do carvão, foram realizadas análises de isotermas de adsorção, em água destilada e deionizada, para verificar a eficiência do carvão ativado em remover o 2,4-D, como também verificar a afinidade do carvão pelo herbicida.

A partir dos resultados obtidos na caracterização dos carvões ativados estudados juntamente com os resultados obtidos nas análises de isotermas de adsorção, foi possível avaliar qual o melhor carvão para adsorção do herbicida 2,4-D.

MATERIAIS E MÉTODOS

As análises foram realizadas em quatro laboratórios da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), sendo eles: Laboratório de Saneamento (LABSAN), Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção (LEMAC), Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) e Laboratório de espectroscopia. Os dois primeiros estão localizados no Centro Tecnológico e os dois últimos no Centro de Ciências Exatas da UFES.

A pesquisa utilizou carvões ativados vegetais fornecidos por dois fabricantes brasileiros. Uma das empresas forneceu o CAG e o CAP derivados da casca de coco e a outra empresa forneceu o CAP derivado do pinus. O CAG foi utilizado na sua granulometria original (08x30 mesh) e na granulometria menor que 325 mesh. Para atingir esta granulometria, o CAG foi moído em um moinho de bolas de alta energia com bolas de cerâmica e, em seguida, peneirado em peneira com a granulometria requerida, nas dependências do Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção (LEMAC). Dessa forma, foram utilizados quatro tipos de carvão ativado, denominados: CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4. A Figura 1 mostra a origem, a matéria-prima e a denominação de cada carvão ativado utilizado na pesquisa e a Tabela 1 apresenta a granulometria dos carvões ativados de acordo com os boletins técnicos fornecidos pelos fabricantes.

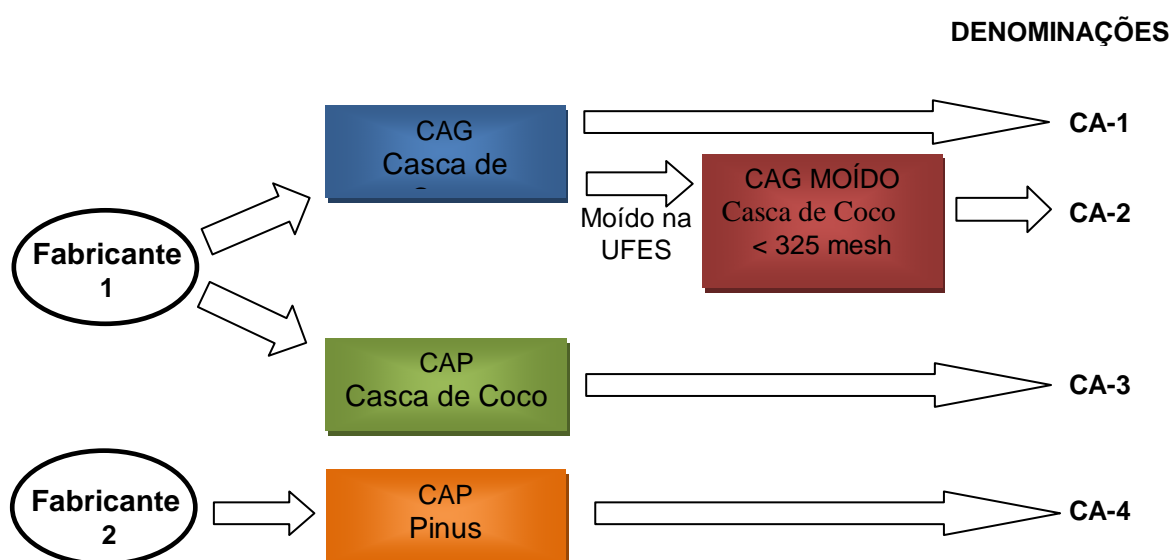


Figura 1 – Origem, matéria-prima e denominação dos carvões ativados

Tabela 1 – Granulometria dos carvões ativados de acordo com os respectivos fabricantes

	CA-1	CA-2	CA-3	CA-4
Granulometria	08x30 mesh	≈ 100% < 325 mesh	Min. 90% < 325 meh	90 a 99% < 325 mesh
Fabricante	Fabricante 1	Fabricante 1 (carvão moído na UFES)	Fabricante 1	Fabricante 2

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CARVÃO ATIVADO

Para a caracterização dos carvões ativados foram determinados: área superficial específica (ASE), distribuição e volume dos poros, densidade aparente, pH, teor de umidade e teor de cinzas. A Tabela 2 mostra os parâmetros físico-químicos analisados, a metodologia utilizada, a quantidade de repetições e os laboratórios responsáveis pelas análises.

Tabela 2 - Apresentação dos parâmetros físico-químicos analisados, da metodologia adotada, da quantidade de repetições e dos responsáveis pelas análises

Parâmetros	Metodologia utilizada	Quantidade de repetições	Laboratórios Responsáveis
ASE e distribuição e volume dos poros	Adsorção de nitrogênio gasoso a 77 K	Triplicata	LMC ⁽¹⁾
Densidade aparente	ASTM D 2854-96 (2000)	Triplicata	LABSAN ⁽²⁾
pH	ASTM D 3838-80 (1999)	Triplicata	LABSAN ⁽²⁾
Teor de umidade	ASTM D 2867 (2004)	Triplicata	LABSAN ⁽²⁾
Teor de cinzas	ASTM D 2866-94 (1999)	Triplicata	LABSAN ⁽²⁾

Nota: (1) LMC – Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos; (2) LABSAN – Laboratório de Saneamento.

ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Antes de realizar os ensaios de adsorção foi necessário elaborar uma curva de calibração para o 2,4-D.

Curva de calibração

As concentrações utilizadas para a elaboração da curva de calibração foram: 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 50,0; 65,0; 85,0; 100,0 e 115,0 mg/L de 2,4-D. Estas concentrações foram obtidas a partir da diluição da solução de concentração igual a 200 mg/L de 2,4-D com pH igual a 6,86. Em seguida, as soluções com diferentes concentrações foram inseridas em cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico e lidas em espectrofotômetro UV/Visível (Ultrospec 1000/ Amersham Pharmacia Biotech) no comprimento de onda de 284 nm. Foi usada água destilada para o branco, já que a quantidade de tampão fosfato utilizado na solução de 200 mg/L foi muito pequena. Os valores de absorbância correspondentes às diferentes concentrações foram anotados e, em seguida, a curva de calibração foi elaborada em programa estatístico.

Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção teve como adsorvato o herbicida 2,4-D e como adsorvente os carvões ativados CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4, nas granulometrias de fabricação.

Os ensaios foram desenvolvidos no LABSAN e seguiram a norma ASTM D 3860-98 (2003) com pequena adaptação. Esta norma determina que a granulometria do carvão ativado deve ser reduzida para valores menores ou iguais a 325 mesh em pelo menos 95% da amostra, para garantir que as mesmas condições de teste sejam utilizadas, porém um dos objetivos específicos da pesquisa foi verificar, nos ensaios de adsorção, a eficiência dos carvões ativados com suas granulometrias de fabricação assim como são utilizados na realidade.

A Tabela 3 mostra as massas dos CAGs (CA-1 e CA-2) e dos CAPs (CA-3 e CA-4) adicionadas aos frascos para ensaio de adsorção.

Tabela 3 - Massas dos CAGs e dos CAPs adicionadas aos frascos para ensaio de adsorção

Carvão Ativado	Massas (g)
CAGs (CA-1 e CA-2)	0,050; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250; 0,300; 0,350
CAPs (CA-3 e CA-4)	0,007; 0,015; 0,030; 0,060; 0,075; 0,090; 0,120

Após receberem as diferentes massas do mesmo carvão ativado, oito frascos âmbar, com capacidade de 250 mL, foram preenchidos com 100 mL da solução de 2,4-D, com concentração igual a 100 mg/L e pH igual a 6,86. Em seguida, os frascos foram lacrados e colocados em um shaker, com capacidade para oito frascos, a 150 rpm, em temperatura constante de $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e abrigados da luz por um período de 7 dias. Um dos frascos não recebeu carvão ativado, pois foi utilizado como controle para verificar se houve degradação do 2,4-D durante o período de agitação. A Figura 2 mostra o shaker utilizado no ensaio.



Figura 2 - Shaker utilizado nos ensaios de adsorção

Depois do período de agitação, as amostras foram filtradas em sistema de vácuo utilizando filtro de membrana com porosidades de $0,45 \mu\text{m}$ e $0,22 \mu\text{m}$. As amostras com concentrações residuais de 2,4-D foram analisadas logo após a filtração no espectrofotômetro UV/Visível (Ultrospec 1000/ Amersham Pharmacia Biotech) utilizando as mesmas condições já descritas para medir a absorbância das soluções da curva de calibração. A partir dos valores obtidos de concentração inicial e concentrações finais (residuais) pode-se obter a massa adsorvida, a porcentagem de remoção do herbicida e elaborar gráficos de isotermas de adsorção do modelo de Freundlich e de Langmuir.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CARVÃO ATIVADO

A Tabela 4 apresenta os resultados da ASE e da distribuição e volume de poros.

Tabela 4 - Área superficial específica e distribuição e volume de micro e mesoporos

ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E DISTRIBUIÇÃO E VOLUME DE POROS					
Carvão ativado	Tipo da isoterma	Área superficial específica (m ² /g)	Coefficiente de correlação (r)	Microporos total (cm ³ /mg)	Mesoporos 20 a 200 Å (cm ³ /mg)
CA-1	Tipo I	785	0.9980	0,38	0,10
CA-2	Tipo I	662	0.9968	0,35	0,03
CA-3	Tipo I	522	0.9964	0,25	0,03
CA-4	Tipo I	601	0.9976	0,29	0,10

De acordo com a Tabela 4, o CA-1 apresentou maior área superficial específica, seguido pelo CA-2, CA-4 e CA-3, respectivamente. Os carvões ativados CA-1, CA-2 e CA-4 podem ser considerados bons adsorventes, já que os carvões ativados típicos possuem áreas superficiais superiores a 600 m²/g e possuem um alto potencial de adsorção (STREAT; PATRICK; CAMPORRO PEREZ, 1995).

A Tabela 4 mostra, ainda, a predominância de microporos em todos os carvões estudados. De acordo com a classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmet and Teller (BET), as isotermas de adsorção-dessorção de N_{2(g)} a 77 K, deste trabalho, apresentaram características de isotermas do tipo I, ou seja, estão relacionadas à adsorção em microporos.

Na Tabela 4 também é possível verificar a diminuição da área superficial específica e do volume de micro e mesoporos do CA-2 quando comparado com o CA-1. A diminuição destes parâmetros pode indicar a destruição da estrutura porosa devido a redução da granulometria do CA-1 no moinho de bolas para obtenção do CA-2, tendo em vista que a maior ativação física ocorre na superfície do grão.

Tabela 5 mostra os valores médios de densidade aparente, pH, teor de umidade e teor de cinzas.

Tabela 5 – Parâmetros físico-químicos analisados no CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4

	CA-1	CA-2	CA-3	CA-4
Densidade aparente	0,59	0,74	0,60	0,52
pH	7,93	9,08	9,15	9,65
Teor de umidade	14,50	3,44	3,75	3,24
Teor de cinzas	5,7	11,34	14,29	9,08

De acordo com a Tabela 5, pode-se verificar que o valor médio da densidade encontrado para o CA-2 foi maior que o valor médio encontrado para o CA-1. Logo, verificou-se que pelo fato da densidade aparente ser um parâmetro físico, a redução da granulometria pode ter influenciado no resultado, aumentando-o.

O valor médio de pH do CA-1 pode ser caracterizado como levemente alcalino, enquanto os valores médios de pH do CA-2, CA-3 e CA-4 caracterizam-se por terem alcalinidade elevada. Neste parâmetro também pode-se observar que a redução da granulometria do CA-1 para obtenção do CA-2 pode ter influenciado no resultado do pH, aumentando-o.

De todos os carvões estudados, o CA-1 foi o que apresentou maior umidade. A redução da granulometria do CA-1 para obtenção do CA-2 pode ter reduzido o teor de umidade superficial do CA-2.

Geralmente as cinzas são indesejáveis em um carvão ativado, pois podem alterar o pH das soluções e contaminá-las com sais (SMÍSEK; CERNÝ, 1970). Neste trabalho foi observado maiores teores de cinzas em pH com alcalinidade elevada característico do CA-2, CA-3 e CA-4. O CA-1, que apresentou pH levemente alcalino, obteve o menor teor de cinzas.

ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Curva de calibração

O Gráfico 1 mostra a curva de calibração do herbicida 2,4-D com ajuste linear e coeficiente de determinação (R^2). O R^2 igual a 0,998 indica que o modelo escolhido - relação linear entre a concentração e o valor de detecção - explica bem a variação dos dados. Como o coeficiente de correlação (r) é igual à raiz quadrada do R^2 , o valor do coeficiente de correlação é igual a 0,999.

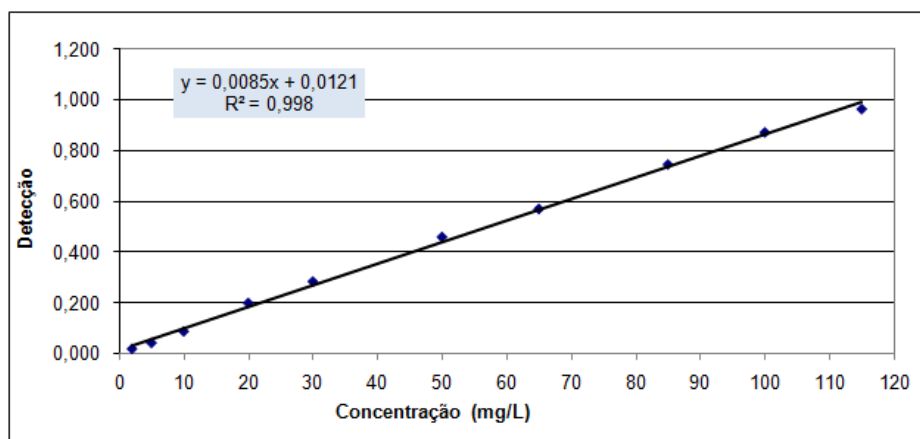


Gráfico 1 – Curva de calibração do herbicida 2,4-D

Isotermas de adsorção

A Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros obtidos mediante a linearização dos modelos de Freundlich e de Langmuir para todos os carvões ativados estudados.

Tabela 6 – Constantes de adsorção e coeficiente de determinação para os modelos de Freundlich e de Langmuir

Carvão	Parâmetros da Linearização do Modelo de Freundlich			Parâmetros da Linearização do Modelo de Langmuir			Modelo
	n	K_{ad}	R^2	Q_M	b_A	R^2	
CA-1	4,52	32,37	0,9376	85,47	0,27	0,9518	350 - Granular
CA-2	4,05	37,70	0,9682	99,01	0,42	0,9913	**
CA-3	2,25	30,24	0,9085	322,58	0,03	0,8127	125 - C - Pó
CA-4	6,09	65,84	0,9383	138,88	0,24	0,9897	PWI-185

Nota: CA-1 – Carvão Ativado Granular (Fabricante 1); CA-2 – Carvão Ativado Granular moído (Fabricante 1 – moído na UFES); CA-3 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 1); CA-4 – Carvão Ativado Pulverizado (Fabricante 2); ** - Produzido em laboratório a partir do CA-1.

Na Tabela 6 é possível perceber, por meio dos valores de R^2 , que os carvões estudados, com exceção do CA-3, se adequaram melhor ao modelo de Langmuir, mas também obtiveram bom ajuste no modelo de Freundlich. O modelo de Langmuir normalmente representa bem as isotermas do Tipo I.

As constantes n e K_{ad} caracterizam o processo de adsorção do modelo de Freundlich. A constante n está relacionada com a força de ligação entre os agentes da adsorção, ou seja, entre o CA e o 2,4-D e a constante K_{ad} relaciona-se com a capacidade do CA em adsorver o 2,4-D (BRASIL; BRANDÃO, 2005).

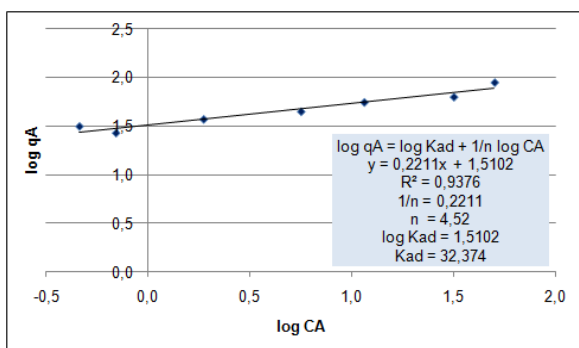
O expoente n dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (MEZZARI, 2002).

Segundo IBAMA (1990, *apud* FALONE; VIEIRA, 2004), quanto maior o valor de K_{ad} , maior a capacidade de adsorção da substância pelo carvão. Valores de K_{ad} entre 0 e 24 classifica a adsorção como pequena, entre 25 e 49 como média, entre 50 a 149 como grande e maior que 150 como elevada.

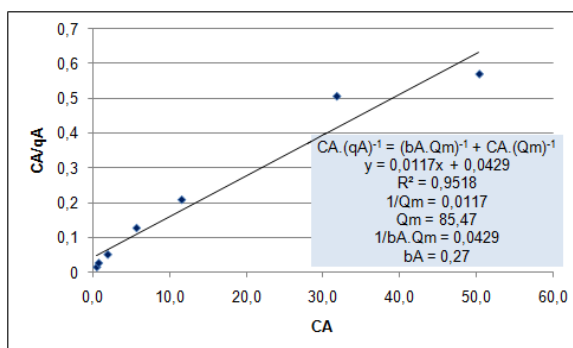
A Tabela 6 mostra que todos os carvões estudados obtiveram valores de n no intervalo de 0 a 10, o que caracterizou o processo de adsorção como favorável. Quanto à constante K_{ad} , os carvões ativados: CA-1, CA-2 e CA-3 apresentaram valores entre 25 e 49, o que caracterizou a adsorção como média e o CA-4 obteve valor de K_{ad} igual a 65,84, o que caracterizou a adsorção como grande. Logo, segundo a Tabela 6, o CA-4 apresentou o maior valor de n e de K_{ad} .

Assim como no modelo de Freundlich, as constantes Q_M e b_A caracterizam o processo de adsorção do modelo de Langmuir. Q_M indica a concentração máxima da fase adsorvente quando a superfície dos sítios ativos são saturados com adsorvato e b_A representa a constante de adsorção de Langmuir.

Os Gráficos 2 a 5 mostram a linearização do modelo de Freundlich e de Langmuir para o CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4.

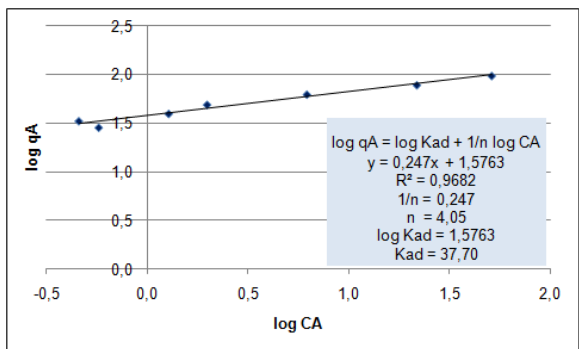


(2a)

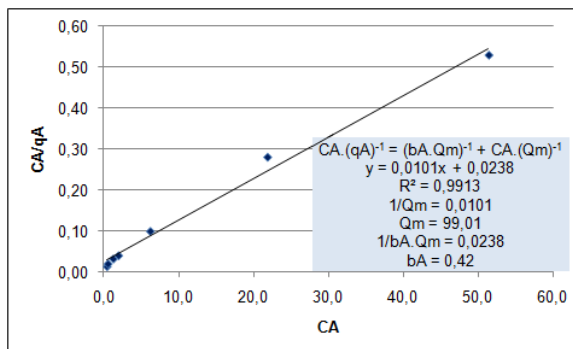


(2b)

Gráfico 2 – Regressão linear dos resultados no ensaio de isotermas de adsorção do 2,4-D pelo CA-1 segundo o modelo de (2a) Freundlich e de (2b) Langmuir



(3a)



(3b)

Gráfico 3 - Regressão linear dos resultados no ensaio de isotermas de adsorção do 2,4-D pelo CA-2 segundo o modelo de (3a) Freundlich e de (3b) Langmuir

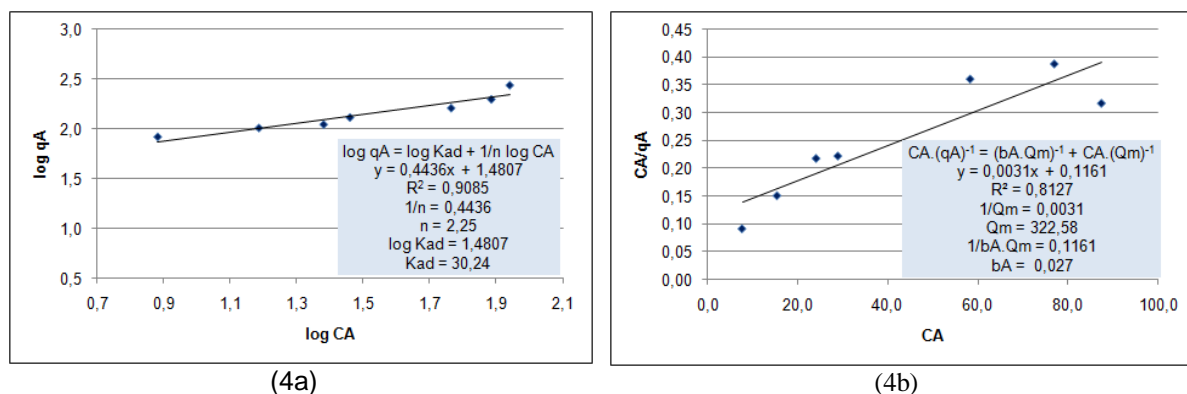


Gráfico 4 - Regressão linear dos resultados no ensaio de isothermas de adsorção do 2,4-D pelo CA-3 segundo o modelo de (4a) Freundlich e de (4b) Langmuir

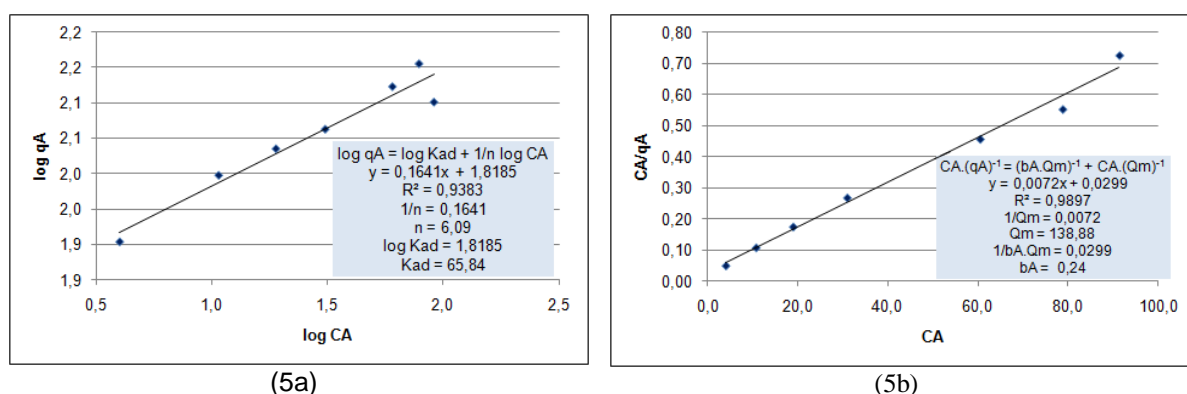


Gráfico 5 - Regressão linear dos resultados no ensaio de isothermas de adsorção do 2,4-D pelo CA-4 segundo o modelo de (5a) Freundlich e de (5b) Langmuir

O CA-1 e o CA-2 necessitaram de uma massa de 300 mg para remover 99,52 e 99,54% da solução de 100 mg/L de 2,4-D, respectivamente, já o CA-3 e o CA-4 necessitaram de 120 mg para remover 92,85 e 96,02%, respectivamente.

O CA-1 e o CA-2, mesmo apresentando maiores áreas superficiais específicas, necessitaram de maiores massas para remoção de mais de 90% do herbicida. Logo, não foi observada correlação entre a $q_{Amáx}$ e a área superficial, assim como também foi relatado por Müller, Raya-Rodriguez e Cybis (2009).

A Tabela 7 mostra os valores das concentrações de equilíbrio (mg de 2,4-D/g carvão ativado) obtidos nos ensaios de adsorção.

Tabela 7 – Valores da concentração de equilíbrio da fase adsorvente (mg/g) das isothermas determinados pela fórmula geral e pelos modelos de Freundlich e de Langmuir

Carvão	Concentração de equilíbrio Fórmula Geral $q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/M$ (mg/g)	Modelo de Freundlich $q_A = K_{ad} \cdot C_A^{1/n}$ (mg/g)	Modelo de Langmuir $q_A = (Q_M \cdot b_A \cdot C_A) / (1 + (b_A \cdot C_A))$ (mg/g)
CA-1	31,37	27,25	9,42
CA-2	33,22	31,10	16,00
CA-3	82,65	74,51	55,13
CA-4	80,20	82,62	67,92

Apesar do CA-1 e do CA-2 terem removido 99,52 e 99,54% do 2,4-D em 300 mg de carvão ativado, a Tabela 7 mostra que as concentrações de equilíbrio do CA-3 e do CA-4 foram maiores em relação às concentrações de equilíbrio do CA-1 e do CA-2, tendo em vista que estes carvões necessitaram de menor massa para remover o herbicida.

CONCLUSÕES

O CA-4 apresentou maiores valores das concentrações de equilíbrio da fase adsorvente (q_A), ou seja, 82,62 e 67,92 para os modelos de Freundlich e de Langmuir, respectivamente.

O motivo pelo qual o CA-3 e CA-4 removeram uma porcentagem menor de herbicida quando comparados com o CA-1 e o CA-2 é devido às análises com o CA-3 e CA-4 estarem em andamento, ou seja, massas maiores do CA-3 e do CA-4 ainda serão testadas para verificar se os mesmos apresentam maior capacidade de adsorção. De modo geral, todos os carvões foram eficientes na remoção do 2,4-D em água destilada, pois conseguiram remover mais de 90% do herbicida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTM - AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. D 3838-1980: Standard Test Method for pH of Activated Carbon. 1999.
2. _____. D 2854-1996: Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon. 2000.
3. _____. D 2866-1994: Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. 1999.
4. _____. D 2867-2004: Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon. 2004.
5. _____. D 3860-1998: Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. 2003.
6. FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. *Química Nova*, vol. 27, n. 6, 2004.
7. FERRAZ, E.S.B. A bacia hidrográfica como unidade de estudo, estrutura e processos (apresentação). In: WORKSHOP DO PROJETO PIRACENA, 2, Piracicaba, 1996. *Anais...* Piracicaba: CENA, 1996. p.7.
8. FOSTER *et. al.* New treatment Processes for pesticides and chlorinated organics control in drinking water. *Journal IWEM*. v.5, p. 466-477, 1991.
9. MENTEN *et. al.* O setor de defensivos agrícolas no Brasil. SINDAG, 2010. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/dados_mercado.php>. Acesso em: 22 mai. 2011.
10. MÜLLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 1, p. 29-38, 2009.
11. SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. Active Carbon: manufacture, properties and applications. New York: Elsevier, 1970.
12. STREAT, M.; PATRICK, J. W.; CAMPORRO PEREZ, M. J. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Research*, v. 29, issue 2, p. 467-472, 1995