

I-261 – REMOÇÃO DO 2,4-D EM ÁGUAS ATRAVÉS DA ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR COM O SISTEMA RSSCT

Edumar Ramos Cabral Coelho⁽¹⁾

Engenheira Civil pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Especialista em Administração dos Serviços de Saúde pela Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP). Mestra e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos.

Andréia do Rozário

Química pela Universidade Federal do Espírito Santo. Mestra em Engenharia Ambiental pela mesma universidade. Professora de Química do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Campus Aracruz.

Endereço⁽¹⁾: Rua Alvim Borges da Silva, 168 - Jardim Camburi - Vitória - ES - CEP:29090-300 - Brasil – Tel: (27) 4009-2065 – e-mail: edumar@ct.ufes.br

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo avaliar, através do sistema de Testes Rápidos de Colunas em Pequena Escala (ou RSSCT – *Rapid Small-Scale Column Tests*), a capacidade adsorptiva do carvão ativado granular na remoção do 2,4-D em amostras de água destilada e deionizada. Os ensaios foram realizados através de leitos fixos em série a uma taxa de aplicação superficial constante. Os agrotóxicos foram detectados e quantificados através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), em metodologia adaptada e adequadamente validada. As capacidades de adsorção obtidas para os ensaios realizados com amostras de água destilada e deionizada fortificadas com 2,4-D, apresentaram valores maiores que as obtidas, na literatura, em função da isoterma de Freundlich, mostrando que o uso de sistemas RSSCT, nas condições estudadas, são suficientes para prever o desempenho do CAG.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Carvão Ativado Granular, Agrotóxicos, RSSCT.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os agrotóxicos vem desempenhando um papel fundamental no aumento da produção e na qualidade dos alimentos, suprimindo assim, a demanda crescente da população mundial (MORAIS, 2009). Como consequência, o uso desses produtos na agricultura tem aumentado consideravelmente (MIHOME et al., 2009). Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, o Brasil se destaca no cenário mundial como o maior consumidor de agrotóxicos, respondendo, na América Latina, por 86% de consumo desses produtos (IBGE, 2010). Em 2009, dentre os ingredientes ativos mais consumidos no Brasil destacaram-se os herbicidas glifosato, 2,4-D e atrazina (IBAMA, 2010), sendo que, no Espírito Santo, os dois primeiros são os mais utilizados em culturas de banana, café e capina química (IBGE, 2010).

Considerando o aumento do consumo desses produtos e que alguns deles não são removidos das águas eficientemente por tratamento através de ciclo completo (USEPA, 2001; COELHO, 2002; STACKELBERG et al., 2007; PROSAB, 2009; CARDOSO, 2009; JIN e PELDSZUZ, 2012), diante da fixação de padrões de potabilidade cada vez mais restritivos e da queda da qualidade das águas dos mananciais, torna-se necessário o uso de tratamentos que removam esses microcontaminantes das águas de abastecimento. Dentre os vários tipos de tratamentos existentes, tais como a filtração lenta, processos de separação por membranas, oxidação com ozônio e processos oxidativos avançados, destaca-se a adsorção em carvão ativado granular (CAG). Esta tecnologia é considerada uma das mais efetivas e confiáveis para o tratamento de água, cujas vantagens incluem alta eficiência para remoção de microcontaminantes e facilidade de operação (REN, ZHANG e ZHANG, 2011).

No dimensionamento e determinação do desempenho de sistemas de CAG usando leitos fixos, além da estação piloto, podem ser utilizados os Testes Rápidos de Colunas em Pequena Escala (ou RSSCT, do inglês *Rapid Small-Scale Column Tests*) (MWH, 2005). Estes sistemas RSSCT oferecem, dentre outras vantagens, redução significativa do tempo dos ensaios e de custo quando comparado a um adsorvedor em grande escala.

Os sistemas RSSCT foram desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do prof. John Crittenden, na década de 80, para avaliar a remoção de compostos orgânicos através de colunas de CAG em escala laboratorial baseadas em parâmetros operacionais de escala piloto ou real (tamanho da partícula, taxas de aplicação superficial e tempos de contato em vazios, etc.) (ARAGON, 2005). As principais vantagens desse processo para prever a performance do CAG são: (1) o sistema RSSCT pode ser conduzido em uma curta fração de tempo, quando comparado ao da coluna piloto; (2) não é necessário prever modelos matemáticos, assim como, isotermas demoradas ou estudos cinéticos; e (3) um pequeno volume de água é necessário para conduzir a RSSCT, facilitando o transporte dessa água para um laboratório (CRITTENDEN *et al.*, 1987). Além disso, garante-se o uso de uma amostra de água coletada no mesmo dia, evitando variações significativas em suas propriedades físico-químicas, desde que conservada nas condições adequadas (MATSUI, KNAPPE e TAKAGI, 2002).

Os sistemas RSSCT foram usados na análise da remoção de atrazina (KNAPPE, SNOEYINK e ROCHE, 1997), 2,4-D, bisfenol, 2-metilsoborneol e clorofórmio (CORWIN e SUMMERS, 2011), geosmina e 2-metilsoborneol (SMITH, 2011), matéria orgânica natural (MON) (SULAYMON, ALI, e AL-NASERI, 2009; ANTONY *et al.*, 2011), além de arsênio (NGUYEN, *et al.*, 2011; ARAGON, 2005; BRADRUZZAMAN, 2005).

Para a determinação dos parâmetros a serem utilizados em sistemas RSSCT a partir dos dados de sistemas em escala real ou piloto podem ser utilizadas equações sugeridas por Crittenden *et al.* (1987), MWH (2005) e Smith (2011).

a. Cálculo do tempo de contato em vazios para a pequena escala (Equação 1):

$$\frac{TC_{PE}}{TC_{GE}} = \left[\frac{d_{PE}}{d_{GE}} \right]^{2-x} \quad \text{equação (1)}$$

Onde:

TC_{PE} = tempo de contato em vazios para o leito em pequena escala (em minutos);

TC_{GE} = tempo de contato em vazios para o leito em grande escala (em minutos);

d_{PE} = diâmetro médio da partícula de CAG usada nas colunas em pequena escala (em mm);

d_{GE} = diâmetro médio da partícula de CAG usada nas colunas em grande escala (em mm);

x = parâmetro adimensional - igual a 0 para difusividade constante (DC) e; igual a 1 para difusividade proporcional (DP).

Em relação à determinação do valor para o parâmetro adimensional x , duas considerações podem ser feitas: a primeira é o da difusividade constante (DC) que assume que o coeficiente de difusão do adsorvato é independente do tamanho da partícula do CAG. A outra consideração é a difusividade proporcional (DP) que assume que o coeficiente de difusão é linearmente dependente do tamanho da partícula de CAG (CRITTENDEN *et al.*, 1987; KNAPPE, SNOEYINK e ROCHE, 1997). Segundo Snoeyink e Summers (1999), no sistema RSSCT comumente são utilizadas vazões que variam de 50 a 150 mL/min para projetos considerando a difusividade constante e de 5 a 20 mL/min para projetos onde a difusividade é considerada proporcional.

b. Cálculo da taxa de aplicação superficial para as colunas em pequena escala (Equação 2):

$$V_{PE} = V_{GE} \cdot \frac{d_{GE}}{d_{PE}} \cdot \frac{Re_{PE}}{Re_{GE}} \quad \text{equação (2)}$$

Onde:

V_{PE} = taxa de aplicação superficial para as colunas em pequena escala (em m/h);

V_{GE} = taxa de aplicação superficial para as colunas em grande escala (em m/h);

Re_{PE} = número de Reynolds das colunas em pequena escala;

Re_{GE} = número de Reynolds das colunas em larga escala.

No dimensionamento de projetos de sistemas RSSCT segundo a difusividade constante, considera-se que os valores do número de Reynolds para a pequena e grande escala são iguais (MWH, 2005). Já no dimensionamento segundo a difusividade proporcional, o valor do número de Reynolds para o sistema em larga escala pode ser determinado através da Equação 3.

$$Re_{GE} = \frac{\rho v d}{\mu}$$

equação (3)

Onde:

Re_{GE} = número de Reynolds das colunas em larga escala;

ρ = densidade do fluido (em kg/m^3);

v = velocidade intersticial (em m/s);

d = diâmetro médio da partícula de CAG (em m);

μ = viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s ou kg/m.s)

A velocidade intersticial, por sua vez, pode ser calculada através da Equação 4.

$$v = \frac{V_{GE}}{\varepsilon}$$

equação (4)

Onde:

V_{GE} = taxa de aplicação superficial para as colunas em grande escala (em m/h);

ε = porosidade do leito (adimensional)

Sendo a porosidade do leito calculada conforme Equação 5:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}$$

equação (5)

Onde:

ε = porosidade do leito (adimensional)

ρ_a = densidade aparente (g/mL)

ρ_r = densidade real (g/L)

Em relação ao valor do número de Reynolds para a pequena escala, Crittenden *et al.* (1987) sugerem a escolha de um valor mínimo, que denominaram de “número de Reynolds mínimo” (Re_{min}). Os autores sugerem, também, a adoção de um valor próximo de 1, porém, não há informações nas literaturas consultadas acerca dos critérios necessários para se estabelecer o valor do Re_{min} .

c. Cálculo da altura do leito para pequena escala (Equação 6):

$$L_{PE} = V_{PE} \cdot TC_{PE}$$

equação (6)

Onde:

L_{PE} = altura do leito (em cm);

V_{GE} = taxa de aplicação superficial para as colunas em grande escala (em m/h);

TC_{PE} = tempo de contato em vazios para o leito em pequena escala (em minutos);

d. Cálculo da vazão do sistema (Equação 7):

$$Q_{PE} = V_{PE} \cdot A_{PE}$$

equação (7)

Q_{PE} = vazão (em mL/min);

A_{PE} = área da seção circular da coluna (em cm^2).

É importante destacar que a substituição de estudos piloto por um sistema RSSCT reduz significativamente o tempo e o custo do projeto em larga escala. No entanto, os resultados do sistema RSSCT são bem específicos e válidos somente para a água nas condições em que foi testada (MWH, 2005).

MATERIAIS E MÉTODOS

O carvão ativado granular utilizado neste trabalho, de procedência comercial, foi fabricado a partir da casca de coco. Conforme sugerido por Crittenden, Berrigan e Hand (1986), o carvão possui granulometria situada na faixa de 60 a 80 mesh (entre 0,177 e 0,250 mm). Na Tabela 1 constam as caracterizações realizadas e o método utilizado em cada uma delas.

Tabela 1: Parâmetros e suas respectivas metodologias utilizadas na caracterização do carvão ativado granular.

Parâmetros	Método
Área superficial específica (m^2/g)	BET- N_2 77 K
Distribuição de porosidade	QSDFT
Densidade aparente (g/cm^3)	ABNT MB 3413
Teor de umidade (%)	ASTM D 2867/04
Teor de cinzas (%)	ASTM D 2866/99
Teor de materiais voláteis (%)	ASTM D 5832/03
Número de iodo (mg/g)	ABNT MB-3410
pH	ASTM D 6851/02

Como o carvão ativado granular utilizado era virgem, para cada ensaio de adsorção, eram previamente realizados alguns procedimentos para a limpeza e o preparo do carvão antes da construção dos leitos fixos, conforme orientações das normas ASTM D 6586-03 e ASTM D 3922-89.

Os parâmetros de dimensionamento dos leitos fixos RSSCT foram calculados a partir de dados de sistemas adsorptivos em escala real através das equações sugeridas por Crittenden et al. (1987), MWH (2005) e Smith (2011), localizadas na introdução deste trabalho. Os resultados dos cálculos dos parâmetros do projeto encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de dimensionamento das colunas RSSCT de acordo com os dados de colunas em grande escala.

Parâmetros do projeto	Unidade	Escala Real	RSSCT (DP)
Granulometria do carvão	mesh	8 x 30	60 x 80
Diâmetro médio da partícula	mm	1,485	0,214
Densidade aparente	g/mL	0,59	0,63
Tempo de contato em vazios	min	5	0,72
Taxa de aplicação superficial	$\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$	120	120
Vazão	mL/min	-	6,5
Número de Reynolds (Re)	-	3,61	0,55
Diâmetro da coluna	cm	-	1
Comprimento do leito	cm	-	6,0
Volume do leito	cm^3	-	4,71
Porosidade do leito	-	0,57	0,54

DP = difusividade proporcional.

Na determinação dos parâmetros do sistema RSSCT foi considerada a difusividade proporcional, visto que as vazões utilizadas encontravam-se na faixa de 5 a 20 mL/min , conforme orientações de Snoeyink e Summers (1999).

A taxa de aplicação superficial adotada para o leito de CAG em escala real foi de 120 $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ (5 m/h), conforme orientações de MWH (2005), o qual citou que em processos de adsorção em leitos fixos de CAG a taxa de aplicação superficial varia de 120 a 360 $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$. Por causa da falta de informações nas literaturas consultadas acerca dos critérios necessários para se estabelecer o valor do número de Reynolds mínimo (Re_{min}), adotou-se o mesmo valor da taxa de aplicação superficial para os leitos de adsorção do sistema RSSCT, ou seja, 120 $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$.

O tempo de contato em vazios adotado para o leito de CAG em escala real foi de 5 minutos, baseado nas orientações de MWH (2005), que sugere que o tempo de contato em vazios em sistemas adsorptivos varia de 5 a 30 minutos.

Os ensaios de adsorção realizados neste trabalho visaram avaliar a remoção de 2,4-D em amostras de água destilada e deionizada, de modo que a sua concentração nas amostras efluentes fosse inferior ao estabelecido pela portaria MS nº 2914 (BRASIL, 2011). Dessa forma, o ponto de ruptura foi definido como o ponto no qual seria alcançada a concentração de 30 µg/L para o 2,4-D.

Os ensaios de adsorção em fluxo contínuo através de descarga livre foram realizados na instalação experimental esquematizada na Figura 1.

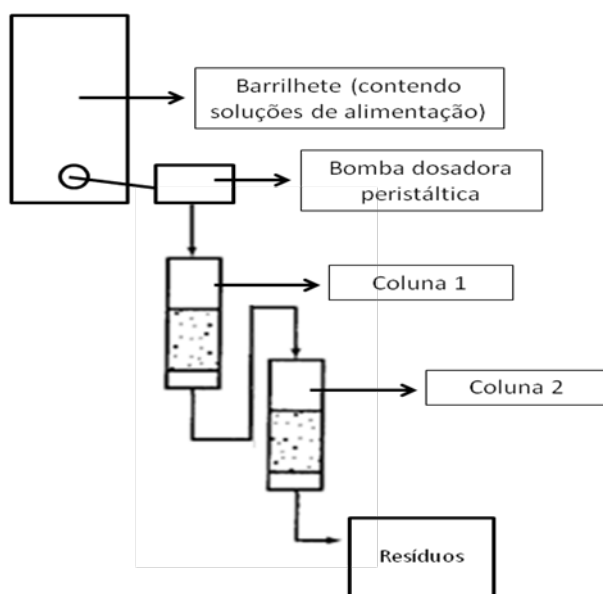


Figura 1: Esquema da instalação experimental para os ensaios de adsorção do agrotóxico.

Na instalação utilizou-se duas colunas de adsorção em série (capacidade de 50 mL) com 1,0 cm de diâmetro interno. A Figura 2 mostra a foto de uma das colunas montadas. Para estocar a solução de alimentação das colunas utilizaram-se barrilhetes em PVC com capacidade de 10 L. Para conexão do sistema, foram utilizados tubos descartáveis de teflon e silicone. As vazões utilizadas para alimentação das colunas com as soluções das amostras de água fortificadas foram controladas através de uma bomba dosadora peristáltica (modelos BPM 301 e 302, Allifer). Estas vazões foram monitoradas constantemente para evitar alterações bruscas, o que comprometeria a reprodutibilidade dos experimentos.

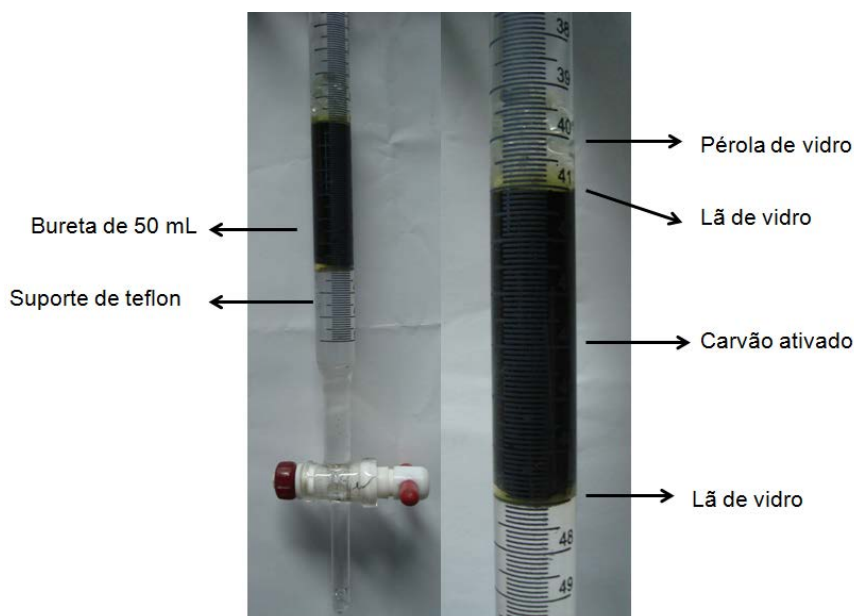


Figura 2 - Coluna de adsorção de carvão ativado granular.

Após a construção das colunas, estas eram alimentadas com água ultrapura em um fluxo ascendente de aproximadamente 2,0 mL/min para que as partículas do carvão se acomodassem e para retirada de ar. A seguir, a instalação experimental era montada e deixava-se passar água ultrapura, em fluxo descendente, na vazão desejada, até a estabilização do sistema.

Todas as soluções de alimentação utilizadas nestes ensaios de adsorção foram filtradas em membrana de fibra de vidro, com 0,45 μm de porosidade, para a retirada de possíveis sólidos suspensos, conforme orientação da norma ASTM D 6586-03. O pH dessas soluções foi ajustado para 6,5, conforme estudos de adsorção do 2,4-D em estações piloto desenvolvido por PROSAB 5 (PROSAB, 2009). Esse ajuste foi realizado com soluções aquosas de NaOH (0,1 mol/L) e de H_3PO_4 (5% v/v).

As soluções de alimentação foram fortificadas com 2,4-D na concentração de 8 mg/L. Apesar dessa concentração ser muito superior a concentração de 2,4-D encontrada em mananciais, que é de no máximo 30 $\mu\text{g/L}$ (WHO, 2011), o valor de 8 mg/L foi escolhido para os ensaios, pois neste caso, o processo adsorptivo necessitaria de apenas 4 dias para alcançar a exaustão plena dos dois leitos, conforme cálculos previamente efetuados. Porém, a previsão era finalizar o ensaio em um tempo menor, assim que a concentração do efluente na segunda coluna alcançasse a concentração correspondente ao ponto de ruptura (30 $\mu\text{g/L}$), segundo orientações de Snoeyink e Summers (1999).

As amostras foram coletadas em três pontos: entrada da primeira coluna, saída da primeira coluna e saída da segunda coluna. Eram coletados volumes de 100 mL em frascos âmbar. Após a coleta, realizou-se a extração em fase sólida (EFS) das amostras. O procedimento de EFS foi realizado em cartucho C-8, segundo metodologia proposta por Rozário (2012). Todas as amostras (volume de 100 mL) foram acidificadas com 10 μL de H_3PO_4 (ficando com pH próximo de 3,2) e submetidas ao processo de EFS (em cartuchos C-8 da marca Agilent, 500 mg, 6 mL) em um sistema de extração à vácuo (SupelcoTM DL Visipred). Os cartuchos foram ativados pela passagem de 10 mL de acetonitrila. Em seguida, equilibrou-se o cartucho com a passagem de 10 mL de água ultrapura. Forçou-se a percolação da amostra através do cartucho, com o auxílio de uma bomba de vácuo, na vazão de 2 a 4 mL/min. Após o fim da passagem da amostra pelo cartucho, este foi lavado com 5 mL de água ultrapura. O eluato foi descartado e secou-se o leito sorvente pela passagem de ar, durante 10 minutos. A seguir, eluiu-se o analito com 5 mL de acetonitrila em pequenas alíquotas (2-2-1 mL). O solvente foi evaporado em banho-maria a aproximadamente 40 °C. O resíduo seco foi dissolvido com 1 mL de mistura acetonitrila – água ultrapurificada, de mesma composição da fase móvel utilizada na análise cromatográfica (42:58, v/v).

Para quantificação do 2,4-D nas amostras foi utilizada a CLAE. A metodologia previamente validada foi realizada utilizando coluna C-18, em condições isocráticas com fase móvel constituída por mistura (42:58,

v/v) de acetonitrila e solução aquosa de H_3PO_4 0,01%. A vazão da fase móvel era de 0,8 mL/min; a temperatura do forno da coluna foi fixada em 30°C e o volume de injeção da amostra foi de 20 μL . A análise foi realizada em detector de arranjo por diodos (DAD) com o espectro de absorção em uma faixa de 190 a 300 nm, sendo o comprimento de onda de 205 nm utilizado para determinação e quantificação do 2,4-D.

Após as análises cromatográficas, foram construídas as curvas de ruptura do 2,4-D para cada um dos ensaios. Para determinação da capacidade de adsorção (q_R), utilizou-se a Equação 8 (MHW, 2005).

$$q_R = \frac{V}{M} (C_0 - C_R) \quad \text{equação (8)}$$

Onde:

q_R = capacidade de adsorção no ponto de ruptura, em mg de adsorvato / g de adsorvente;

C_0 = concentração inicial do adsorvato em fase aquosa, em mg/L;

C_R = concentração do adsorvato em fase aquosa no ponto de ruptura, em mg/L;

V = volume da solução, em L;

M = massa do adsorvente, em g.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do carvão ativado granular

Na Tabela 3, encontram-se os dados de caracterização do carvão ativado granular utilizados nos ensaios de adsorção.

Tabela 3: Parâmetros de caracterização do carvão ativado granular comercial.

Parâmetros	Unidade	Valores
Área superficial específica	m^2/g	530
Volume de microporos total	cm^3/g	0,26
Número de iodo	mg de iodo/g	598
Densidade aparente	g/cm^3	0,63
Umidade	%	13,1
Cinzas	%	15,5
Materiais voláteis	%	20,8
pH	adimensional	9,19

Ensaio de adsorção em leitos fixos de carvão ativado granular

Na Tabela 4 encontram-se as condições experimentais utilizadas nos ensaios.

Tabela 4: Parâmetros experimentais do Ensaio 1 realizado com amostras de água destilada e deionizada.

Parâmetros	Ensaio 1	
	coluna 1	coluna 2
Tempo de contato em vazios (min)	0,70	0,70
Vazão média (mL/min)	$6,7 \pm 0,7$	$6,7 \pm 0,7$
Taxa de aplicação superficial (m/h)	5,0	5,0
Diâmetro da coluna (cm)	1,0	1,0
Comprimento do leito (cm)	5,6	5,5
Massa de CAG (g)	2,9455	2,9456
Concentração média de 2,4-D no afluente ($\mu\text{g}/\text{L}$)	7089	-
pH médio da solução afluente	$6,96 \pm 0,32$	-
Duração do ensaio (min)	1964	

Ensaio 1 (com amostras de água destilada e deionizada)

Neste ensaio, utilizou-se como solução de alimentação amostras de água destilada e deionizada fortificadas com 2,4-D na concentração de 7089 $\mu\text{g/L}$. O pH médio da solução de alimentação foi igual a $6,96 \pm 0,32$ e condutividade média de $(11,9 \pm 4,6)$ $\mu\text{S/cm}$. Além disso, a vazão média do sistema foi de $(6,7 \pm 0,7)$ mL/min e a taxa de aplicação superficial, 5,0 m/h . Cada leito de adsorção resultou em tempo de contato em vazios de 0,70 minutos. Assim, como os leitos estavam em série, a solução de alimentação fluía ao longo do primeiro e segundo leitos, representando tempos de contato em vazios de 0,70 e 1,40 minutos, respectivamente.

Por causa de problemas de perda de carga do sistema, o ensaio durou 1964 minutos (32 horas e 44 minutos), sendo este tempo suficiente apenas para o alcance da concentração de ruptura no primeiro, enquanto que no segundo, a ruptura não foi alcançada. Segundo Corwin e Summers (2011), a perda de carga pode causar o término de um ensaio de adsorção antes do tempo previsto. A Figura 3 mostra a curva de ruptura do 2,4-D obtida para a primeira coluna.

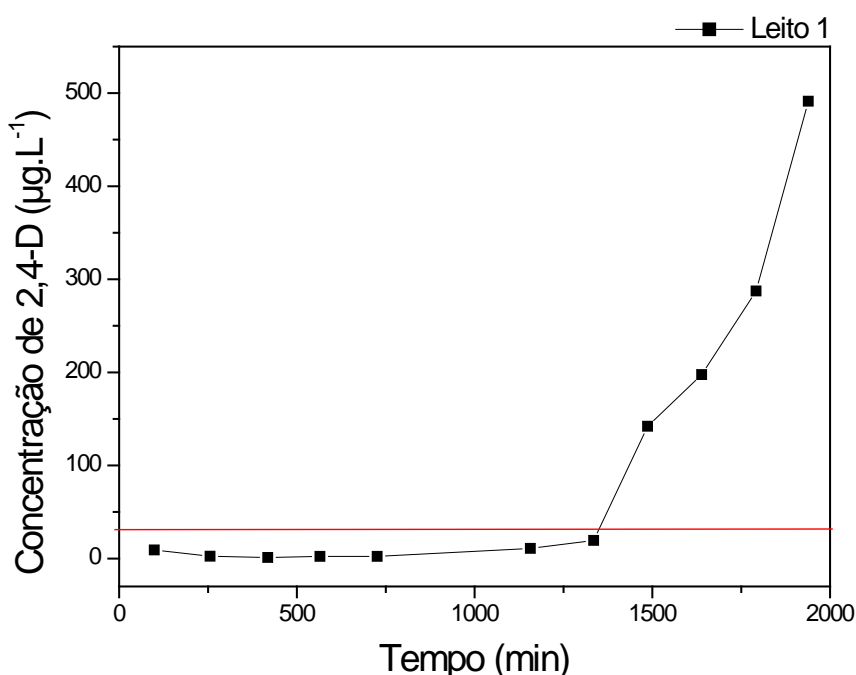


Figura 3:1 Curva de ruptura do 2,4-D do primeiro leito obtida para o Ensaio 1 (com amostras de água destilada e deionizada). Condições do ensaio: vazão de $(6,7 \pm 0,7)$ mL/min ; taxa de aplicação superficial de 5,0 m/h ; temperatura ambiente; $[2,4\text{-D}] = 7089$ $\mu\text{g/L}$. Obs.: a linha vermelha corresponde ao valor limite definido na Portaria MS nº. 2914/2011 (30 $\mu\text{g/L}$).

Com o auxílio do programa Origin 6.0 determinou-se que o ponto de ruptura do 2,4-D no primeiro leito ocorreu em 1349 minutos (aproximadamente 22 horas e 29 minutos). Para verificar a quantidade de 2,4-D adsorvida pelo carvão, utilizou-se a Equação 8. O primeiro leito adsorveu, até o ponto de ruptura, 63,79 mg de 2,4-D, o que corresponde a uma capacidade de adsorção de 21,7 mg de 2,4-D/g de CAG.

A quantidade estimada de 2,4-D adsorvida pelo carvão ativado em função da isoterma de Freundlich obtida a partir dos estudos de Loureiro (2012) e Aksu e Kabasakal (2004) foi 11,3 mg de 2,4-D/g de CAG (em água destilada e deionizada) e 7,74 mg de 2,4-D/g de CAG (em água destilada), respectivamente. Embora essas capacidades de adsorção tenham sido obtidas através de isotermas, verifica-se a maior capacidade de adsorção do CAG utilizado neste trabalho, confirmando os relatos de Snoeyink e Summers (1999): o uso do CAG em leitos fixos permite que uma maior capacidade de adsorção seja alcançada.

Como o Ensaio 1 terminou antes do tempo previsto, a concentração máxima de 2,4-D nas amostras efluentes da segunda coluna foi 1,38 $\mu\text{g/L}$, não alcançando nesse caso, a concentração de ruptura.

CONCLUSÕES / RECOMENDAÇÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

As capacidades de adsorção obtidas para o ensaio realizado com amostras de água destilada e deionizada, fortificadas com 2,4-D, apresentaram valores maiores que as obtidas, na literatura, em função da isoterma de Freundlich, mostrando que o uso de sistemas RSSCT, nas condições estudadas, é suficiente para prever o desempenho do CAG.

É importante ressaltar que os resultados deste trabalho são específicos e válidos somente para as condições estudadas.

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, recomenda-se aplicar os dados obtidos a partir deste trabalho em escalas piloto ou real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation Purification Technology*, n°. 35, p.223-240, 2004.
2. ANTONY, A.; BASSENDEH, M.; RICHARDSON, D.; AQUILINA, S.; HODGKINSON, A.; LAW, I.; LESLIE, G. Diagnosis of dissolved organic matter removal by GAC treatment in biologically treated papermill effluents using advanced organic characterization techniques. *Chemosphere*, n°. 86, p.829-836, 2012.
3. ARAGON, J. C. N. Drinking water quality in Northern Mexico and arsenic treatment with iron impregnated GAC. Thesis (Master of Science) – Arizona State University, EUA, 2005.
4. ASTM, D 3922-89 - Standard Practice for Estimating the Operating Performance of Granular Activated Carbon for Removal of Soluble Pollutants from Water. ASTM International, PA, United States.
5. ASTM, D 6586-03 - Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption on GAC in Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests. ASTM International, PA, United States.
6. BRADRUZZAMAN, M. Mass transport scaling and the role of silica on arsenic adsorption onto porous iron oxide (hydroxide). Dissertation (Doctor of Philosophy) – Arizona State University, EUA, 2005.
7. BRASIL (2011). MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade de água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, 14 dez.2011. Seção 1, p. 39 - 46.
8. CARDOSO, M. C. M. C. Avaliação da remoção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e do seu principal metabólito 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) no sistema convencional de tratamento de água associado à pré-oxidação. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.
9. COELHO, E.R.C. Influência da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio na remoção de atrazina em filtros lentos de areia e carvão ativado granular. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
10. CORWIN, C.J.; SUMMERS, R.S. Adsorption and desorption on trace organic contaminants from granular activated carbon adsorbents after intermittent loading and throughout backwash cycles. *Water Research*, n°. 45, p. 417-426, 2011.
11. CRITTENDEN, J.C.; ASCE, M.; BERRIGAN, J.K.; HAND, D.W.; ASCE, A.M.; LYKINS, B. Design of rapid fixed-bed adsorption tests for nonconstant diffusivities. *J. of Environmental Engineering*, vol. 113, n° 02, 1987.
12. CRITTENDEN, J.C.; BERRIGAN, J.K.; HAND, D.W. Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity. *J. WPCF*, vol. 58, n° 04, 1986.
13. IBAMA. Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental. Brasília, 2010. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/produtos_agrotoxicos_comercializados_brasil_2009.pdf>. Acesso em: 09 out.2011.
14. IBGE. Indicadores de Desenvolvimento Sustentável. N° 7. Edição 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/recursosnaturais/ids/ids2010.pdf>>. Acesso em: 05 dez.2010.
15. JIN, X.; PELDSZUZ, S. Selection of representative emerging micropollutants for drinking water treatment studies: a systematic approach. *Science of the Total Environment*, n°. 414, p.653-663, 2012.

16. Knappe, D.R.U.; SNOEYINK, V.L.; ROCHE, P. The effect of preloading on rapid small-scale column test predictions of atrazina removal by GAC adsorbers. *Water Research*, v. 31, n°. 11, p. 2899-2909, 1997.
17. LOUREIRO, L. F. Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
18. MATSUI, Y.; Knappe, D.R.U.; IWAKI, K.; OHIRA, H. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves. *Environ. Sci. Technol*, n° 36, p. 3432-3438, 2002.
19. MATSUI, Y.; Knappe, TAKAGI, R. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 1. Effects of natural organic matter preloading on removal rates and model simplification. *Environ. Sci. Technol*, n° 36, p. 3426-3431, 2002.
20. MIHOME, M.A.L., SOUSA, D.O.B., LIMA, F.A.F., NASCIMENTO, R.F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n°. 3, p. 363-372, 2009.
21. MWH. *Water Treatment: principles and design*. John Wiley & Sons, 2nd edition, USA, 2005, 1968p.
22. MORAIS, L. S. R. Desenvolvimento e validação de métodos para a determinação de agrotóxicos em água e solo das áreas de recarga do Aquífero Guarani, na região das nascentes do Rio Araguaia. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2009.
23. NGUYEN, V.L.; CHEN, W.; YOUNG, T.; DARBY, J. Effect of interferences on the breakthrough of arsenic: rapid small column tests. *Water Research*. n°. 45, p.4069-4080, 2011.
24. PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO – PROSAB. Água: Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. PROSAB 5, Rio de Janeiro: ABES, 2009, 391p.
25. REN, L.; ZHANG, J.; LI, Y.; ZHANG, C. Preparation and evaluation of cattail fiber-based activated carbon for 2,4-diclorophenol and 2,4,6-triclorophenol removal. *Chemical Engineering Journal*, n°. 168, p.553-561, 2011.
26. SMITH, K.M. Characterization of activated carbon for taste and odour control. Thesis (Master of Applied Science in Civil Engineering) – University of Toronto, Canada, 2011.
27. SNOEYINK, V.L.; SUMMERS, R.S. Apêndice. In: LETTERMAN, R.D. *Water Quality and treatment: a handbook of community water supplies*. American Water Works Association. Fifth Edition. McGraw-Hill, INC, 1999.
28. STACKELBERG, P.E.; GIBBS, 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. *Science of the Total Environment*, n°.377, p. 255-272, 2007.
29. SULAYMON, A.H.; ALI, A.M.; AL-NASERI, S.K. Natural organic matter removal from Tigris River water in Baghdad, Iraq. *Desalination*, n° 245, p. 155-168, 2009.
30. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Controlling disinfection by-products and microbial contaminants in drinking water, 2001. Disponível em: < <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=3000215A.PDF>>. Acessado em: mar. 2012.
31. WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. *Guidelines for Drinking-water Quality*. 3rd ed., v.1, Geneva, 2008. Disponível em: < http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf>. Acessado em: out. 2011.