

**UTILIZAÇÃO DE CARVÕES ADSORVENTES
PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES
CONTENDO PESTICIDAS**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ALIMENTOS

**UTILIZAÇÃO DE CARVÕES ADSORVENTES PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO PESTICIDAS**

ISABELLA ANNA MEZZARI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa Catarina como
requisito parcial para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química

Florianópolis
2002

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e irmãos pelo apoio e incentivo que me deram para a realização desta pesquisa.

À professora Regina Moreira, minha orientadora, que esteve sempre presente nos momentos em que precisei de sua ajuda, como também pelo seu estímulo e dedicação durante a realização deste trabalho.

Ao professor Humberto José, meu co-orientador, pela confiança que em mim depositou para a realização da presente pesquisa e pelos momentos de alegria e de descontração que proporcionou a mim e aos meus colegas.

Aos colegas de laboratório e do Mestrado, que muito me ajudaram nos momentos que eu mais precisei, em especial: ao José Eduardo, Andréia, Gabriela, Darlan, Karine, Luciane, Gercino, Douglas, Ticiane, Marcos, Sílvia, Ederson, e tantos outros que contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABELAS	9
NOMENCLATURA	10
RESUMO.....	12
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. OBJETIVO GERAL.....	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS.....	19
3.2. UTILIZAÇÃO DE AGROTÓXICOS NA REGIÃO DO MEIO-OESTE DE SANTA CATARINA ...	20
3.2.1. <i>Breve Histórico</i>	20
3.2.2. <i>Agrotóxicos Utilizados na Prevenção de Doenças e Pragas da Macieira</i>	21
3.2.3. <i>Legislação</i>	24
3.2.4. <i>Impactos Ambientais</i>	25
3.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	27
3.3.1. <i>Termodinâmica da Adsorção</i>	28
3.3.2. <i>Caracterização Textural</i>	36
3.3.3. <i>Obtenção da Isoterma de Adsorção em Batelada</i>	38
3.3.4. <i>Adsorção em Leito Fixo</i>	39
3.4. MÉTODOS GERAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS/EFLUENTES CONTENDO PESTICIDAS	41
3.4.1. <i>Adsorção de pesticidas em carvão</i>	41
3.4.2. <i>Tratamento Biológico</i>	45
3.4.3. <i>Processos Oxidativos Avançados</i>	46

3.5. REGENERAÇÃO DE CARVÕES	56
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
4.1. MATERIAIS	60
4.1.1. Carvões.....	60
4.1.2. Pesticidas.....	61
4.1.3. Efluentes.....	62
4.2. MÉTODOS.....	63
4.2.1. Caracterização dos Adsorventes	63
4.2.2. Ensaios Em Batelada.....	63
4.2.3. Ensaios em Coluna	66
4.2.4. Ensaios de Fotocatálise.....	67
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	71
5.1.1. Área Superficial e Volume de Microporos	71
5.1.2. Composição Química	79
5.2. ADSORÇÃO DE PESTICIDAS EM BATELADA.....	82
5.2.1. Pesticida Malathion.....	82
5.2.2. Pesticida Dodine	85
5.2.3. Efluentes E1 e E2.....	89
5.3. ADSORÇÃO EM COLUNA COM OS EFLUENTES	91
5.4. REGENERAÇÃO DOS CARVÕES NORIT PK-35 E BRUTO (BB).....	93
5.4.1. Degradação fotocatalítica de Dodine	93
5.4.2. Degradação fotocatalítica do efluente E3	98
5.4.3. Degradação fotocatalítica dos pesticidas adsorvidos sobre os carvões Norit e BB	101
6. CONCLUSÕES.....	106
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figuras	Descrição	Página
1	Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer <i>et al.</i> (1936).	26
2	Representação das superfícies equipotenciais do modelo do potencial de Dubinin-Polanyi.	31
3	Desvios da Equação D-R (a) e desvios devido à difusão ativada (b) (MARSH, 2002).	34
4	Esquema da reação fotocatalítica.	45
5	Fotodecomposição do Ozônio (GUITTONNEAU <i>et al.</i> , 1990).	52
6	Estrutura molecular do Malathion.	58
7	Estrutura molecular do Dodine.	58
8	Espectro UV de solução aquosa de Dodine nas concentrações de 7,8 a 94 μM (CABRAL & SMITH, 1992).	62
9	Esquema do reator utilizado para o processo de Fotocatálise.	65
10	Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K dos carvões Norit PK-35 e Carbomafra (GAC).	68
11	Plote DR – carvões Norit PK-35 e Carbomafra (GAC).	69
12	Plote BJH – carvões Norit PK-35 e Carbomafra (GAC).	70
13	Plote HK – carvões Norit PK-35 e Carbomafra (GAC).	71
14	Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K dos carvões minerais BB, BV e BD.	72
15	Plotes DR – Carvões Minerais BB, BV e BD.	73
16	Plote BJH – Carvões Minerais BB, BV e BD.	74
17	Plote HK – Carvões Minerais BB, BV e BD.	75
18	Espectro FTIR dos carvões adsorventes BB, BV e BD.	78
19	Eficiência de remoção da DQO do Pesticida Malathion pelos carvões Norit, GAC e BB (Massa de carvão = 1g; Volume da solução = 100 mL).	79

ÍNDICE DE FIGURAS – Continuação

20	Isotermas de Adsorção de Malathion sobre os carvões Norit, GAC e BB segundo os modelos de Freundlich (F) e Linear (L).	80
21	Isotermas de Adsorção de Dodine sobre os carvões Norit, GAC, BB, BV e BD. As linhas representam o modelo de Freundlich.	83
22	Isotermas de Adsorção de Dodine sobre os carvões Norit, GAC, BB, BV e BD. As linhas representam o modelo de Langmuir.	84
23	Eficiência de remoção de DQO do Efluente E1, utilizando os carvões Norit, GAC e BB (Volume de efluente: 100 mL).	86
24	Eficiência de remoção de DQO do Efluente E2, utilizando os carvões Norit, GAC e BB (Volume de efluente: 100 mL).	87
25	Curvas de Ruptura dos carvões Norit, BB, BV e BD na remoção de DQO do Efluente E2 (Vazão: 12 mL/min; massa de sólido: 85 g para os carvões minerais e 26 g para o carvão comercial).	88
26	Curvas de Ruptura do carvão BB na remoção de DQO e cor (420 e 510 nm) do Efluente E1 (massa: 111,30 g; vazão: 12 mL/min).	89
27	Degradação fotocatalítica de Dodine em função do tempo de reação.	91
28	Degradação fotocatalítica e toxicidade da solução de Dodine em função do tempo reação.	92
29	Variação do pH durante a reação de fotocatalise do pesticida Dodine.	93
30	Evolução da condutividade e concentração de Dodine em solução aquosa durante a degradação fotocatalítica.	93
31	Degradação do efluente E3 e toxicidade de 100 µL em função do tempo de reação ([TiO ₂]= 1g/L; pH = 6,6).	95
32	Toxicidade do efluente E3 [100 µL de efluente diluído em 1 mL] em função da Concentração de DQO [mgO ₂ /L].	96

ÍNDICE DE FIGURAS – Continuação

33	Evolução da Condutividade com o tempo de reação.	96
34	Evolução do Oxigênio Dissolvido (mgO_2/L) e pH durante a fotodegradação catalítica do efluente E3	97
35	Degradação fotocatalítica do Diodo desorvido dos carvões BB e Norit PK-35 em função do tempo de reação. (Massa de carvão Norit = 2,5g; Massa de carvão BB = 10,0g; Volume de água miliQ = 2L; $[\text{TiO}_2]= 1\text{g/L}$).	98
36	Condutividade das soluções durante a regeneração dos carvões Norit e BB.	99
37	Oxigênio dissolvido [mgO_2/L] e pH x Tempo [minutos].	99
38	Isotermas de Adsorção do carvão BB antes e depois da regeneração.	101
39	Isotermas de Adsorção do carvão Norit antes e depois da regeneração.	101

ÍNDICE DE TABELAS

Tabelas	Descrição	Página
1	Agrotóxicos utilizados no controle de doenças, pragas e plantas invasoras da macieira (AEASC, 1989).	18
2	Fator de Separação e tipo de Isoterma.	29
3	Potencial de oxidação de algumas substâncias (GALVEZ & RODRIGUEZ, 2002).	43
4	Formulação dos Efluentes.	59
5	Dados dos ensaios em coluna.	63
6	Parâmetros da Caracterização Textural.	75
7	Grupos Funcionais, Ponto de carga zero, índice de Iodo e Análise Imediata dos carvões Norit PK-35, Carbomafra (GAC) e dos carvões minerais BB, BV e BD.	76
8	Parâmetros de Equilíbrio dos modelos de Freundlich e Linear da adsorção de Malathion sobre os carvões Norit, GAC e BB.	81
9	Capacidade de Adsorção por área BET de Malathion sobre os carvões Norit, GAC e BB na Concentração de Equilíbrio de 23 mg/L.	82
10	Parâmetros de Equilíbrio dos modelos de Freundlich e Langmuir da adsorção de Dodine sobre os carvões Norit, GAC, BB, BV e BD.	85
11	Capacidade de Adsorção por área BET de Dodine sobre os carvões Norit, GAC, BB, BV e BD na Concentração de Equilíbrio de 1 mg/L.	85
12	Parâmetros de Equilíbrio dos modelos de Freundlich e Langmuir da adsorção de Dodine sobre os carvões Norit e BB antes e depois da regeneração.	102
13	Aumento da Capacidade de Adsorção de Dodine sobre os carvões Norit e BB antes e depois da regeneração na concentração de equilíbrio de 1 mg/L.	102

NOMENCLATURA

BB = Carvão Mineral Bonito Bruto;

BV = Carvão Mineral Bonito Beneficiado em Mesa Vibratória;

BD = Carvão Mineral Bonito Beneficiado em Meio Denso;

GAC = Carvão Vegetal Ativado Comercial Carbomafra;

Norit PK-35 = Carvão Vegetal Ativado Comercial de origem holandesa;

K = Temperatura absoluta;

P = pressão;

P/P_0 = pressão relativa;

BET = Área superficial obtida pelo método de Brunnauer, Emmett e Teller (1938) – $[m^2/g]$;

DQO = Demanda Química de Oxigênio – $[mgO_2/L]$;

ABPM = Associação Brasileira de Produtores de Maçã;

Q_e = Quantidade de soluto adsorvida no interior do sólido ou Capacidade de Adsorção – $[mg_{(adsorbato)} / g_{(adsorvente)}]$;

C_{eq} = Concentração de Equilíbrio na fase líquida – $[mg_{(adsorbato)} / L_{(solução)}]$;

q_0 = máxima capacidade de cobertura da monocamada – $[mg_{(adsorbato)} / g_{(adsorvente)}]$;

b = energia de adsorção – $[L/mg]$;

Kl = constante de equilíbrio de Langmuir;

C_0 = Concentração inicial da solução – $[mg_{(adsorbato)} / L_{(solução)}]$;

R_L = Fator de separação adimensional;

K = medida da capacidade de adsorção obtida pelo modelo de Freundlich;

n = parâmetro de Freundlich, onde: $1 < n < 10$ = adsorção favorável;

C_s = Concentração do soluto na saturação de todas as camadas – $[mg_{(adsorbato)} / g_{(adsorvente)}]$;

W = Volume total de poros;

W_0 = Volume de microporos;

E_0 = Energia característica de adsorção;

ϵ = Potencial de adsorção;

Lm = largura média dos poros;

V = volume da solução – $[L]$;

w = massa de adsorvente;

C = concentração de saída em experimento em coluna;

t_{st} = tempo estequiométrico;

ε = porosidade do leito em experimento em coluna;

ρ = densidade do carvão;

V = Volume do leito em experimento em coluna;

FTIR = espectro de absorção infra-vermelho.

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a eficiência de remoção de pesticidas em fase aquosa utilizando três carvões minerais de baixo custo, BV, BD e BB. Testes com carvões ativados comerciais (Norit PK-35 e Carbomafra – GAC) foram realizados com o objetivo de se comparar a eficiência de remoção destes com os minerais. Os carvões foram caracterizados através da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K, obtendo-se dados do volume de microporos, área BET e distribuição do tamanho dos poros. Além disso, determinou-se a composição química superficial dos carvões (grupos funcionais), análise imediata, índice de iodo e o ponto de carga zero. Foram feitos testes de adsorção em batelada com soluções de diferentes concentrações dos pesticidas Malathion e Dodine, isoladamente, e com 2 efluentes de composições distintas de pesticidas (Efluente E1: Tebufenozide, Captan, Methidation, Kresoxim Metil e Fosfito de Potássio; Efluente E2: Dithianon, Carbendazim, Hexaconazole, Dodine e Captan), onde se analisou a eficiência de remoção de matéria orgânica dos mesmos. Os resultados dos testes em batelada mostraram uma maior capacidade de remoção por unidade de massa do carvão Norit, seguido do carvão GAC e BB. No entanto, a ordem decrescente da capacidade de remoção por unidade de área BET foi: BB>Norit>GAC, indicando a potencialidade de uso do carvão BB no tratamento de efluentes contendo pesticidas. Ensaio em coluna com os efluentes E1 e E2 foram realizados com o objetivo avaliar a ordem de capacidade de adsorção dos carvões. Estes testes mostraram que os carvões minerais (beneficiados e bruto) apresentam pequena capacidade de adsorção em comparação com o carvão ativado comercial Norit PK-35 e que o beneficiamento não modifica sua capacidade de adsorção. Testes de regeneração fotocatalítica dos carvões Norit PK-35 e BB com o pesticida Dodine foram realizados para se observar a eficiência de remoção num segundo ciclo de adsorção em batelada utilizando-se o mesmo pesticida. Para tanto, a fotocatalise do pesticida Dodine e do efluente E3, isoladamente, foram realizadas com o objetivo de se verificar a degradação efetiva dos pesticidas e a evolução da toxicidade das soluções utilizando-se *Artemia salina*. Os resultados mostraram que não existe correlação direta entre a DQO do efluente e sua toxicidade, como também observado com o fungicida Dodine. Análises da caracterização

textural dos carvões após a regeneração foi realizada a fim de se observar mudanças na estrutura dos carvões após o processo de regeneração. Observou-se que, após a regeneração do carvão, sua área BET aumenta ligeiramente, o que pode ser atribuído à oxidação do carvão com abertura de poros e criação de novos poros, como foi efetivamente constatado com um aumento na capacidade de adsorção dos carvões utilizando-se as soluções de Dodine no segundo ciclo de adsorção.

Palavras-chave: Carvão ativado; regeneração; pesticidas; efluentes; DQO (Demanda Química de Oxigênio).

ABSTRACT

This work evaluated the removal efficiency of pesticides in aqueous phase by three mineral low cost coals, BV, BD and BB. Tests with activated commercial charcoals (Norit PK-35 and Carbomafra – GAC) were made in order to compare the efficiency removal of these charcoals with the coals. They were characterized by the nitrogen adsorption isotherm at 77K, obtaining data of micropore volume, BET surface area and pore size distribution. Besides, it was identified the surface chemical composition (functional groups), ultimate analysis, iodine number, and zero point charge of the adsorbents. Batch adsorption tests with different concentration solutions of the pesticides Malathion and Dodine, and 2 aqueous effluents, E1 and E2, with different pesticide composition (E1: Tebufenozide, Captan, Methidation, Kresoxim Methyl and Potassium Phosphite; E2: Dithianon, Carbendazim, Hexaconazole, Dodine and Captan) were carried out in order to analyze the organic matter removal efficiency. The results of these tests showed a higher removal capacity per mass unit of Norit followed by GAC and BB. But the removal capacity decreasing order considering the BET area was: BB>Norit>GAC, indicating the potential use of BB in waste pesticide treatment. Column tests with E1 and E2 were carried out in order to evaluate the adsorption capacity order of the coals and charcoals. These tests showed that these adsorbents (the treated coal - BV and BD - and the raw coal - BB) have low adsorption capacity comparing to the commercial activated charcoal Norit PK-35 and that the treatment do not modify the adsorption capacity of the coals. Photocatalytic regeneration tests with Norit PK-35 and BB loaded with Dodine were conducted to obtain the efficiency removal in a second batch adsorption cycle with the same pesticide. Therefore, the photocatalytic degradation of Dodine and the effluent E3 were carried out in order to verify the effective degradation of the pesticides and the solution toxicity evolution using *Artemia salina*. The results showed that the effluent's Chemical Oxygen Demand (COD) is not related to its toxicity, as it was observed in the photocatalytic degradation of Dodine. The physical characterization of the adsorbents after the regeneration process was carried out in order to observe the structural changes. It was observed, after the adsorbents regeneration, that the BET surface area slightly increased, that could be attributed to the

adsorbent oxidation with the opening of the pores and new pore formation, what was effectively observed by an increase in the adsorption capacity using different concentrations solutions of Diodine in the second cycle of adsorption.

Key-words: charcoals, coals, regeneration, pesticides, waste water, COD (Chemical Oxygen Demand).

1. INTRODUÇÃO

A aplicação de pesticidas na agricultura tem gerado graves problemas ao meio ambiente, como a contaminação de águas superficiais e mananciais hídricos utilizados no abastecimento de água potável das cidades. Esta contaminação ocorre por fontes diversas, as quais pode-se destacar: o lançamento direto de restos de formulações; lavagem dos equipamentos de pulverização em águas de riachos, rios e lagoas; culturas feitas à margem das águas; lavagem e carreamento dos pesticidas pelas chuvas; respingos acidentais de formulações de pesticidas em lagoas, fontes, riachos e rios; aplicação direta de pesticidas nas águas para controlar larvas e mosquitos, caramujos e vegetação aquática excessiva.

A toxicidade dos pesticidas e de seus produtos de degradação constitui perigo potencial para o meio-ambiente e para o homem, tornando o desenvolvimento de um tratamento eficaz e de baixo custo na remoção destes contaminantes um importante desafio a ser superado.

Os processos convencionais de tratamento de águas e efluentes devem ser adaptados às baixas concentrações dos pesticidas na água e à alta toxicidade (SOTELO *et al.*, 1999). Vários processos utilizados na remoção de pesticidas de águas e efluentes estão disponíveis: Biodegradação; Oxidação (com ar, cloro, permanganato ou ozônio), Processos Oxidativos Avançados (Fotocatálise, Fenton, UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂, UV/O₃); Adsorção em Carvão Ativado; Flocculação e Filtração. Os métodos tradicionais de tratamento de água, que geralmente incluem as etapas de coagulação, clarificação, filtração e desinfecção, são eficazes na remoção de pesticidas que possuem uma baixa solubilidade em água, como por exemplo o DDT (KOURAS *et al.*, 1995). No entanto, para a remoção de pesticidas que possuem alta solubilidade, é necessário a aplicação de um processo complementar, como por exemplo, a adsorção em carvão ativado, que tem se mostrado mais eficiente e barato na remoção de pesticidas orgânicos de alta solubilidade (PIRBAZARI *et al.*, 1991). Consequentemente, há um grande interesse no desenvolvimento de carvões ativados mais eficientes na remoção de micropoluentes, bem como no aprofundamento do estudo da adsorção de micropoluentes em fase aquosa onde há interferência de matéria orgânica, que contribui negativamente para a eficiência de remoção do carvão (SMITH *et al.*, 1985).

Sabendo-se que a eficiência de um carvão para remover um dado poluente depende tanto de sua capacidade de adsorção quanto de sua composição química superficial (YING *et al.*, 1990), deve ser feita uma seleção cuidadosa do carvão que será empregado na remoção de um composto específico.

A capacidade de adsorção de um carvão ativado é normalmente atribuída ao seu volume interno de poros que estão distribuídos numa faixa variando de microporos a macroporos (GREEG *et al.*, 1982), onde se espera que um carvão contendo numerosos poros na faixa de tamanho do poluente a ser removido seja muito eficiente devido ao aumento do potencial de adsorção para tais condições. O efeito da composição química superficial também é importante, uma vez que a adsorção se procede pela transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido e/ou para seus poros, onde o soluto fica retido como consequência de interações com as partículas constitutivas do sólido.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Selecionar um carvão adsorvente de baixo custo adequado ao tratamento de efluentes contendo pesticidas, comparar sua eficiência com carvões ativados comerciais e avaliar a fotocatalise como método de regeneração do carvão.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os carvões utilizados neste trabalho, através das análises: adsorção de nitrogênio (análise da microporosidade, isoterma BET, área superficial), composição química superficial, análise imediata, índice de iodo, de modo a formar uma base de conhecimento dos adsorventes;
- Determinar a eficiência da remoção dos pesticidas Malathion e Dodine com os carvões;
- Determinar a eficiência da remoção de matéria orgânica com os carvões em três efluentes reais distintos contendo pesticidas;
- Determinar as curvas de ruptura dos carvões com um efluente real contendo pesticidas;
- Verificar a degradação fotocatalítica do pesticida Dodine e de um efluente real objetivando a utilização do processo de fotocatalise como um método de regeneração dos carvões.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS

Os agrotóxicos, defensivos agrícolas, praguicidas, pesticidas ou biocidas, são denominações dadas a substâncias químicas tóxicas, naturais ou sintéticas, utilizadas na prevenção, destruição, repulsão ou atenuação das doenças e das pragas que atacam, lesam ou transmitem enfermidades às plantas, aos animais e ao homem (ZAMBRONE, 1986; GICQUEL, 1998).

Os agrotóxicos podem ser classificados de várias maneiras: segundo sua função, de acordo com a estrutura química do composto, e em função do risco sanitário que apresentam (OMS, 1992).

De acordo com a função dos agrotóxicos, eles podem ser classificados em: inseticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, fumigantes, dessecantes, rodenticidas, moluscicidas, etc. Em função do grupo químico, existem os carbamatos, como o Carbofuran, as triazinas, como a Atrazina, os organoclorados, como o Pentaclorofenol, os organofosforados, como o Malathion, etc. Segundo o grau de risco para o ser humano, os agrotóxicos caracterizam-se em: Extremamente perigoso, Muito perigoso, Moderadamente perigoso e Ligeiramente perigoso.

A toxicidade dos agrotóxicos pode depender de fatores ambientais. Nos países em desenvolvimento, onde a população sofre carências nutricionais, em particular de proteínas, muitos pesticidas podem ter efeitos tóxicos muito mais graves. A falta de água pode aumentar a sensibilidade das pessoas aos pesticidas anticolinesterásicos (BAETJER, 1983) e o aumento da temperatura ambiente agrava os efeitos tóxicos dos pesticidas (KAGAN, 1985).

O mecanismo da toxicidade nos mamíferos varia muito em função de seu grupo químico, sendo que os efeitos dos pesticidas para o homem variam desde problemas bioquímicos, cutâneos, neurológicos, até efeitos carcinogênicos, genéticos e teratogênicos (OMS, 1992).

3.2. UTILIZAÇÃO DE AGROTÓXICOS NA REGIÃO DO MEIO-OESTE DE SANTA CATARINA

3.2.1. Breve Histórico

A indústria de agrotóxicos do Brasil iniciou sua produção logo após a Segunda Guerra Mundial. As fábricas dedicadas à síntese local de agrotóxicos instalaram-se, principalmente, no Rio de Janeiro, a partir da década de 50 (BULL & HATHAWAY, 1986). Nos anos 70, as atividades de pesquisa e desenvolvimento começaram a tomar impulso com a implantação de um parque industrial de produção de defensivos (ALVES, 1986). Para o desenvolvimento deste setor industrial, foi estabelecida uma política que obrigava os agricultores a adquirir insumos e equipamentos, muitas vezes desnecessários, para o desenvolvimento de suas culturas. Estas novas culturas, a partir dessa política de modernização agrícola, foram, em grande parte, destinadas à exportação (RÜEGG *et al.*, 1991).

O processo de modernização agrícola contribuiu para o consumo de agrotóxicos na região Sul do país, bem como nas regiões Serrana e Meio-Oeste Catarinense, onde destacam-se as cidades de São Joaquim, Videira e Fraiburgo como grande produtores de maçãs. Nessas regiões, a produção é gerada por cerca de 1523 produtores (ABPM), sendo grande parte destinada à exportação.

A maçã, sendo uma fruta muito susceptível aos ataques de insetos, fungos e doenças provocadas por bactérias, recebe tratamento com agrotóxicos. Os riscos resultantes da aplicação incorreta de pesticidas se devem principalmente à falta de informação, conhecimento e consciência do problema, à ausência de uma supervisão adequada, à inexistência e inobservância de uma legislação apropriada e à venda livre de pesticidas de grande toxicidade (OMS, 1992).

3.2.2. Agrotóxicos Utilizados na Prevenção de Doenças e Pragas da Macieira

Os agrotóxicos utilizados no controle de doenças da macieira variam muito em função da época do ciclo vegetativo em que se encontram os pomares.

A Tabela 1 mostra os pesticidas indicados para a aplicação nos pomares:

Tabela 1 – Agrotóxicos utilizados no controle de doenças, pragas e plantas invasoras da macieira (AEASC, 1989):

Agrotóxico	Grupo Químico	Dosagem (%)	Toxicidade			Persistência no solo e ambientes
			Homem e outros mamíferos	peixes	abelhas	
Azinfós Etílico	Organofosforado	0,04	alta	alta	alta	média
Benomyl	Benzimidazol	0,03 a 0,04	média	alta	atóxico	média
Bitertanol	Triazol	0,015	baixa	alta	atóxico	curta
Bromopropylate	Benzilato	0,04 a 0,06	baixa	alta	baixa	curta
Captan	Ftalimida	0,12	alta	alta	atóxico	curta
Carbaryl	Carbamato	0,13	média	alta	alta	curta
Chlorotalonil	Derivado da Ftalonitrila	0,15	baixa	alta	baixa	curta
Clofentezine	Orto-halo Fenil Tetrazina substituída	0,02	média	alta	atóxico	curta
Cloreto de Cálcio	Sal	2,0	baixa	-	-	-
Deltamethrine	Piretróide Sintético	0,001	média	alta	alta	curta
Diazinon	Organofosforado	0,06	média	alta	alta	curta
Dichlobenil	Benzonitrila Substituída	4,0	média	atóxico	baixa	longa

Tabela1: Continuação						
Diflubenzuron	Derivado da Uréia	0,025	baixa	baixa	baixa	curta
Dimethoate	organofosforado	0,03 a 0,05	média	alta	alta	curta
Dithianon	Antraquinona	0,056 a 0,075	média	alta	atóxico	curta
Diuron	Derivado da Uréia	2,5 a 3,0	baixa	*	baixa	média
Dodine	Guanidine	0,032 a 0,065	média	alta	baixa	curta
Enxofre	Enxofre	0,4	baixa	atóxico	atóxico	-
Ethion	Organofosforado	0,075	alta	*	baixa	*
Fenarimol	Pirimidina	0,005	baixa	alta	atóxico	média
Fenitrothion	Organofosforado	0,075	média	alta	alta	curta
Fenpropathrin	Piretróide Sintético	0,015	média	alta	alta	curta
Fenthion	organofosforado	0,05	média	alta	alta	curta
Folpet	Ftalimida	0,12	alta	alta	atóxico	curta
Fosetyl-Al	Monoetil Fosfite Metálico	0,2	baixa	*	*	curta
Glyphosate	Derivado da Glicina	0,41 a 2,05	baixa	baixa	baixa	curta
Hipoclorito de Sódio	Sal	0,01	alta	-	-	-
Malathion	Organofosforado	0,1	média	alta	alta	curta
Mancozeb	Ditiocarbamato	0,16	alta	alta	atóxico	curta
Metalaxyl	Alalinato	0,0007 a 0,001 / m ²	baixa	*	*	curta
Óleo Mineral	Hidrocarboneto	0,1	baixa	*	baixa	*

Paraquat	Dipiridílio	0,4 a 0,8	alta	alta	*	longa
Phosalone	Organofosforado	0,06	alta	alta	média	curta
Pirimicarb	Carbamato	0,015 a 0,025	média	alta	alta	curta
Propargite	Derivado do Fenoxi Ciclohexil	0,072	baixa	baixa	baixa	curta
Simazine	Triazina	2,5 a 4,0	baixa	*	baixa	média
Thiabendazol	Benzimidazol	0,07	baixa	atóxico	atóxico	curta
Thiram	Ditiocarbamato	0,2	alta	*	baixa	*
Tiofanato Metílico	Benzimidazol	0,05	média	alta	atóxico	curta
Triadimefon	Triazol	0,035	alta	média	atóxico	média
Trichlorfon	Organofosforado	0,12 a 0,15	média	*	média	curta
Triforine	Piperazina	0,024	alta	alta	atóxico	curta
Vamidotion	Organofosforado	0,037 a 0,05	alta	média	média	curta

Observação:

Persistência no solo e ambientes	Curta	Meia vida até 90 dias
	Média	Meia vida de 91 a 180 dias
	longa	Meia vida acima de 180 dias
	*	Meia vida desconhecida
Toxicidade	*	Desconhecida

3.2.3. Legislação

A inexistência de uma lei de âmbito nacional perdurou até 1989, quando houve, então, a criação da Lei dos Agrotóxicos (Lei nº 7.802/89), representando um importante avanço para a instrumentalização do Estado e da sociedade contra os efeitos devastadores, para o homem e o meio ambiente, do emprego indiscriminado dos produtos agrotóxicos.

No entanto, o absoluto negligenciamento dos setores públicos, tanto na condução das indispensáveis campanhas informativas e educativas sobre a matéria, quanto na fiscalização do cumprimento da legislação, tem comprometido a eficácia da Lei. Observa-se que, mesmo em regiões mais desenvolvidas, o comércio de produtos agrotóxicos com utilização já proibida no país, continua a ocorrer sem qualquer ação fiscalizadora ou repressora pelas instituições competentes.

Com a criação da Lei nº 9.974 de 2000, que altera a Lei anterior, visou-se proporcionar as condições para ações preventivas às intoxicações de trabalhadores cujas atividades profissionais os obriguem à exposição a esses produtos. Para tanto, entre outras providências, institui que os respectivos empregadores ofereçam-lhes a realização periódica de exames especializados destinados à detecção de resíduos agrotóxicos. Prevê também, mecanismo que obriga o setor público ao controle efetivo dessas ocorrências, no âmbito das unidades encarregadas pelo Sistema de Vigilância Epidemiológica dos Estados da Federação.

Quanto ao controle da poluição de corpos d'água, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece, através da Resolução nº 20 de 18 de junho de 1986, os limites de substâncias tóxicas (incluindo agrotóxicos) em água doce, dependendo da sua classificação quanto ao seu destino.

No entanto, de acordo com o Artigo 35, compete aos órgãos de controle ambiental a aplicação desta Resolução, cabendo-lhes a fiscalização para o cumprimento da legislação, bem como a aplicação das penalidades previstas, inclusive a interdição de atividades industriais poluidoras. Além disso, segundo o Artigo 36, na inexistência de entidade estadual encarregada do controle ambiental ou se existindo, apresentar falhas, omissões ou

prejuízo sensíveis aos usos estabelecidos para as águas, a Secretaria Especial do Meio Ambiente poderá agir diretamente, em caráter supletivo.

3.2.4. Impactos Ambientais

Impacto Ambiental, segundo a Resolução 001/86 do CONAMA, é qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetem: a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais.

Sabe-se que grande parte dos agrotóxicos, quando mal utilizados, podem atingir não só a espécie alvo, mas também destruir os recursos naturais em áreas maiores, contaminar a fauna e a flora da região onde são aplicados (GUIVANT, 1992).

A aplicação de agrotóxicos voláteis, mesmo que efetuada com os cuidados necessários, acaba contaminando a atmosfera. O impacto dos defensivos agrícolas sobre o ar está relacionado com a natureza química e física dos mesmos, do método de aplicação e das condições atmosféricas. Após a pulverização, ocorre a evaporação progressiva das formulações emulsionadas, que são transportadas pela atmosfera devido à sua volatilidade, co-distilação, fotodecomposição e ação dos ventos (GOOLSBY et al., 1997; OLIVEIRA, 1997). Uma vez na atmosfera, estes compostos podem ser dispersos pelas correntes de ar e voltar a ser depositados no solo e em cursos de água, que estão frequentemente localizados em áreas distantes da origem de aplicação dos compostos (GOOLSBY et al., 1997).

A contaminação dos solos e a sua conseqüente desertificação ocorre, principalmente, devido à falta de controle e monitoramento da produção e da aplicação dos agrotóxicos (BAIRD, 1995). Os solos, segundo PRIMAVESI (1997) são destruídos pela exposição ao sol e à chuva; pela compactação por máquinas pesadas; pela adubação elevada; e pela esterilização dos solos a partir do uso de herbicidas persistentes no meio ambiente, evitando a germinação de qualquer semente.

As atividades de irrigação ou mesmo a chuva propiciam o movimento das substâncias químicas do solo em todos os sentidos, de acordo com o movimento da água. Entretanto, segundo BUCHELI et al. (1998), a contaminação dos aquíferos subterrâneos é mais severa quando há aplicação direta de agrotóxicos nos cultivos e, mais amena, quando ocorre precipitações e lixiviações que contêm resíduos de agrotóxicos. Durante longos eventos de precipitações, a maior parte dos pesticidas atinge os aquíferos, além de contaminar profundidades maiores do solo.

A contaminação dos recursos hídricos por agrotóxicos tem sido frequentemente divulgada através de estudos de monitoramento ambiental e de estudos realizados em estações de tratamento e abastecimento da água para consumo humano (DRISS *et al.*, 1993; CHIRON & BARCELÓ, 1993; HOGENDOORN *et al.*, 1996; JINNO *et al.*, 1996; e GRIFFINI *et al.*, 1999).

A contaminação da Bacia Hidrográfica do Rio do Peixe por agrotóxicos ocorre através da lavagem de frascos contendo pesticidas e máquinas pulverizadoras, além da transferência natural destes compostos químicos pelas chuvas. Essas águas de lavagem são descartadas diretamente nos rios que compreendem a Bacia Hidrográfica, em geral, sem nenhum tipo de tratamento. Sabendo-se que a Bacia Hidrográfica do Rio do Peixe é responsável pelo abastecimento das cidades vizinhas, a população, como consequência, corre sério risco de contaminação por agrotóxicos.

3.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1994).

A adsorção pode ocorrer tanto por mecanismos físicos como por mecanismos químicos (FOUST, 1980). A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação.

Na adsorção química, ou quimissorção, há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, onde há a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Por esta razão, somente a adsorção física é apropriada a uma operação cíclica. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada).

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorbabilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior.

A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas.

Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. No entanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso.

A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, que, em geral, é um processo exotérmico onde altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido. Baixas temperaturas são favoráveis à adsorção embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outros fatores.

De um modo geral, os seguintes parâmetros operacionais devem ser considerados: tipo de adsorvente, concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (FOUST, 1980).

3.3.1. Termodinâmica da Adsorção

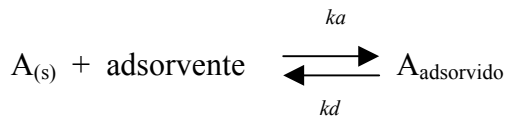
Para se estimar a capacidade de adsorção de um dado adsorvente, é essencial ter informações do equilíbrio de adsorção.

Vários estudos têm sido conduzidos para se determinar a quantidade de espécies adsorvidas sob condições determinadas (concentração e temperatura) ou a seletividade do processo de adsorção quando dois ou mais compostos adsorvíveis estão presente na solução (SUZUKI, 1990; FOUST, 1980; RUTHVEN, 1994; GEANKOPLIS, 1993).

Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida Q_e e a concentração da fase fluida C_{eq} a uma dada temperatura é chamada de *Isoterma de Adsorção*.

Em geral, para a adsorção física numa superfície homogênea em concentrações suficientemente baixas, a isoterma deve se aproximar à forma linear, onde a inclinação

limite na região de baixa concentração é chamada de constante da lei de *Henry* (K), ou *constante de equilíbrio termodinâmico* (Equação 1):



$$K = \frac{ka}{kd} \quad (1)$$

onde: $A_{(s)}$ = adsorbato na solução

$A_{\text{adsorvido}}$ = adsorbato no interior do sólido adsorvente

ka = constante de velocidade de adsorção

kd = constante de velocidade de dessorção

A lei de Henry corresponde fisicamente à situação em que a fase adsorvida está tão diluída que não existe competição por sítios adsorptivos nem interações entre as moléculas adsorvidas. Em maiores concentrações ambos os efeitos tornam-se importante, modificando a forma da isoterma (RUTHVEN, 1994).

Dependendo do sólido adsorvente, existem vários tipos de isotermas, sendo que a maioria das isotermas de adsorção física pode ser agrupada em cinco tipos, que foram classificadas segundo BRUNAUER *et al* (1936), frequentemente chamada de classificação de BET (Figura 1).

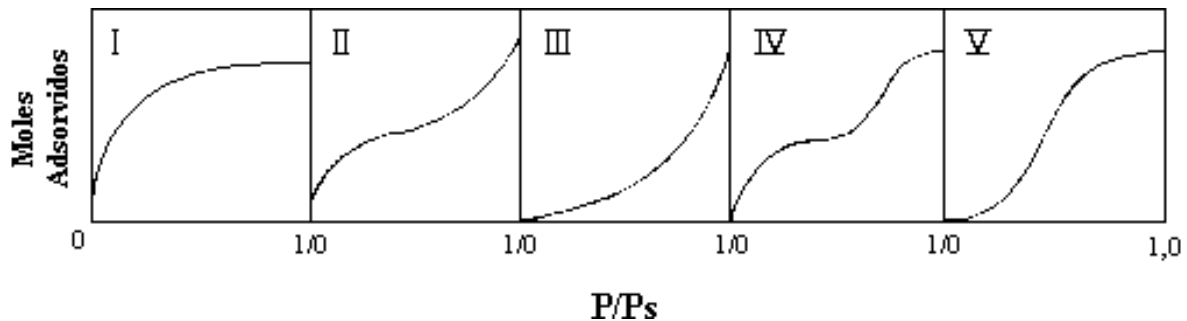


Figura 1: Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer *et al.* (1936).

onde: $P/P_S = P/P_0 =$ pressão relativa

$$\text{Moles Adsorvidos} = [\text{gmol}/\text{g}_{\text{adsorvente}}]$$

As isotermas de adsorção indicam:

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

As isotermas para sólidos microporosos (microporos $< 2\text{nm}$), nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato, são normalmente representadas pelo tipo I. Isto acontece porque com estes adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos. Ocasionalmente se os efeitos de atração intermolecular são grandes, a isoterma do tipo V é observada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, este muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato (mesoporos: 2 a 50 nm e macroporos: $>50\text{nm}$). Isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros. Nestes sistemas, existe uma progressão contínua com aumento das camadas levando a uma adsorção de multicamadas e depois para condensação capilar. O aumento na capacidade a altas concentrações acontece devido à condensação capilar nos poros de maior diâmetro (RUTHVEN, 1984).

3.3.1.1. Isoterma de Langmuir

Uma isoterma simples com alguma base teórica e aplicável na adsorção em superfícies homogêneas com pouca interação entre as moléculas adsorvidas (soluto diluído) é a isoterma de Langmuir. A isoterma de Langmuir é caracterizada por uma aproximação monotônica a uma quantidade limite de adsorção, e que se presume corresponder à formação de uma monocamada, (comportamento esperado para a quimissorção).

A expressão da isoterma do Langmuir é representada pela equação 2:

$$Q_e = \frac{q_0 \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (2)$$

onde q_0 [mg/g_{carvão}] e b [L_{solução}/g_{carvão}] são os parâmetros de Langmuir: q_0 representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada e b está relacionado com a constante de equilíbrio de Langmuir, Kl , que é dada pela equação 3:

$$Kl = q_0 \cdot b \quad (3)$$

A isoterma falha em muitos aspectos e essas falhas devem-se, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície. No entanto, apesar das limitações, a equação de Langmuir se ajusta, razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas.

A forma da isoterma é uma maneira de prever se a adsorção é favorável ou desfavorável (WEBER & CHAKRAVORTI, 1974). Os parâmetros podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional, R_L , definido pela equação 4 (HALL *et al.*, 1966), que possibilita avaliar a forma da isoterma.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

onde C_0 = concentração inicial da solução [mg_{adsorbato}/L_{solução}]

O valor de R_L indica a forma da isoterma, de acordo com a Tabela 2:

Tabela 2: Fator de Separação e tipo de Isoterma:

Fator de Separação, R_L	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

3.3.1.2. Isoterma de Freundlich

Outro modelo de isoterma freqüentemente aplicado é o modelo de Freundlich, considerado empírico. É possível interpretá-lo teoricamente em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo se aplica bem em dados experimentais de faixa de concentração limitada (SUZUKI, 1990).

A equação de Freundlich (Equação 5) foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato (RUPP, 1996).

O modelo de Freundlich não limita a capacidade de adsorção, deixando a quantidade adsorvida ir até o infinito quando a concentração aumenta. É aplicada somente abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação) onde ocorre a condensação ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é mais significativo (SUZUKI, 1990).

$$Q_e = K.C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

onde, Q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida [mg/g_{carvão}], C_{eq} é a concentração de equilíbrio na fase líquida [mg/L] e K e n são os parâmetros empíricos de Freundlich, sendo constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (CIOLA, 1981). 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.

A desvantagem desta isoterma empírica é que ela não se reduz à Lei de Henry a concentrações próximas de zero (FRITZ & SCHLÜNDER, 1981) e, como dito anteriormente, sua aplicabilidade é restrita a um intervalo de concentração limitado.

3.3.1.3. Isoterma de BET

Este tipo de isoterma é bastante utilizado na caracterização de área superficial de carvões (RUTHVEN, 1984).

Brunauer, Emmet e Teller (1936) desenvolveram um modelo simples de isoterma que leva em consideração a adsorção em multicamadas, permitindo calcular a capacidade da monocamada e a área superficial do carvão. As seguintes simplificações são consideradas:

- a adsorção ocorre em multicamadas independentes e imóveis;
- equilíbrio é alcançado para cada camada;
- além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual a condensação.

A isoterma BET é expressa pela equação 6:

$$Q_e = \frac{q_0 \cdot b \cdot C_{eq}}{(C_s - C_{eq}) \left[1 + (b - 1) \cdot \frac{C_{eq}}{C_s} \right]} \quad (6)$$

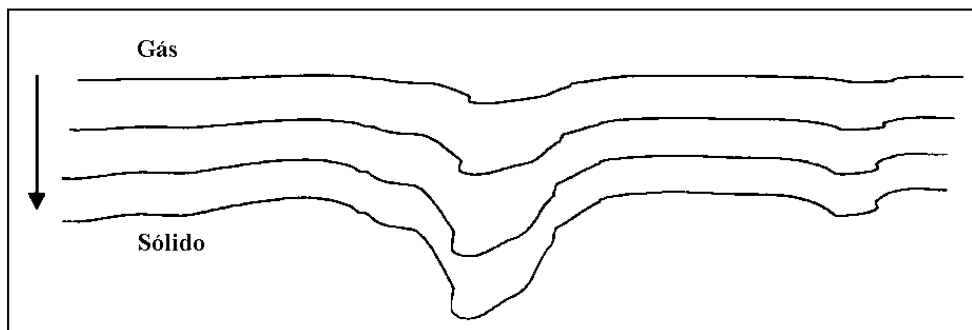
onde que Q_e e q_0 têm o mesmo significado que a de Langmuir, b está relacionado com a saturação em todas as camadas, C_{eq} é a concentração de equilíbrio no fluido e C_s é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas.

As isotermas de BET são caracterizadas pela forma de "S", conforme as isotermas do tipo II da Figura 1.

3.3.1.4. Teoria do Potencial de Dubinin-Polanyi

A isoterma derivada da teoria do potencial tem demonstrado ser útil na interpretação de adsorção por condensação capilar. As “curvas características” de adsorção obtidas são descritas como independentes da temperatura. Polanyi (1914) primeiramente formalizou o conceito de forças de campo superficiais representados por superfícies equipotenciais acima da superfície do sólido (Figura 2), sendo que cada espaço entre essas superfícies equipotenciais é capaz de definir um volume de gás adsorvido. A curva característica é independente da temperatura desde que o potencial de adsorção expresse o trabalho das forças de dispersão serem independentes (YANG, 1987).

Teoria do Potencial de Adsorção (Dubinin-Polanyi-Radushkevich)



Forças de campo superficiais podem ser representadas como superfícies equipotenciais

Figura 2: Representação das superfícies equipotenciais do modelo do potencial de Dubinin-Polanyi.

A teoria do potencial é muito importante quando se tem uma curva obtida numa dada temperatura, pois é possível através desta, prever a adsorção para todas temperaturas para um mesmo sistema gás-sólido. Deve-se ressaltar a importância deste modelo, pois se pode obter uma isoterma universal através de dados de adsorção de um gás. Sendo assim, é capaz de estender isotermas para outros tipos de gases num mesmo adsorvente (RUTHVEN, 1984, YANG, 1987).

A extensão da microporosidade é comumente avaliada pela aplicação da equação de Dubinin-Radushkevich (DR). Dubinin (1945) assumiu uma distribuição gaussiana para a curva característica, resultando na equação seguinte, chamada de *Equação de Dubinin-Radushkevich* (DR) (Equação 7):

$$W = W_0 \cdot e^{-\left(\frac{\varepsilon}{E_0}\right)^n} \quad (7)$$

onde:

W = Volume total de poros

W₀ = Volume de microporos

E₀ = Energia característica de adsorção

ε = Potencial de adsorção, dado pela Equação 8:

$$\varepsilon = RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (8)$$

No caso da existência de duas estruturas de microporos, utiliza-se a equação 9:

$$W = W_{o_1} e^{-\left(\frac{\varepsilon}{E_1}\right)^2} + W_{o_2} e^{-\left(\frac{\varepsilon}{E_2}\right)^2} \quad (9)$$

A equação de Dubinin & Radushkevich permite obter o volume de microporos através dos dados de adsorção a baixas pressões relativas da isoterma de adsorção ($P/P_0 < 0,04$), além da energia característica de adsorção.

A análise das isotermas de adsorção de N_2 a 77K por diferentes métodos, com o método Dubinin e o método t permite a caracterização da estrutura microporosa e a dimensão média dos poros (L_m). Este último parâmetro é determinado através da energia característica de adsorção (E_0) (Equação 10):

$$L_m = 4,691 \cdot e^{-0,0666 \cdot E_0} \quad (10)$$

O volume de mesoporos pode ser calculado pela subtração do volume de microporos (W_0) obtido da equação DR, do volume total de poros (isto é, a quantidade adsorvida a $P/P_0=0,98$).

3.3.2. Caracterização Textural

A distribuição do tamanho dos mesoporos e a sua correspondente área superficial são calculadas a partir da histerese de acordo com a teoria de BJH (Barrett, Joyner e Halenda, 1951) que é baseada na equação de Kelvin e representa a pressão relativa (P/P_0) em equilíbrio com o sólido poroso e o tamanho dos poros onde a condensação capilar acontece.

Posteriormente, a equação de DR foi generalizada por Dubinin e Astakhov (1970), onde o parâmetro n na equação de Dubinin-Astakhov foi originalmente considerado como valor inteiro e $n = 1, 2$ e 3 , correspondem à adsorção na superfície, em microporos e ultramicroporos, respectivamente, onde a molécula adsorvida perde 1, 2 ou 3 graus de liberdade. Quando $n = 2$, a equação de DA torna-se idêntica à equação de DR; e quando $n = 1$, a equação é reduzida à equação de Freundlich (SUZUKI, 1990). No entanto, n não é necessariamente um valor inteiro, pois é função da magnitude relativa do tamanho molecular do adsorbato e do tamanho do poro.

Deve-se ter cuidado ao interpretar os desvios do plote DR, pois alguns são originados da difusão ativada (Figura 3). Estes desvios são caracterizados por uma deflexão no plote DR em valores baixos de P/Po.

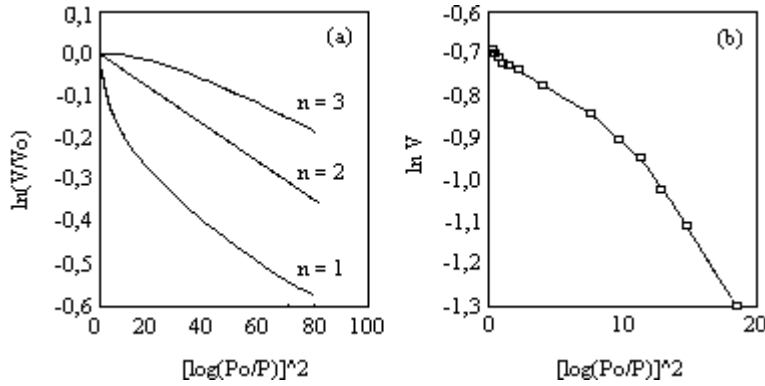


Figura 3: Desvios da Equação DR (a) e desvios devido à difusão ativada (b) (MARSH, 2002).

Horváth e Kawazoe (1983) propuseram um método para a determinação da distribuição do tamanho dos poros que é baseado na adsorção de nitrogênio a 77K e a baixos valores de pressões relativas da isoterma de adsorção. A Equação 11 é utilizada para a obtenção do tamanho dos poros.

$$R.T.\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = K \cdot \frac{N_S \cdot A_S + N_A \cdot A_A}{\sigma^4(l-d)} \cdot \left[\frac{\sigma^4}{3\left(l-\frac{d}{2}\right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9\left(l-\frac{d}{2}\right)^9} - \frac{\sigma^4}{3\left(\frac{d}{2}\right)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9\left(\frac{d}{2}\right)^9} \right] \quad (11)$$

onde:

K = número de Avogadro

N_S = número de átomos por unidade de área do adsorvente

N_A = número de moléculas por unidade de área do adsorbato

$(l-d)$ = tamanho do poro efetivo, onde $d = d_S + d_A$

d_S = diâmetro da molécula de adsorvente

d_A = diâmetro da molécula de adsorbato

l = distância entre 2 camadas de adsorvente

$$\sigma = 0,858 \cdot d/2$$

A_S é dada pela Equação 12 e A_A pela Equação 13:

$$A_S = \frac{6 \cdot m \cdot c^2 \cdot a_S \cdot a_A}{\frac{a_S}{x_S} + \frac{a_A}{x_A}} \quad (12)$$

$$A_A = \frac{3 \cdot m \cdot c^2 \cdot a_A \cdot x_A}{2} \quad (13)$$

onde:

m = massa de um elétron

c = velocidade da luz

a_S = polaridade do adsorvente

a_A = polaridade do adsorbato

x_S = susceptividade magnética do adsorvente

x_A = susceptividade magnética do adsorbato

3.3.3. Obtenção da Isoterma de Adsorção em Batelada

Quando a adsorção ocorre em batelada, com volume finito, a concentração do fluido diminui com o progresso da adsorção. Neste caso, a quantidade de adsorbato contida no sólido Q_e [mg/g] é calculada através do balanço de massa (Equação 14):

$$Q_e = \frac{V}{w} \cdot (C_0 - C) \quad (14)$$

onde V é o volume da solução [L]; C_0 é a concentração inicial da solução [mg/L]; C é a concentração de equilíbrio [mg/L] e w é a massa de adsorvente utilizada [g].

3.3.4. Adsorção em Leito Fixo

Processos atuais de adsorção são em muitos casos associados com adsorção em coluna em que partículas adsorventes são empacotadas em uma coluna onde o fluido, que contém um ou mais componentes de adsorbatos, passa por esta coluna (SUZUKI, 1990).

Nesse processo o objetivo é reduzir a concentração do efluente de modo que não exceda a um valor pré-definido na saída da coluna. Inicialmente, quando o sólido não está saturado, a concentração na saída da coluna é menor do que na entrada; com o progresso da adsorção, o leito vai ficando saturado pelo adsorbato, momento então que deve haver a troca do adsorvente, podendo este ser substituído ou regenerado.

A determinação da concentração da solução efluente do leito fixo em função do volume de solução injetado no leito, ou do tempo de adsorção ($C/C_0 \times t$) fornece curvas de ruptura. Essa técnica permite obter por integração a quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente, em função da concentração inicial de adsorbato.

Para efetivar o cálculo da capacidade máxima de adsorção em condições dinâmicas realiza-se um balanço de massa na coluna, utilizando o conceito de tempo estequiométrico (Equação 15).

{Tempo estequiométrico} = {tempo que o adsorbato demora a passar pelos espaços vazios da coluna} + {tempo de adsorção na coluna}.

$$t_{st} = \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) . dt \quad (15)$$

onde C é a concentração de saída e C_0 é a concentração inicial do efluente.

Resolvendo a integral, obtém-se o tempo estequiométrico da coluna.

Com o tempo estequiométrico, é possível calcular a quantidade adsorvida por grama de carvão (q) através da equação 16:

$$q = \frac{Q \cdot C_0 \cdot t_{st}}{V(1 - \varepsilon)\rho} - \frac{\varepsilon \cdot C_0}{1 - \varepsilon} \quad (16)$$

onde Q é a vazão do efluente, V é o volume do leito, ε é a porosidade do leito, C_0 é a concentração inicial do efluente e ρ é a densidade do carvão.

Realizando-se ensaios com diferentes concentrações iniciais, obtém-se vários pontos da isoterma.

3.4. MÉTODOS GERAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS/EFLUENTES CONTENDO PESTICIDAS

Existem diversos métodos que são empregados em tratamentos de águas/efluentes contendo pesticidas. Dentre eles se encontram: Adsorção em Carvão, Tratamento biológico, Processos de Oxidação (Ozônio, Peróxido de Hidrogênio, Cloro, Irradiação Ultravioleta) e Processos Oxidativos Avançados (Fotocatálise, Reagente Fenton, Sistemas combinados de O₃/H₂O₂/UV).

3.4.1. Adsorção de pesticidas em carvão

Vários estudos têm se voltado à remoção de pesticidas de efluentes aquosos, devido, principalmente, à elevada contaminação das águas por agrotóxicos e da recente descoberta dos poderes devastadores destes compostos químicos sobre o meio ambiente e sobre o homem. Recentes trabalhos tratam da remoção de agrotóxicos por adsorção em carvão ativado (granulado ou em pó) tanto de águas de abastecimento humano quanto de efluentes de indústrias de pesticidas e resíduos de lavagem de tanques e máquinas utilizadas na pulverização em plantações diversas. Durante um dia típico de trabalho, somente uma instalação de lavagem de frascos e máquinas é capaz de encher cerca de 200 tanques de 1000 litros, criando um problema ecológico sério nos rios que recebem este efluente (Sittoni e Flaim, 1986).

TOLLER & FLAIM (1987) desenvolveram uma unidade filtrante para a remoção de pesticidas originados da lavagem de tanques e frascos utilizados na aplicação de pesticidas sobre plantações de maçãs. O leito filtrante era constituído de turfa, argila, esterco de gado e calcário dolomítico, sendo que a concentração dos pesticidas no efluente a ser tratado se encontrava entre 26 e 1820 miligramas por litro. A média da eficiência de remoção resultou maior do que 99% para os pesticidas *dodine*, *metil azinphos*, *oxicloreto de cobre*, *etil clorpyrifos*, *triadimefon*, *bitertanol*, *dithianon*, *fenarimol*, *cyhexatin*, *benzomate*, *dinocap* e *benomyl* e a eficiência de remoção para o *vamidotion* ficou em 61% e para o enxofre 73%.

O carvão granulado (GAC) é o adsorvente normalmente utilizado em colunas de leito fixo (KOURAS *et al.*, 1998), apresentando algumas vantagens em relação à utilização de carvões em pó (PAC), como, por exemplo, fácil manejo e a possibilidade de aplicação de um processo de regeneração do carvão. Baseado em experimentos pilotos, SMETHAN *et al.* (1994) demonstraram que filtros de carvão granulado com tempo de contato variando entre 6 e 30 minutos podem remover eficientemente triazina e alguns pesticidas clorados operando entre 29 e 222 dias. No entanto, estes leitos requerem um apreciável investimento em equipamento, bem como um alto custo de operação e manutenção.

A aplicação de carvão em pó é comumente empregada em plantas de tratamento de água para a remoção de sabor e odor podendo ser adicionado em diferentes etapas do tratamento (NAJM *et al.*, 1991). Ele oferece certas vantagens em relação ao carvão granulado como menor custo e flexibilidade de operação. MILTNER *et al.* (1989) verificaram que a adição de carvão em pó utilizada em plantas de tratamento de água com o objetivo de remover sabor e odor era igualmente eficiente na remoção de alguns pesticidas. Em estudo realizado por KOURAS *et al.* (1995) a eficiência de remoção do fungicida *Dodine* aumentou após a adição de carvão em pó depois de 30 minutos da adição de coagulantes, durante o processo de floculação que o seguia.

Segundo HEIJMAN & HOPMAN (1999) a performance do adsorvente depende não somente das propriedades moleculares do pesticida mas também das propriedades da matéria orgânica natural presente no efluente/água a ser tratado. A concentração de matéria orgânica é normalmente 1000 vezes maior do que a concentração do pesticida, influenciando negativamente na remoção do poluente pelo carvão, pois atua competitivamente com os compostos orgânicos alvos, reduzindo a capacidade de remoção destes compostos sobre o carvão (MORRIS & NEWCOMBE, 1993; NAJM *et al.*, 1990, 1991).

No entanto, a eficiência de remoção de um dado composto químico pelo adsorvente depende de vários fatores, dentre eles: área superficial do adsorvente, o volume dos poros e a composição química superficial.

De acordo com GULLÓN *et al.* (2000) nem sempre um adsorvente que possui uma grande área superficial se mostra eficiente na remoção de um dado poluente, pois

adsorventes com grandes áreas superficiais são formados basicamente por microporos diretamente acessíveis da superfície tornando a adsorção mais difícil do que se houvesse mesoporos intermediando o caminho a ser percorrido pelo adsorbato. Além disso, a velocidade de adsorção torna-se mais elevada com a presença de poros na faixa de micro-mesoporos, devido à estrutura mais aberta dos poros, facilitando a entrada do adsorbato até os sítios adsorptivos.

HSIEH e TENG (1999) avaliaram a eficiência de carvões possuindo áreas superficiais semelhantes mas distribuição do tamanho dos poros bem variada. Constataram que um caminho longo de difusão nos microporos resulta na maior probabilidade de ocorrer o bloqueamento dos poros, e, conseqüentemente, em uma menor cobertura. Com a existência de mesoporos, o caminho de difusão dos microporos a partir dos mesoporos é menor, ocorrendo a aceleração da difusão para o interior dos microporos e aumentando o equilíbrio de cobertura da superfície microporosa. Além disso, a importância do volume de mesoporos na capacidade de adsorção tornou-se mais evidente para adsorbatos com maiores diâmetros moleculares, podendo ser atribuído ao fato de que os mesoporos reduzem o comprimento do caminho de difusão dos microporos exercendo um impacto mais forte na difusão de moléculas maiores.

Um estudo realizado por OTHMAN *et al.* (2000) avaliou a eficiência de remoção de 4-nitrofenol e matéria orgânica da água por diferentes carvões em condições dinâmicas de operação. Foram analisados 7 adsorventes: 2 carvões comerciais e 5 carvões originados da combustão incompleta de um outro carvão utilizado para a geração de eletricidade. Dentre estes 5 carvões, 3 foram ativados, demonstrando um aumento na sua área superficial.

Os carvões foram avaliados em termos de sua máxima capacidade de adsorção [mg/g] e taxa de carvão utilizada (*carbon usage rate – CUR*) que é a massa de carvão requerida por unidade de volume de água a ser tratada [g/L]. Os resultados mostraram que o adsorvente com uma maior quantidade de meso e macroporos teve uma melhor performance na remoção de matéria orgânica, devido à combinação de sua elevada área superficial com uma vasta distribuição de tamanho dos poros, tornando-o hábil na remoção tanto de compostos com alto peso molecular quanto de baixo peso molecular. A performance dos 3 carvões ativados na remoção de 4-nitrofenol em termos de tempo de

serviço ou volume de efluente tratado foi pior do que a performance de um dos carvões comerciais e melhor do que o outro carvão comercial, consistente com a área superficial microporosa e com a capacidade de adsorção.

A composição química superficial do carvão também influencia na sua capacidade de adsorção, sendo que os grupos químicos presentes na superfície do carvão são consequência do método de ativação sofrido pelo mesmo. Na maioria dos casos, existem grandes quantidades de heteroátomos na superfície do carvão, como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, fósforo e enxofre. Estes heteroátomos são derivados do material que compõe o carvão e são quimicamente ligados à superfície do mesmo durante o processo de síntese formando estruturas carvão-heteroátomos, sendo que as mais comuns são as estruturas de carvão-oxigênio.

O tratamento de carvões com agentes oxidantes introduz 3 tipos de complexos de oxigênio na superfície do adsorvente: ácidos, básicos e neutros. A fixação de grupos ácidos torna o carvão mais hidrofílico, além de afetar a sua área superficial e textura de seus poros. Esta mudança na química superficial do carvão devido à formação de complexos ácidos de oxigênio afeta o seu comportamento quando utilizadas como adsorventes (PRADHAN e SANDLE, 1999). Muitos estudos têm mostrado que a quantidade e a natureza dos complexos da superfície em geral tem mais influência do que a área superficial e a porosidade dos adsorventes na adsorção de compostos inorgânicos de soluções aquosas em carvões ativados.

BANSAL e DHAMI (1977) mostraram como carvões contendo uma grande quantidade de estruturas de carvão-oxigênio adsorviam mais metanol e menos benzeno do que carvões com menor quantidade destas estruturas. DRIEL (1986) examinou a adsorção competitiva entre metanol e tolueno por carvões mais oxidados e verificou a adsorção preferencial de metanol pelos mesmos. OGINO (1992) mostrou que a quantidade de fenol adsorvida diminuía com o aumento da quantidade de grupos oxigenados na superfície do carvão e que este comportamento era atribuído à adsorção competitiva entre o fenol e água nos carvões mais oxidados. CONSIDINE *et al* (2001) avaliaram a eficiência de remoção em fase aquosa de 2-metilisoborneol – MIB (molécula odorífera) – por carvões de mesma porosidade mas possuindo composições químicas superficiais bem variadas. Os resultados

mostraram que a adsorção de MIB, que é um composto hidrofóbico, é prejudicada pela presença de grupos oxigenados na superfície do carvão, que corresponde a carvões com superfícies mais hidratadas.

As características de adsorção de fenol e clorofenóis em 4 carvões com áreas superficiais variadas e composição química superficial distintas foram descritas por JUNG *et al* (2001). Ele observou que o comportamento da adsorção destes compostos não é afetado pelas propriedades físicas dos carvões, sendo basicamente afetado pelas interações químicas.

3.4.2. Tratamento Biológico

A biodegradação de compostos químicos é um dos mecanismos mais importantes para a decomposição de compostos orgânicos sendo os microorganismos os agentes mais importantes da degradação. No entanto, a degradação é um processo muito específico onde o crescimento de alguns microorganismos pode ser inibido por um composto químico recalcitrante. Se a degradação ocorre, é muito provável que esta seja resultante de atividade enzimática, podendo até mesmo ocorrer imediatamente ou apenas depois de um período de adaptação dos microorganismos aos compostos químicos (BOETHLING, 1993).

Tratando-se de pesticidas, uma razão da persistência destes ao meio ambiente é que os microorganismos são incapazes de degradá-los, ou os degradam muito lentamente (ALEXANDER, 1981).

KATAYAMA e MATSUMURA (1993) verificaram que existe grande possibilidade de um microorganismo mostrar preferência por outros substratos orgânicos ao invés dos pesticidas no meio. Outro problema da biodegradação dos agrotóxicos está relacionado aos níveis nutricionais, onde a falta de um poluente pode ser um fator limitante quando o recalcitrante permanece ligado a alguns componentes do meio, evitando a atividade de degradação pelos microorganismos, como observado por LANGLOIS *et al.* (1970) com o pesticida *heptachlor* e a caseína.

3.4.3. Processos Oxidativos Avançados

Processos de transferência de elétrons em meio aquoso podem gerar espécies reativas como os radicais hidróxido ($\cdot\text{OH}$) e superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Eles então podem ser usados quimicamente para decompor um poluente em produtos menos tóxicos. Alternativamente, a luz pode ser usada diretamente para quebrar fotoliticamente as ligações da molécula de poluente. Estes processos são chamados de Processos Oxidativos Avançados (POAs), em que muitos processos oxidativos como TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Foto-Fenton e processos com ozônio (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) são aplicados com este objetivo.

A tabela 3 apresenta o potencial de oxidação de algumas substâncias. Quanto maior é o valor, mais forte é o agente oxidante.

Tabela 3: Potencial de oxidação de algumas substâncias (GALVEZ & RODRIGUEZ, 2002).

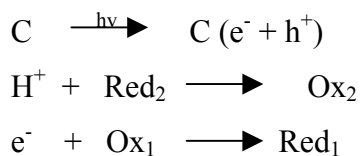
Reagente Oxidante	Potencial de Oxidação [eV]
Flúor	3,06
Radical Hidroxil ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Dióxido de Cloro	1,57
Gás Cloro	1,36
Oxigênio	1,23
Hipoclorito	0,94
Iodo	0,54
Radical Superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$)	-0,33

3.4.3.1. Fotocatálise

A fotocatalise pode ser utilizada no tratamento de águas contendo substâncias tóxicas, como por exemplo, pesticidas.

Trata-se da combinação de fotoquímica com catálise, onde luz e catalisador são necessários para acelerar a reação química. A fotocatalise pode ser definida como “a aceleração da fotoreação pela presença de um catalisador” (GALVEZ & RODRIGUEZ, 2002).

O mecanismo da fotoreação se inicia com a absorção de um fóton de luz por um catalisador (semicondutor), levando ao aparecimento do par elétron/vacância (e^-/h^+). Os elétrons excitados são transferidos à espécie redutiva (Ox_1) ao mesmo tempo em que o semicondutor recebe elétrons da espécie oxidativa (Red_2) que ocupa as vacâncias. Em ambas as direções, o fluxo de elétrons é nulo e o catalisador permanece inalterado.



A fotocatalise heterogênea utiliza a irradiação de um sólido semicondutor estável para estimular a reação na interface sólido/solução, em que este é recuperado sem alterações depois de muitas trocas do sistema redox.

A figura 4 representa um esquema da reação fotocatalítica

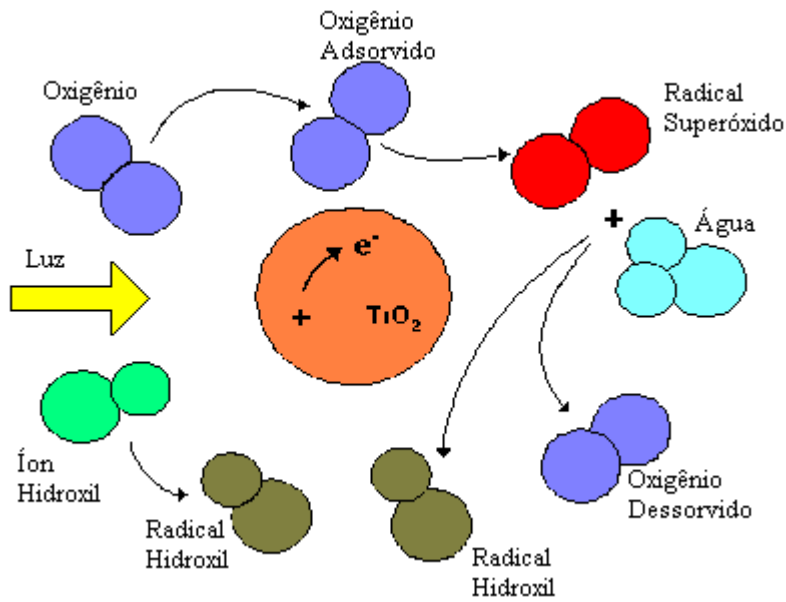
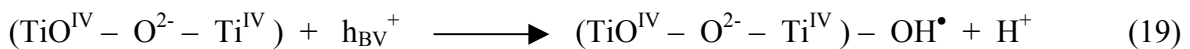
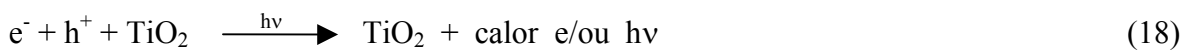


Figura 4: Esquema da reação fotocatalítica

O dióxido de titânio (TiO_2) tem demonstrado ser o catalisador mais ativo (GALVEZ & RODRIGUEZ, 2002). Portanto, a degradação de pesticidas presente em efluentes utilizando suspensão de TiO_2 irradiado é o processo mais promissor neste campo que tem crescido muito rapidamente nos últimos anos.

As seguintes equações descrevem o processo da fotocatalise:

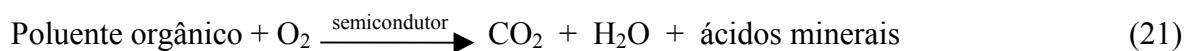


Primeiramente, após a absorção de radiação ultravioleta (UV), $\lambda < 390$ nm, ocorre a geração de pares elétron/vacância, que são separados para a banda de condução e para a banda de valência (Eq. 17). Para não haver a recombinação dos pares gerados (Eq. 18), sendo o solvente ativo oxidoreduzivelmente (água), este pode atuar tanto como acceptor ou doador de elétrons. Além disso, na superfície do TiO_2 , as vacâncias capturam os radicais $\bullet\text{OH}$ ligados à superfície (Eq. 19). No entanto, mesmo estando presos os elétrons e a vacâncias, podem se recombinar rapidamente na superfície da partícula (Eq. 18). Assim, para evitar a recombinação, um elétron deve ser capturado por uma molécula de oxigênio, formando, então, o radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (Eq. 20).

Alguns parâmetros devem ser levados em consideração no processo de Fotocatálise Heterogênea. São eles: fotólise direta; influência do oxigênio; influência do pH; influência da concentração de catalisador e efeito da temperatura.

▪ Influência do Oxigênio:

Na fotocatalise heterogênea para a purificação de água, os poluentes são normalmente compostos orgânicos, assim o processo pode ser simplificado através da equação 21:



O oxigênio é necessário para a completa mineralização e não parece ser competitivo com outros reagentes durante a adsorção em TiO_2 uma vez que a oxidação acontece em sítio diferente da redução. O O_2 evita a recombinação do par e^-/h^+ e o oxigênio fotoativado ($\text{O}_2^{\bullet-}$) reage também diretamente.

A concentração de oxigênio afeta a taxa de reação, que é mais rápida quando a concentração de oxigênio dissolvido na água aumenta. Quando todo o oxigênio contido na água for consumido, a decomposição de Carbono Orgânico Total (TOC) cessa.

- Influência do pH:

O pH da solução aquosa afeta o TiO_2 significativamente, incluindo a carga da partícula e o tamanho do agregado que ela forma. O Ponto de carga zero (pH_{zpc}) do TiO_2 é em torno de 7. Acima e abaixo deste valor, o catalisador é carregado negativamente ou positivamente. Nessas condições, a degradação fotocatalítica do composto orgânico ionizável é afetada pelo pH. Em muitos casos, uma importante característica da fotocatalise não é levada em consideração quando aplicada para a descontaminação de água: é que durante a reação muitos produtos intermediários são produzidos apresentando comportamentos diferentes de acordo com o pH da solução. Portanto, uma análise detalhada das condições ótimas de pH deve incluir não somente o substrato, mas também os compostos produzidos durante o processo.

- Influência da concentração de catalisador:

Tanto em fotoreatores dinâmicos ou estáticos, a reação inicial é diretamente proporcional à massa de catalisador. No entanto, acima de certo valor, a taxa de reação se torna independente da massa de catalisador. Quando a concentração de catalisador é muito elevada, a turbidez impede a penetração de luz no reator. Em qualquer aplicação a massa ótima de catalisador ($[\text{TiO}_2]_{\text{OPT}}$) deve ser encontrada a fim de evitar o excesso de catalisador e assegurar a total absorção de fótons eficientes.

- Influência da Temperatura:

Devido à ativação fotônica, sistemas fotocatalíticos não necessitam de aquecimento e operam à temperatura ambiente. A temperatura baixa favorece a adsorção que é um fenômeno espontâneo exotérmico.

A temperatura ótima de operação é entre 20 e 80°C. O desnecessário aquecimento é um atrativo para as reações fotocatalíticas em meio aquoso.

Degradação de pesticidas por Fotocatálise Heterogênea

A aplicação da fotocatalise para a mineralização de pesticidas é uma tecnologia muito eficaz na área de tratamento de água e efluentes, uma vez que os pesticidas se encontram em concentrações muito diluídas. Além da quantidade de agrotóxico gerado na agricultura, os pesticidas provêm de efluentes de indústrias produtoras dos ingredientes ativos, e especialmente de indústrias onde os componentes ativos são armazenados, pesados, de acordo com a fórmula do produto, misturados e embalados.

Outro exemplo potencial da aplicação da fotocatalise em agrotóxicos é o seu uso em águas que lavam os sprays de aplicação de pesticidas. O correto manejo desta água contendo pesticidas é necessário de modo a evitar a contaminação do solo, águas superficiais ou lençóis freáticos quando este material é descartado inapropriadamente. Bons resultados foram obtidos com compostos organohalogenados, pesticidas organofosforados, carbamatos, etc. (GALVEZ & RODRIGUEZ, 2002).

Em estudo conduzido por MOCTEZUMA et al. (1999), avaliou-se a degradação fotocatalítica do herbicida Paraquat em solução aquosa com luz ultravioleta e dióxido de titânio como catalisador. Resultados experimentais confirmaram que o herbicida é lentamente degradado por fotólise direta na presença de oxigênio dissolvido. A adição de TiO_2 no sistema de reação aumentou substancialmente a taxa de reação e a conversão total do Paraquat, sendo que a sua completa degradação, em pH elevado, ocorreu em menos de 3 horas de reação.

A degradação de cinco pesticidas comerciais (Propyzamide, Dicloran, Triadimefon, Chlorpyrifos e Permethrin) em solução aquosa, contendo o catalisador dióxido de titânio irradiado por luz ultra-violeta, foi observada por CHIARENZELLI et al. (1995). Os resultados mostraram que a degradação dos compostos variou de 0 a 75% depois de 24 horas de irradiação.

Uma vez que o passo crítico da reação de oxidação de compostos é iniciado com radicais hidroxil produzidos na superfície do catalisador, a adsorbabilidade do poluente na superfície do mesmo é um fator importante na avaliação da reação fotocatalítica (LU, CHEN e CHANG; 1998).

Para promover a eficiência da decomposição, vários estudos têm sido feitos com adsorventes impregnados de catalisador a fim de concentrar os poluentes na superfície do catalisador. LU, CHEN e CHANG (1998) compararam a eficiência de degradação e mineralização do inseticida Propoxur utilizando-se carvões impregnados com dióxido de titânio e o catalisador em suspensão. Os resultados mostraram que a taxa de degradação do Propoxur, utilizando o catalisador em suspensão na solução, foi maior do que quando se utilizou o complexo carvão-dióxido de titânio. No entanto, a taxa de mineralização do inseticida com o catalisador em suspensão foi menor do que com a utilização do complexo, permitindo a decomposição eficiente de poluentes. Além disso, o catalisador impregnado no adsorvente elimina o problema da filtração associado ao uso de suspensões de catalisador.

3.4.3.2. Processo Fenton

O reagente de Fenton tem sido um dos processos de tratamentos mais eficientes na degradação de herbicidas clorados e clorofenóis (PIGNATELLO *et al.*; 1992, 1993 e 1995). Ele é caracterizado pela geração de radicais hidroxil produzidos pela mistura de H₂O₂ e Fe²⁺ (Eq. 19):



Vários estudos têm sido relatados sobre o uso do Reagente de Fenton na oxidação de pesticidas (RIVAS *et al.*, 2002; MEHMET *et al.*, 2001; DOONG e CHANG, 1998).

Esta tecnologia alternativa apresenta inúmeras vantagens em relação aos outros processos oxidativos como simplicidade, conveniência por ser capaz de tratar uma grande variedade de substâncias, não necessidade de um equipamento específico (ARNOLD *et al.* 1995). No entanto, na maioria dos casos, o uso de peróxido de hidrogênio como uma fonte de oxidante requer uma quantidade estequiométrica de Ferro II, demandando uma alta concentração destas espécies inorgânicas.

Alternativamente, o Ferro III pode ser usado no lugar do Ferro II. Assim, a dupla Fe III/ Fe II age como um catalisador uma vez que a contínua reação de redução-oxidação ocorre. Em outros casos a formação do complexo de Fe III orgânico também acelera a decomposição de peróxido de hidrogênio (SUN et al., 1992 e WALLING, et al. 1973). O uso de Ferro III no lugar de Ferro II contribui para a economia do processo, pois a direta reutilização do catalisador (após a re-dissolução ácida) pode ser melhorada pela economia subsequente de produtos químicos (agentes redutores).

Uma modificação no Processo Fenton, chamada de *Processo Eletroquímico Fenton* foi desenvolvida como uma aplicação inovadora da reação de Fenton (SALTMIRAS e LEMLEY, 2002). Este método emprega um célula eletroquímica com eletrodos de Ferro (cátodo e ânodo). O ânodo é o eletrodo que libera ferro para a solução e o cátodo funciona como um eletrodo inerte para a redução da água, como ilustrado pelas reações



O Processo Eletroquímico Fenton tem a desvantagem de requerer que a reação ocorra a um pH próximo do neutro devido à formação do íon hidróxido no cátodo. Sólidos também são formados na solução pela precipitação de hidróxidos de Ferro.

Pela separação das reações do ânodo e do cátodo, o tratamento caracteriza-se por ser uma versão mais eficiente do Reagente de Fenton.

3.4.3.3. Tratamentos Combinados: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; O_3/UV ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

O processo de oxidação de contaminantes orgânicos utilizando-se a combinação de poderosos geradores de radicais hidroxil como o ozônio, o peróxido de hidrogênio e a irradiação UV vêm sendo extensivamente estudados no tratamento de águas contaminadas por pesticidas (KLEISER e FRIMEL, 2001).

A fotodecomposição de peróxido de hidrogênio é a técnica mais direta e eficiente na geração de radicais hidroxil (GUITTONNEAU et al., 1990):



A alta energia de fótons produzidos pela lâmpada de mercúrio pode degradar, via fotólise, muitos contaminantes orgânicos. Sua combinação com H_2O_2 aumenta a cinética de degradação sendo tipicamente mais rápida do que outro Processo Oxidativo Avançado devido à presença de grande quantidade de radical hidroxil e a elevada intensidade de irradiação UV (HERNANDEZ *et al.*, 2002).

A produção de radicais hidroxil pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ pode ser afetada por variáveis como a temperatura, pH e concentração de H_2O_2 . Por exemplo, o efeito do pH ocorre devido à decomposição ácido-base do peróxido de hidrogênio (Figura 5). Esta decomposição é indesejável no sistema UV/ H_2O_2 porque consome peróxido de hidrogênio sem a geração de radicais hidroxil. No entanto, como no sistema UV/ O_3 , o efeito do pH na eficiência de produção do radical hidroxil e sua reação final dependerão da natureza do contaminante (HERNANDEZ *et al.*, 2002).

Outra importante variável é a concentração de peróxido de hidrogênio. Num sistema em batelada, o ganho na eficiência de degradação de espécies orgânicas e inorgânicas obtido pelo aumento da concentração inicial de H_2O_2 é limitado, pois o peróxido de hidrogênio reage como sequestrador de radical OH^\bullet em concentrações relativamente altas (ZAPPI, 1995), segundo a reação 26:



O efeito negativo desta reação vai depender da concentração residual de peróxido de hidrogênio no sistema, sendo que a concentração ótima de H_2O_2 no sistema dependerá da constante de velocidade de reação do radical hidroxil com o contaminante.

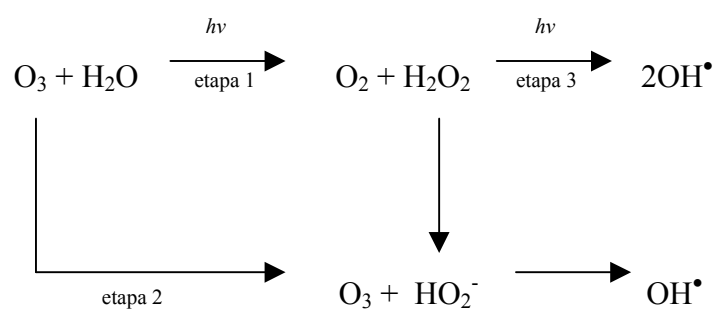


Figura 5: Fotodecomposição do Ozônio (GUITTONNEAU *et al.*, 1990)

3.5. REGENERAÇÃO DE CARVÕES

A adsorção em carvão é um processo de fácil operação, eficiente e relativamente de baixo custo, uma vez que não necessita a utilização de energia e possibilita a reutilização do adsorvente através de sua regeneração (INCE e APIKYAN, 2000).

No entanto, a acumulação de contaminantes de alta toxicidade na superfície do sólido resulta na geração de um perigoso dejetos que deve ser tratado ou descartado apropriadamente.

Vários métodos têm sido estudados para o tratamento e regeneração de carvões saturados com composto orgânicos, por exemplo, tratamento biológico, extração com solvente, regeneração térmica e oxidação via úmida. No entanto, todas estas tecnologias apresentam várias limitações técnicas e econômicas (SILVA *et al.*, 2001).

A Regeneração Térmica se refere a processos de secagem, dessorção térmica e tratamento reativo de alta temperatura (700-1000°C) na presença de gases inertes ou de quantidades limitadas de gases oxidantes como o vapor d'água (HARRIOTT e CHENG, 1988). Devido à alta temperatura empregada, este processo não é conduzido *in situ*, requerendo unidades de regeneração especiais como múltiplas fornalhas ou fornos rotatórios. A regeneração térmica resulta numa perda contínua de 5 a 15% por ciclo na capacidade de adsorção e área superficial, onde a capacidade de adsorção pode até chegar a zero depois de alguns ciclos (SHEINTUCH, M. e MEYTAL, Y., 1999). Além disso, ela é economicamente viável apenas para grandes sistemas que utilizam mais de 500.000 toneladas de carvão granular por ano.

Os processos de regeneração através da Extração com Solvente têm se tornado custosos e inaceitáveis ambientalmente, uma vez que o método apenas transfere o contaminante do carvão adsorvente para outro composto (solvente ou surfactante) que deverá ser posteriormente tratado. Outra desvantagem deste processo é que a capacidade de adsorção dos carvões regenerados com a extração diminui cerca de 50% (BHUMMASOBHANA *et al.*, 1996).

Os métodos de Regeneração Química podem envolver a completa mineralização das espécies adsorvidas (CO₂ e H₂O), a transformação de moléculas complexas em compostos

simples e a conversão de materiais perigosos em compostos mais biodegradáveis. A Oxidação Química utilizando vários oxidantes (Cloro, dióxido de cloro, peróxido, ozônio e permanganato de potássio) foi testada por LOVEN *et al.*, 1973, demonstrando que a capacidade de adsorção do carvão foi parcialmente restaurada. No entanto, estes processos não se mostraram tecnicamente viáveis em operações contínuas e nem economicamente viáveis.

A Regeneração com Ar Úmido é uma reação em fase líquida que utiliza oxigênio dissolvido para oxidar os contaminantes adsorvidos. O processo é conduzido a temperaturas de 205-260°C e pressões de 700-1000 psig, convertendo os contaminantes orgânicos a CO₂, H₂O e ácidos orgânicos de cadeia curta e biodegradáveis. No entanto, este método é muito custoso devido ao requerimento de grandes investimentos em equipamentos de alta pressão e elevados custos no processo de regeneração utilizando pressões e temperaturas muito altas (SHEINTUCH, M. e MEYTAL, Y., 1999).

Em estudo realizado por MARTÍN *et al.* (2002), o processo de regeneração de carvões saturados com compostos fenólicos utilizando Oxidação com Ar Úmido diminuiu a área superficial acessível bem como a hidrofobicidade das amostras, provavelmente devido ao aparecimento de grupos hidrofílicos na superfície. De acordo com SALVADOR e JIMÉNEZ (1999), com exceção aos microporos, a regeneração utilizando-se a oxidação com ar úmido restaura as propriedades e estrutura porosa do carvão, no entanto, torna-se uma desvantagem se o carvão for utilizado na adsorção de moléculas pequenas ou se o carvão é altamente microporoso. Além disso, a oxidação com ar úmido permite um aumento no conteúdo de oxigênio na superfície do carvão regenerado, o que sempre implica numa diminuição da capacidade de adsorção do carvão para composto aromáticos.

Os tratamentos por Regeneração Catalítica são métodos que podem aumentar a velocidade de decomposição utilizando baixas temperaturas e menores tempos de residência. A Oxidação Catalítica empregada após a dessorção pode recuperar cerca de 95% da capacidade inicial de adsorção (BERCIC *et al.*, 1996). Os compostos orgânicos dessorvidos podem ser subsequentemente tratados com oxidação catalítica em fase líquida.

Os métodos de Oxidação Catalítica com Ar Úmido e Oxidação Catalítica com Água Supercrítica promovem elevada eficiência, no entanto, requerem elevados custos na utilização das unidades que são operadas com temperaturas e pressões extremamente altas.

A Regeneração Fotocatalítica emprega catalisadores no leito de carvão ou mesmo impregnados nos adsorventes que são iluminados com luz ultravioleta ou luz solar para promover a geração de radicais altamente reativos que podem mineralizar os compostos orgânicos. A quantidade de catalisador impregnado na superfície do adsorvente não exerce impacto significativo na capacidade de adsorção do carvão. Um estudo realizado por LIU *et al.* (1996) avaliou a eficiência da regeneração fotocatalítica de carvão adsorvente impregnado com Pt-TiO₂ na degradação e tricloroeteno (TCE) e p-diclorobenzeno (DCB). Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção do carvão para uma solução de 1 ppm de TCE ficou em torno de 70% da capacidade original do carvão. Para o composto DCB, menos de 40% do adsorbato foi mineralizado. Baseado neste estudo, o processo de regeneração fotocatalítica é limitado pela taxa de reação no começo do ciclo de regeneração e depois pela dessorção dos adsorbatos do interior do carvão. Uma possível maneira de maximizar a eficiência fotocatalítica é aumentar a velocidade de dessorção através de aquecimento e igualar a velocidade de oxidação com a velocidade de dessorção.

Recentemente, um método avançado proposto por MOURAND *et al.* (1995) e LIU *et al.* (1996) para a regeneração de carvões adsorventes saturados, chamado oxidação em transferência de fase, utiliza duas etapas operacionais: a primeira pelo tratamento de efluentes através da adsorção em leito fixo e a segunda utilizando oxidação avançada para a regeneração do adsorvente. A estratégia foi apresentada com o objetivo de prover a vantagem significativa da regeneração *in situ*, a qual minimiza perdas de adsorventes e elimina as etapas de desempacotamento do leito, transporte e posterior empacotamento do adsorvente regenerado (MOURAND *et al.*, 1995).

INCE e APIKYAN (2000) investigaram uma modificação da versão de oxidação em transferência de fase na qual o tratamento do efluente na primeira etapa de operação foi conduzido pela simultânea operação de adsorção em carvão ativado e oxidação avançada no mesmo reator. A segunda etapa envolveu a regeneração do adsorvente saturado pela oxidação avançada. As vantagens esperadas deste estudo em relação ao método proposto

por MOURAND *et al.* (1995) e LIU *et al.* (1996) foram: a) exaustão retardada do adsorvente com menor frequência de regeneração; b) aumento do custo-benefício durante a regeneração do carvão, baseado no fato de que a regeneração na segunda etapa será formada parcialmente por produtos degradados da degradação oxidativa no primeiro estágio. Os resultados deste estudo mostraram que a regeneração do carvão saturado se procedeu com menor consumo de energia e de peróxido de hidrogênio. Além disso, volumes menores de soluções resultantes da regeneração foram gerados devido à diminuição na velocidade de saturação. Outro fator observado é que a regeneração do carvão foi mais facilmente e mais rapidamente degradada devido à formação de estruturas químicas mais simples que foram originadas do processo de oxidação na primeira etapa do tratamento.

A regeneração de carvões ativados saturados com contaminantes orgânicos, especialmente compostos organoclorados, utilizando-se o processo Fenton foi estudada por SILVA *et al.* (2001). Os resultados obtidos mostraram que o reagente de Fenton é muito eficiente para a conversão de compostos organoclorados adsorvidos na superfície do carvão ativado e que este processo não altera significativamente as propriedades físico-químicas do carvão, podendo este ser eficientemente regenerado e reciclado sem perda de sua capacidade de adsorção mesmo após 5 tratamentos consecutivos com o reagente de Fenton.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos – LDPT – e no Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores Químicos – LABORE – no Departamento de Engenharia Química e Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Carvões

Neste trabalho foram utilizados 5 amostras de carvões, entre eles, dois carvões ativados comerciais de origem vegetal e 3 carvões minerais de baixo custo:

- Carvão Norit PK-35: carvão ativado granular comercial;
- Carvão Carbomafra (GAC): carvão de origem vegetal fornecido pela empresa Carbomafra S.A., Curitiba, PR;
- Carvão Bonito Bruto: carvão mineral betuminoso, utilizado como adsorvente, obtido da camada geológica Bonito, na Região de Criciúma, SC;
- Carvão Bonito Beneficiado em Mesa Vibratória (BV): é o carvão Bonito Bruto após sofrer um beneficiamento por mesa vibratória;
- Carvão Bonito Beneficiado em Meio Denso (BD): é também o carvão Bonito Bruto após sofrer um beneficiamento por densidade.

Os carvões minerais foram fornecidos pela empresa Carbonífera Criciúma S.A. (Criciúma – SC).

O Beneficiamento em Mesa Vibratória separa partículas de diferentes tamanhos, formas e densidades pela ação da gravidade e por forças centrífugas. O Beneficiamento em Meio Denso é um processo que separa os minerais pela utilização de soluções de densidade conhecida. Neste caso, foi utilizada uma solução de $ZnCl_2$.

4.1.2. Pesticidas

Foram utilizadas soluções aquosas contendo os pesticidas Malathion e Dodine, isolados.

O Malathion é um inseticida organofosforado de fórmula $C_{10}H_{19}O_6PS_2$ usado na eliminação de insetos pela sua interferência na ação das enzimas do sistema nervoso.

Características Físicas: Apresenta ponto de fusão a $2,85^{\circ}C$ e ponto de ebulição a $156 - 157^{\circ}C$ a $0,7$ mmHg. É solúvel a uma concentração de aproximadamente 145 ppm em água a $25^{\circ}C$; é miscível com a maioria de solventes orgânicos, apesar da solubilidade limitante em derivados do petróleo. É rapidamente hidrolisado a pH acima de 7,0 ou abaixo de 5,0 sendo estável em soluções aquosas a pH 5,26. É incompatível com pesticidas alcalinos e é corrosivo ao ferro.

A Figura 6 mostra a estrutura molecular do Malathion.

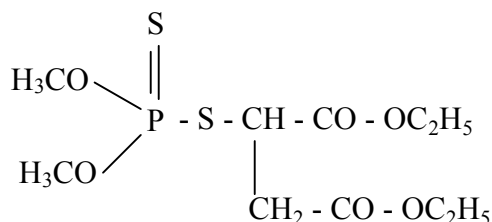


Figura 6: Estrutura molecular do Malathion – Peso molecular: 330,4 g/mol.

O pesticida Dodine (Acetato de dodecil-guanidina) foi escolhido pois é um fungicida muito utilizado na cultura da macieira. Ele apresenta a seguinte estrutura molecular:

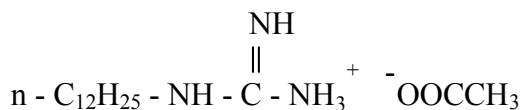


Figura 7: Estrutura molecular do Dodine – Peso molecular: 287,44 g/mol.

O fungicida Dodine apresenta certas propriedades específicas:

- tem uma estrutura molecular diferente comparado aos outros fungicidas nitrogenados;
- é altamente tóxico (toxicidade oral aguda de $LD_{50} = 660-870$ mg/kg);
- é relativamente solúvel em água (630 mg/L);
- poucos estudos têm sido feitos com o intuito de remover o fungicida Dodine de águas.

4.1.3. Efluentes

Os efluentes eram originados da lavagem de frascos, máquinas e pulverizadores utilizados na aplicação dos pesticidas nos pomares de maçãs de uma indústria localizada na cidade de Fraiburgo/SC.

Os efluentes utilizados nos experimentos apresentavam as seguintes formulações:

Tabela 4: Formulação dos Efluentes:

EFLUENTES	FORMULAÇÃO
E1	Tebufenozide, Captan, Methidation, Kresoxim Metil, Fosfito de Potássio
E2	Dithianon, Carbendazim, Hexaconazole, Dodine, Captan
E3	Mancozeb, Captan, Boro, Difenconazole, Fosfito e Nitrogênio (45%)

Além de apresentar em sua composição estes pesticidas, os efluentes também continham outros compostos, como óleos, terra, sabão, etc., uma vez que estes eram originados da água de lavagem de máquinas, equipamentos e frascos.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Caracterização dos Adsorventes

4.2.1.1. Área Superficial e Volume de Microporos

A área Superficial BET dos carvões foi medida por gás-sorção no equipamento Autosorb-1 da *Quantachrome* utilizando o nitrogênio como adsorbato. O volume microporoso e a largura dos microporos foram determinados através do ajuste dos resultados experimentais à equação de *Dubinin-Radushkevich* (DR). A distribuição do tamanho dos microporos foi determinada através do plote de Hórvath e Kawazoe (HK) e a distribuição do tamanho dos mesoporos a partir do plote de Barrett, Joyner e Halenda (BJH), (1951).

4.2.1.2. Composição Química

A composição química superficial dos carvões foi obtida pelo método de Boehm (1966). Para os carvões minerais a composição da química superficial foi caracterizada por FTIR. Os grupos funcionais foram investigados também através da análise dos espectros FTIR, utilizando um espectrofotômetro (*Perkin-Elmer*). Os espectros de absorção foram tomados na região de 400 a 4000 cm^{-1} , de pastilhas preparadas pela mistura íntima de KBr com cerca de 0,2% de carvão.

A análise imediata foi realizada segundo a norma MB-15 [ABNT] e o Índice de Iodo segundo a norma MB-3410 [ABNT].

Foi também obtido o ponto de carga zero (PCZ) dos carvões.

4.2.2. Ensaio Em Batelada

4.2.2.1. Pesticida Malathion

Foram preparadas soluções de diferentes concentrações do composto de modo a avaliar a eficiência de redução da DQO utilizando-se os carvões Norit PK-35, Carbomafra (GAC) e Bonito Bruto.

Os experimentos de adsorção foram conduzidos colocando-se 1 g de adsorvente em contato com 0,1 litro de solução em frascos de 250 ml. O pH foi corrigido para 7,0 com soluções de HCl ou NaOH. Os frascos foram fechados com um filme plástico e levados ao banho termostático *Ética* onde permaneceram por 48 horas a uma temperatura de 25°C. Depois do tempo estipulado, as amostras foram filtradas, com papel filtro 9 mm, e a demanda química de oxigênio (DQO) foi analisada em espectrofotômetro DR 2000 HACK em comprimento de onda de 600 nm segundo o Standard Methods (1995).

Os resultados foram analisados em termos de percentagem de redução da DQO, através da equação 14.

4.2.2.2. Pesticida Dodine

Foram preparadas soluções de diferentes concentrações de Dodine para os testes com os carvões Norit PK-35, Carbomafra (GAC), Bonito Bruto, Beneficiado BV e Beneficiado BD.

Para os experimentos de adsorção dos carvões minerais Bruto, BV e BD, colocou-se 2 gramas de cada adsorvente em frascos de 250 ml em contato com 0,1 litro das diferentes soluções. Para o carvão comercial Norit PK-35 e Carbomafra (GAC), a massa de carvão utilizada foi de 0,5 gramas.

Testes com as soluções sem os adsorventes também foram feitos a fim de se observar uma possível degradação do composto e obter a sua curva de calibração; além disso, cada carvão foi colocado em contato com água destilada de modo a observar a dessorção de compostos presentes nos carvões que poderiam interferir na medida da concentração do Dodine.

O pH das soluções em contato com os carvões foi ajustado com soluções de HCl ou NaOH. Os frascos foram fechados com um filme plástico e levados ao banho termostático *Ética* onde permaneceram por 24 horas a uma temperatura de 25°C. Depois do tempo

estipulado, as amostras foram centrifugadas (centrífuga *Presvac DCS-16RV*) e posteriormente filtradas com membranas de 0,45 μm (millipore).

As análises foram feitas em espectrofotômetro UV/VIS (Shimadzu UV-1240) no comprimento de onda de 192 nm (máxima absorbância para o Dodine).

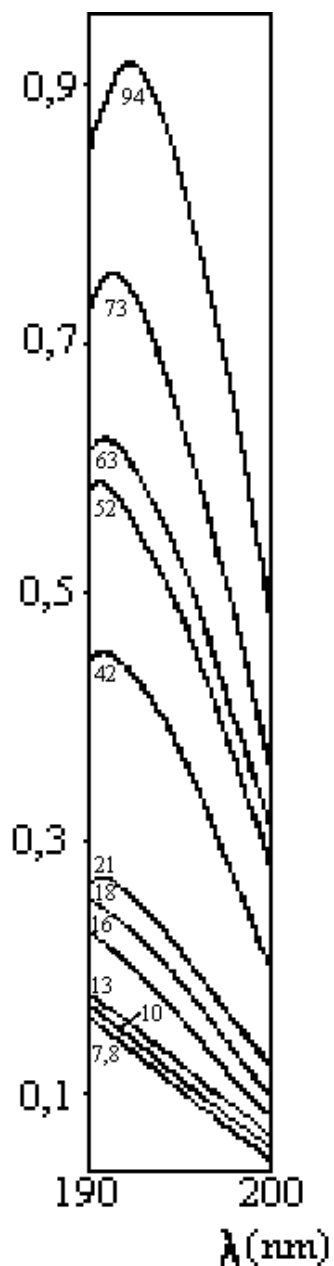


Figura 8: Espectro UV de solução aquosa de Dodine nas concentrações de 7,8 a 94 μM (CABRAL & SMITH, 1992).

4.2.2.3. Ensaio com os Efluentes E1 e E2

Diferentes massas dos carvões Norit PK-35, Carbomafra (GAC) e o Bonito Bruto foram pesadas e colocadas em Erlenmeyers de 250 ml juntamente com 0,1L dos efluentes. Os frascos foram fechados com filme plástico e levados ao banho termostático (*Ética*) permanecendo por 48 horas a uma temperatura de 25°C.

Depois do tempo estipulado, as amostras foram filtradas em papel filtro 9 mm e a Demanda Química de Oxigênio (DQO) da fase líquida foi determinada em espectrofotômetro DR 2200 HACH no comprimento de onda de 600 nm.

4.2.3. Ensaio em Coluna

4.2.3.1. Efluente E2

No experimento em coluna realizado com o Efluente E2 foram testados os carvões minerais Bonito Bruto, BV e BD e o carvão comercial Norit PK-35.

O procedimento realizado nos ensaios com o efluente E2 foi o mesmo que o realizado para o Efluente E1. A vazão foi mantida constante em todos os ensaios (12 mL/min).

A Tabela 5 mostra os dados de cada ensaio:

Tabela 5: Dados dos ensaios em coluna

CARVÕES	ALTURA DO LEITO [cm]	MASSA DE CARVÃO [g]
Bonito Bruto	11,5	85,01
BV	12,5	85,02
BD	14,5	85,00
Norit PK-35	14,5	26,32

Todas as amostras foram analisadas em termos de redução de DQO (600 nm) em espectrofotômetro DR 2000 HACH.

4.2.3.2. Efluente E1

No experimento em coluna realizado com o Efluente E1 foi testado o carvão Bonito Bruto.

As curvas de ruptura na adsorção em coluna foram obtidas até que todo o leito de carvão estivesse saturado pelo efluente.

A coluna de vidro de 3,2 cm de diâmetro foi preenchida com o carvão Bonito Bruto até a altura de 16 cm, totalizando uma massa de 111,2977 gramas.

Antes de iniciar o experimento, lavou-se o carvão na própria coluna bombeando água destilada em fluxo descendente por 2 horas. Utilizou-se uma bomba peristáltica (*Masterflex*) para a realização do experimento mantendo-se a vazão constante em torno de 12 ml/minuto.

Na saída da coluna eram coletadas amostras de 5ml em tubos de ensaio. Nos primeiros 10 minutos o intervalo de coleta das amostras era de 30 segundos. A partir deste tempo, as amostras foram coletadas em intervalos de 5 minutos.

Todas as amostras foram analisadas em duplicata avaliando-se a remoção de cor (420 e 510 nm) e DQO (600 nm) em espectrofotômetro DR 2000 HACH.

4.2.4. Ensaio de Fotocatálise

4.2.4.1. Reator Fotocatalítico

O reator fotocatalítico utilizado consiste de um recipiente de vidro com 2 L de capacidade, revestido com papel alumínio para evitar exposição à luz UV e concentrar a radiação.

A radiação UV é gerada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80W, situada no centro do reator protegida por um tubo de quartzo. O conjunto é finalmente protegido por

uma camisa de resfriamento de PVC, por onde circula água para manter a temperatura do reator constante (Figura 9).

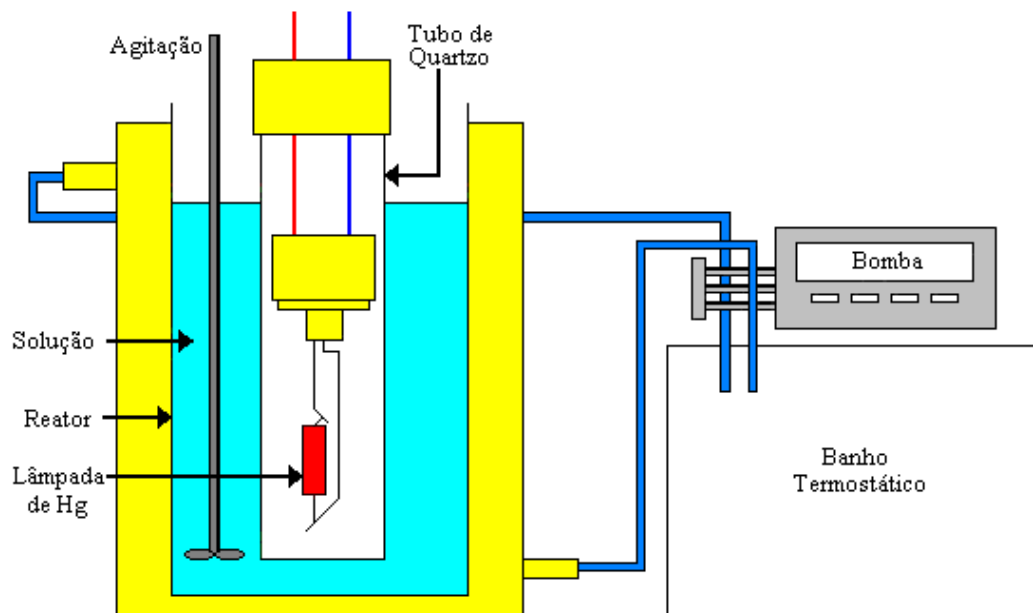


Figura 9: Esquema do reator utilizado para o processo de Fotocatálise.

4.2.4.2. Dodine

O experimento de fotocatalise do Dodine foi realizado com uma solução de 45 mg/L de Dodine, num volume de 2 litros. A massa de catalisador empregada foi de 1 g – Dióxido de Titânio (TiO_2) – P25 *Degussa*.

A vazão de Oxigênio foi mantida constante (2NL/h) e a agitação foi empregada de modo a homogeneizar o sistema reacional (agitador *Quimis*). Os parâmetros medidos foram:

- Condutividade (condutivímetro *Metron*);
- Oxigênio dissolvido (oxímetro *Solar*);
- pH (medidor de pH *Quimis Q400*);

- Determinação da concentração residual do fungicida com o tempo, pelo método desenvolvido por STELLER *et al.* (1960). Ele é baseado no princípio de que a base nitrogenada do acetato de n-dodecilguanidine forma um complexo com o corante púrpura de bromocresol em solução tampão, sendo posteriormente extraído com clorofórmio. O corante, proporcional à concentração de dodine, foi extraído, subsequentemente, em meio aquoso alcalino. A absorvância da fase alcalina foi medida espectrofotometricamente a 590 nm (espectrofotômetro 724-VIS Shanghai).
- Testes de toxicidade realizados no Laboratório de Química de Produtos Naturais do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando *Artemia salina*.

As amostras foram coletadas em tempos estipulados, tendo a duração do experimento de 6 horas e 30 minutos.

A primeira amostra foi coletada antes mesmo de se adicionar o catalisador; a segunda foi coletada após 30 minutos de agitação com o catalisador, para verificar a adsorção do pesticida no sólido sem a ação da luz. Após coletada a segunda amostra, ligou-se a lâmpada UV e esperou-se outros 30 minutos para a coleta da terceira amostra, para então verificar a ação da luz sobre o catalisador na degradação do pesticida.

A partir da terceira amostra, as coletas foram feitas em intervalos de 1 hora.

4.2.4.3. Regeneração dos carvões BB e Norit PK-35

10 gramas do carvão BB saturado com o fungicida Dodine foram colocados no reator fotocatalítico juntamente com 1 grama de catalisador Dióxido de Titânio (TiO₂) – P25 (*Degussa*) e 2 litros de água milli-Q.

O procedimento utilizado foi o mesmo bem como os parâmetros observados no experimento com o pesticida Dodine.

As amostras foram coletadas em tempos estipulados, tendo a duração do experimento de 7 horas e 30 minutos.

A primeira amostra foi coletada após 30 minutos de agitação e antes de se ter ligado a lâmpada. A segunda amostra foi coletada depois de 1 hora de experimento, onde então, foi ligada a lâmpada. A terceira amostra foi coletada após 30 minutos da segunda, sendo então, as coletas posteriores, realizadas em intervalos de 1 hora.

Foi utilizado o mesmo procedimento para o carvão Norit PK-35, no entanto a massa de carvão utilizada foi de 2,5 gramas

Após o experimento de fotocatalise dos carvões, foi realizado um experimento em batelada para verificar a eficiência de remoção do composto Dodine.

4.2.4.4. Efluente E3

Foi utilizado o efluente E3 num volume de 2 litros.

A massa de catalisador empregada foi de 1 g – TiO₂ – P25 *Degussa*.

A vazão de Oxigênio foi mantida constante (2NL/h) e a agitação foi empregada de modo a homogeneizar o sistema reacional (agitador *Quimis*). Os parâmetros observados foram:

- Condutividade (condutivímetro *Metron*);
- Oxigênio dissolvido (oxímetro *Solar*);
- pH (medidor de pH *Quimis Q400*);
- Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) com o tempo, por espectrofotometria VIS (HACH DR 2000) no comprimento de onda de 600 nm;
- Testes de toxicidade realizados no Laboratório de Química de Produtos Naturais do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando *Artemia salina*.

As amostras foram coletadas em tempos estipulados, tendo a duração do experimento de 8 horas.

Após ter coletado a primeira amostra, ligou-se a lâmpada e esperou-se 30 minutos para a segunda coleta. Depois da primeira hora de experimento, as coletas foram realizadas em intervalos de 1 hora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

5.1.1. Área Superficial e Volume de Microporos

5.1.1.1. Carvões Comerciais: Norit PK-35 e Carvão Carbomafra (GAC)

As isotermas de adsorção de N_2 a 77K dos carvões Norit PK-35 e Carbomafra (GAC) são mostradas na Figura 10 e os seus plotes DR na Figura 11:

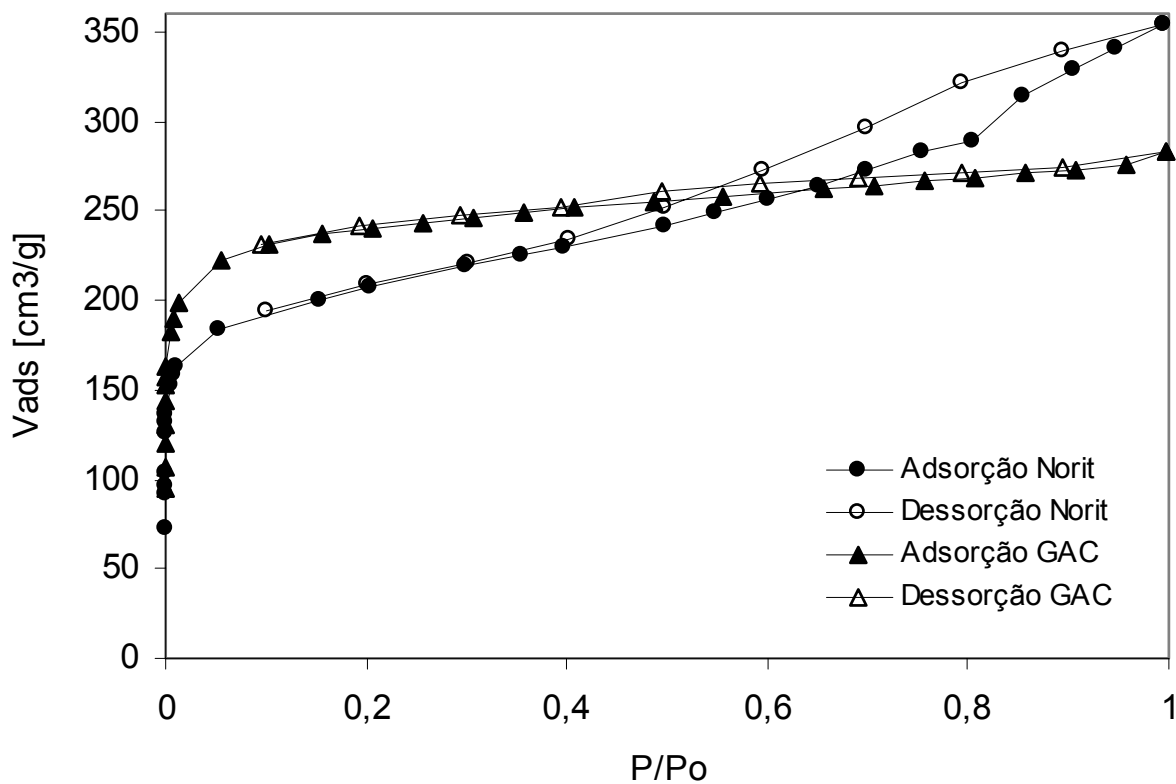


Figura 10: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K dos carvões Norit PK-35 e Carbomafra (GAC).

O carvão Norit é mesoporoso e apresenta isoterma do tipo IV, com a presença de micro e mesoporos. Verifica-se que o volume adsorvido acima da pressão relativa de 0,2 deixa de ser constante, indicando a presença de mesoporos. As isotermas de adsorção para sólidos mesoporosos freqüentemente mostra o fechamento da histerese na faixa de P/P_0 de 0,4 a 1,0, e ocorre porque o mecanismo de dessorção em mesoporos é diferente daquele da adsorção. Este fenômeno é observado para o carvão ativado Norit. O tipo de isoterma apresentado pelo carvão Norit corresponde a poros do tipo fenda, como esperado para mesoporos em carvão ativado.

A análise da isoterma de adsorção de N_2 do carvão GAC indica a ausência de estrutura mesoporosa, sendo formado basicamente por microporos (Figura 10).

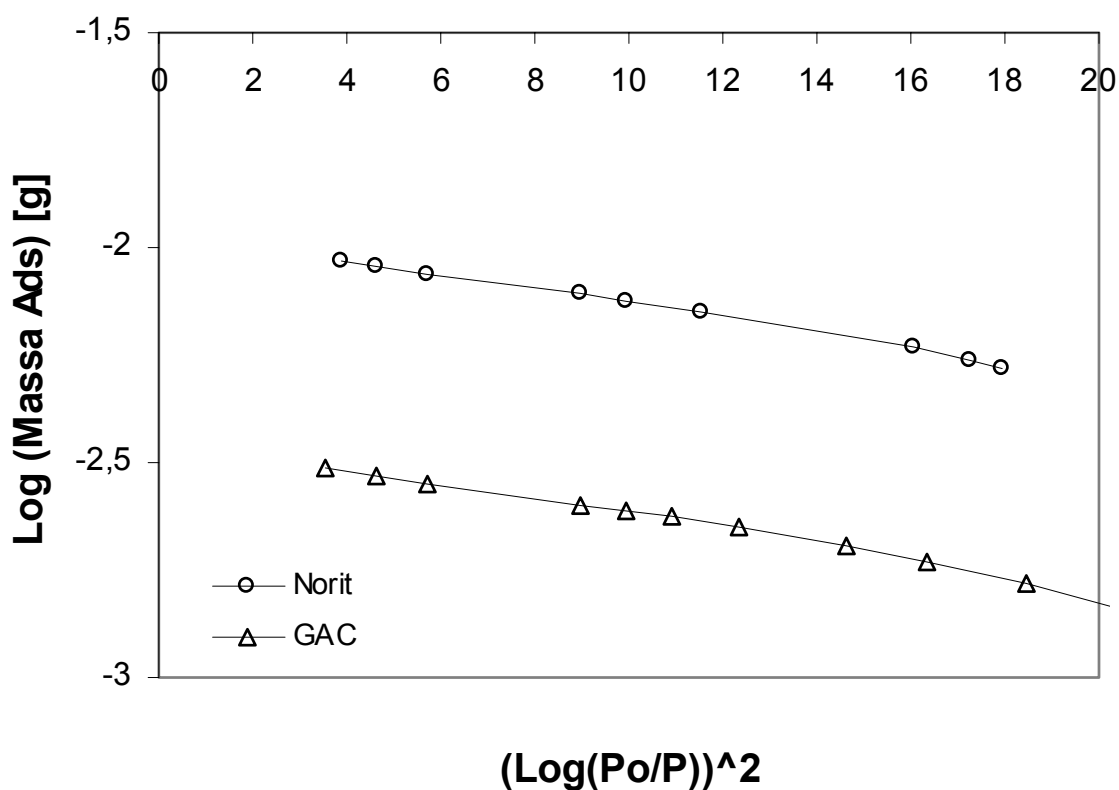


Figura 11: Plote DR - carvões Norit PK-35 e Carbomafra (GAC).

Para os carvões GAC e Norit, o plote DR resultou num valor característico de $n=2$, segundo a equação de Dubinin-Radushkevich, que indica que não ocorre a difusão ativada, tampouco existe larga distribuição de tamanho de poros.

A distribuição do tamanho dos poros desses carvões é mostrada na Figura 12, onde se observa que a maior parte da estrutura dos dois carvões é constituído por microporos, sendo que o carvão Norit apresenta mesoporos em maior quantidade que o GAC, como previamente discutido.

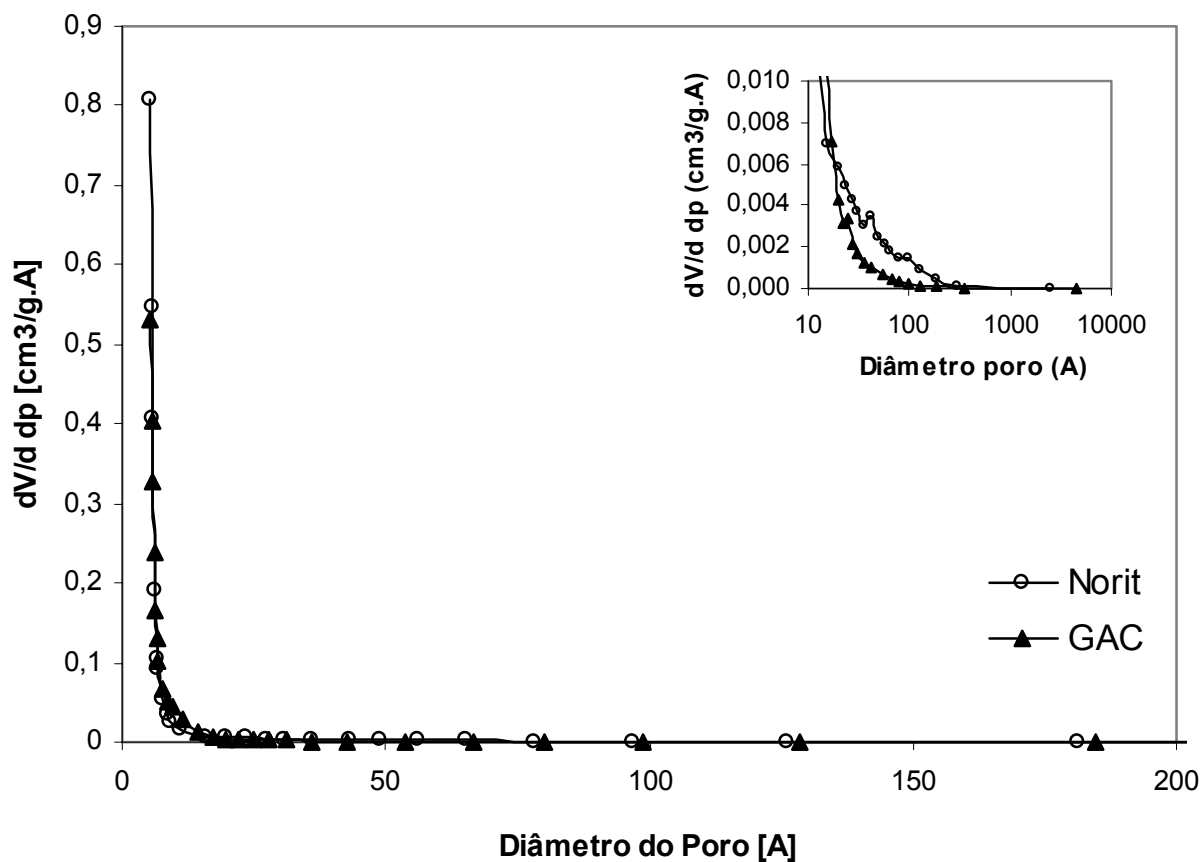


Figura 12: Plote BJH - carvões Norit PK-35 e Carbomafra (GAC).

O Plote HK (Figura 13) mostra a distribuição do tamanho de microporos dos carvões comerciais, e é possível concluir que esses carvões ativados possuem grande quantidade de poros na faixa de 5 a 7 Å.

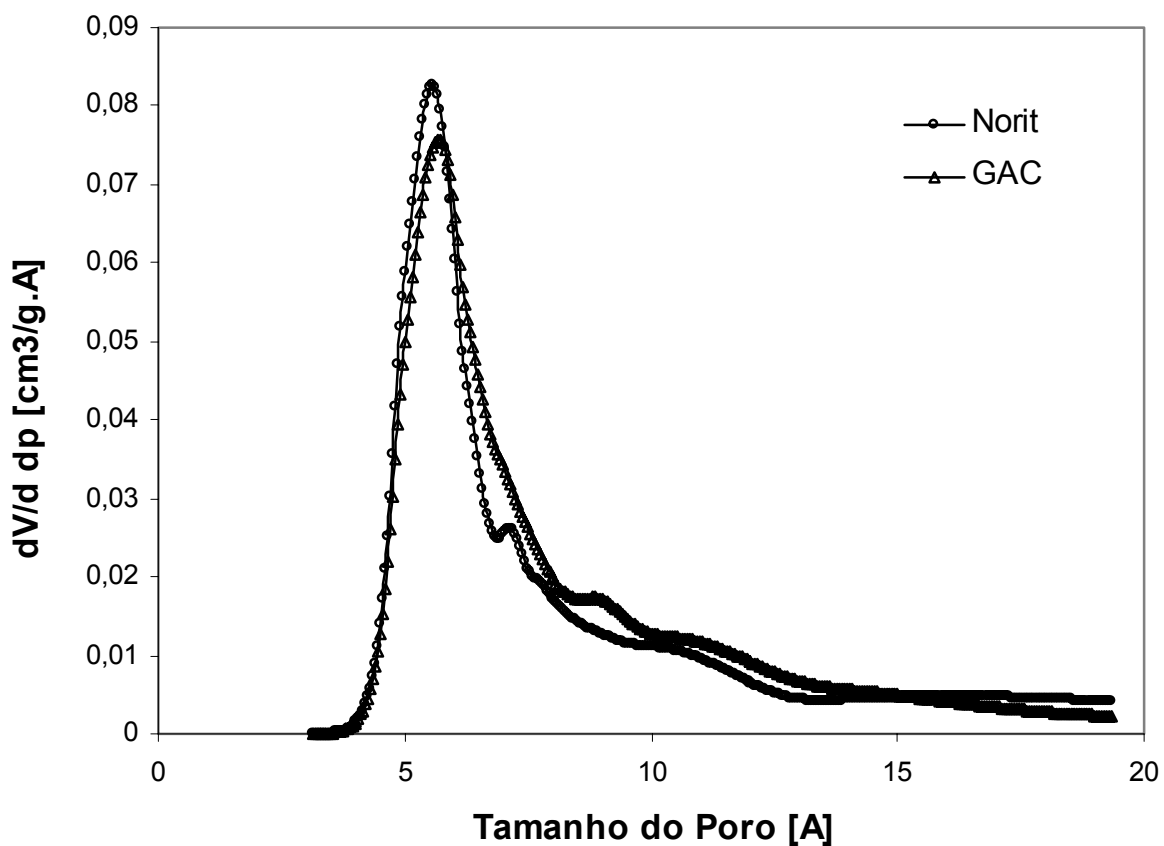


Figura 13: Plote HK – carvões Norit PK-35 e Carbomafra (GAC).

5.1.1.2. Carvões Minerais: BB, BV e BD

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos carvões minerais se encontram na Figura 14 e os plotes DR na Figura 15.

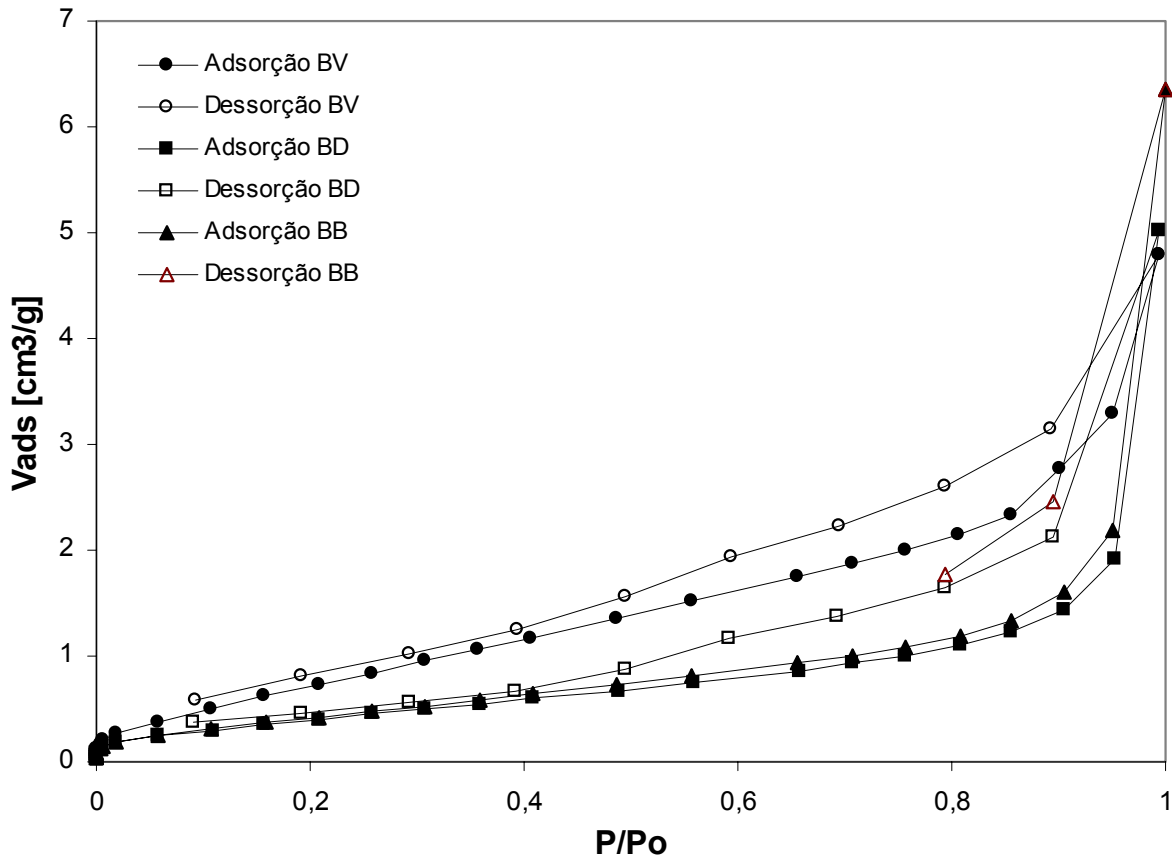


Figura 14: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K dos carvões minerais BB, BV e BD.

Os carvões minerais apresentam isotermas características de sólidos com pouco volume de microporos. Observa-se um maior volume adsorvido em pressões relativas acima de 0,9, indicando adsorção na superfície externa dos adsorventes. Os plotes DR (Figura 15) são característicos de sólidos que apresentam larga distribuição do tamanho de microporos.

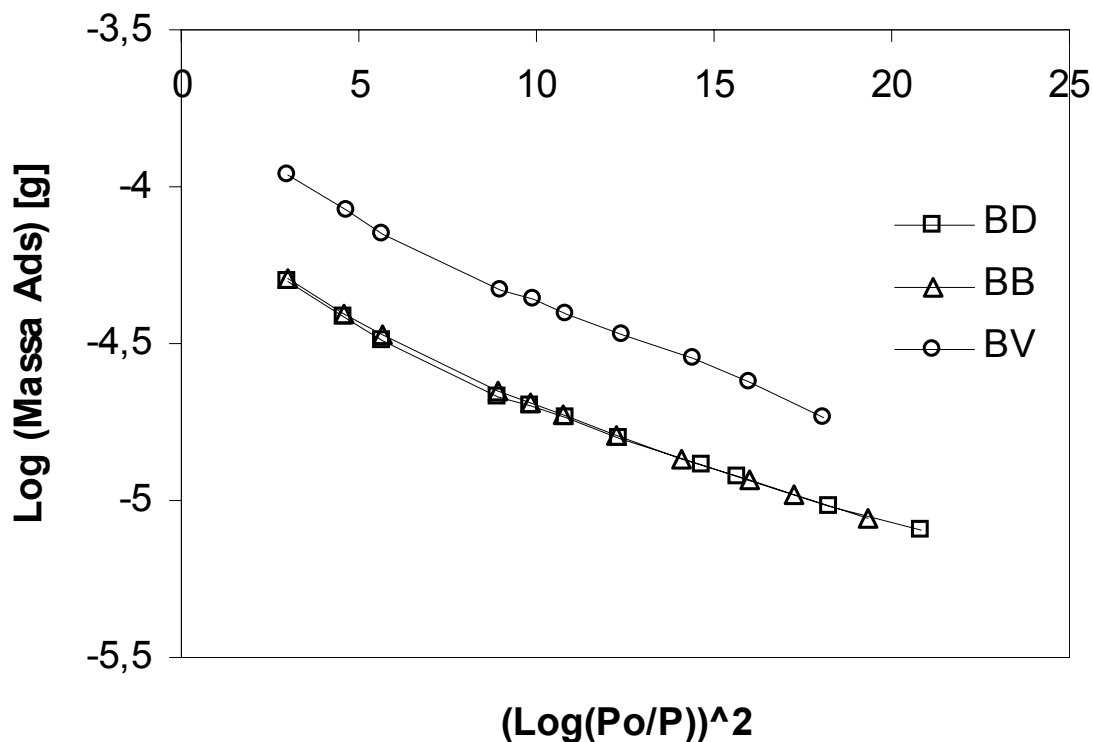


Figura 15: Plotes DR – Carvões Minerais BB, BV e BD.

A semelhança dos plotes DR dos carvões minerais BB e BD indica que o processo de beneficiamento não altera significativamente a estrutura do adsorvente, o que é confirmado pelo Plote BJH (Figura 16), que mostra a distribuição do tamanho dos mesoporos.

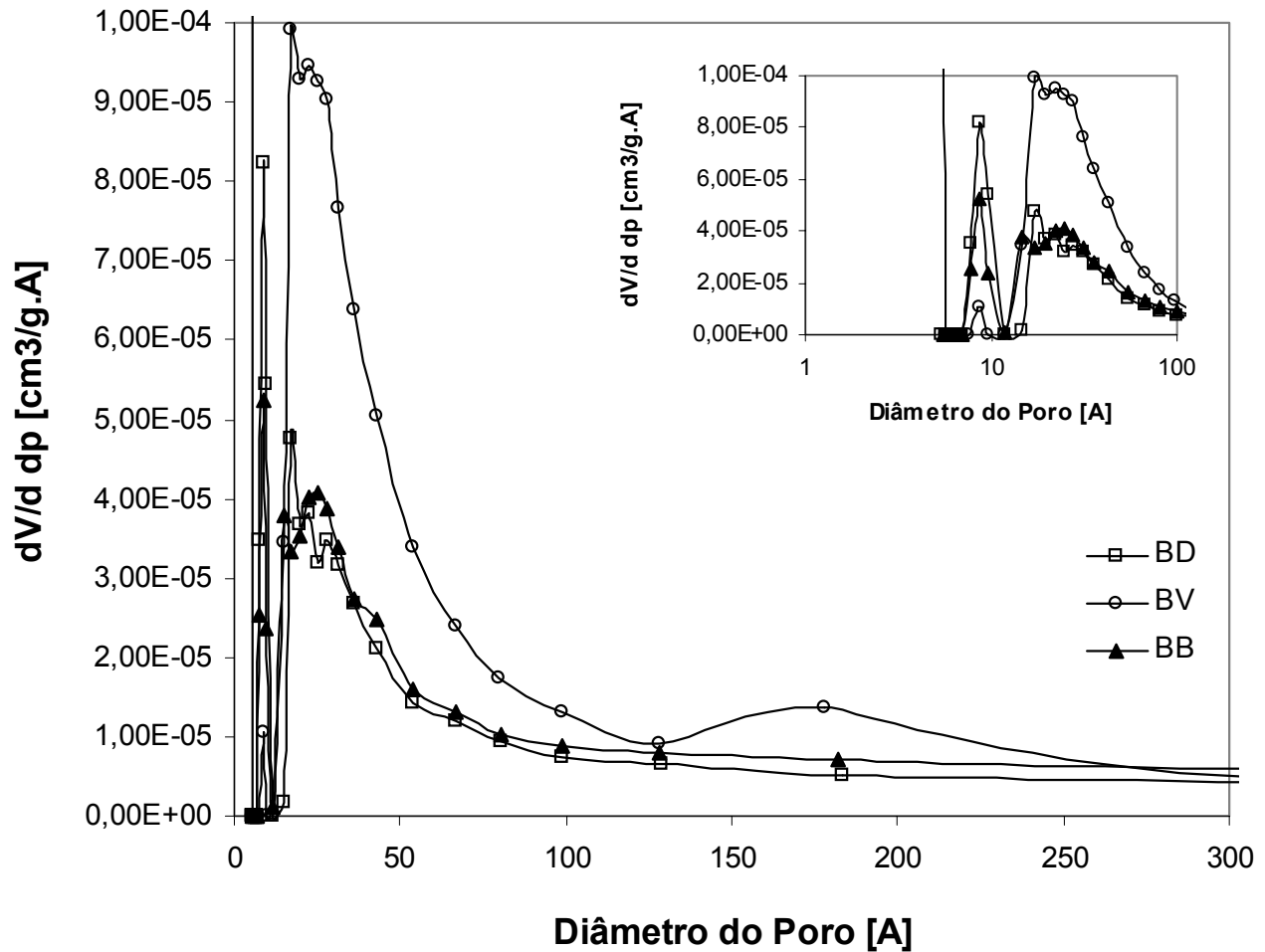


Figura 16: Plote BJH – Carvões Minerais BB, BV e BD.

O plote HK dos carvões minerais está representado na Figura 17 e indica desprezível volume de microporos quando comparado aos carvões ativados. Também, pela Figura 17, constatou-se que o beneficiamento do carvão mineral Bruto (BB) resultando nos carvões beneficiados BV e BD não proporciona modificações importantes na estrutura do carvão, uma vez que a escala em que o gráfico foi construído é da ordem do erro experimental do equipamento.

Os parâmetros da caracterização textural são mostrados na Tabela 6 e foram obtidos através das Equações 7, 8 e 10.

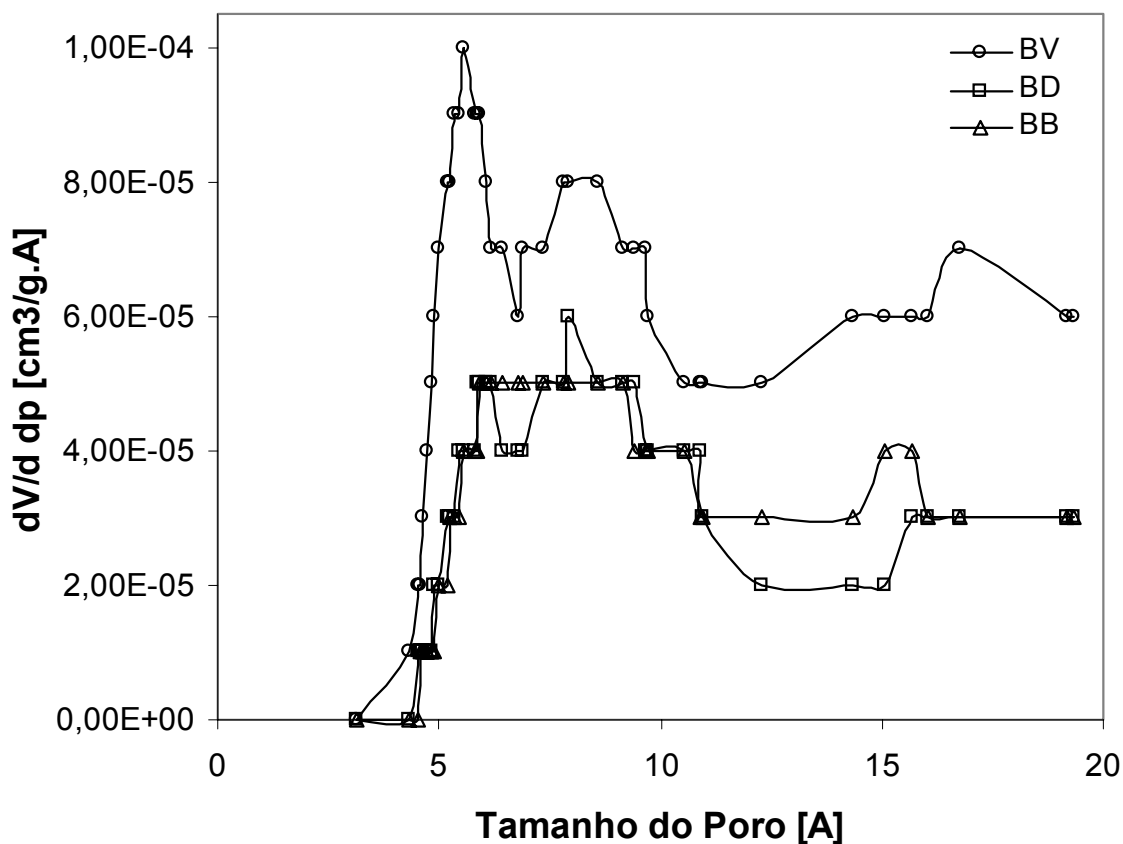


Figura 17: Plote HK – Carvões Minerais BB, BV e BD.

Tabela 6 – Parâmetros da Caracterização Textural.

Carvão	Parâmetros de Dubinin		Lm [nm]	Área BET [m ² /g]	Parâmetros de distribuição de tamanho de poros de acordo com BJH		
	Wo [cm ³ /g]	E [kJ/mol]			%microporos	%mesoporos	%macroporos
Norit	0,309	11,39	2,20	659,4	68,32	29,72	1,96
GAC	0,364	11,66	2,16	906,8	88,62	9,99	1,39
BB	3,51.10	7,38	2,87	1,7	3,65	34,51	61,84
BD	3,39.10	7,56	2,83	1,6	4,71	42,40	52,89
BV	6,07.10	6,73	3,00	3,3	7,96	67,36	24,68

5.1.2. Composição Química

A Tabela 7 mostra os resultados da composição química superficial dos carvões.

Tabela 7: Grupos Funcionais, Ponto de carga zero, índice de Iodo e Análise Imediata dos carvões Norit PK-35, Carbomafra (GAC) e dos carvões minerais BB, BV e BD.

		<u>Carvões Comerciais</u>		<u>Carvões Minerais</u>		
		<u>Norit</u>	<u>GAC</u>	<u>BB</u>	<u>BV</u>	<u>BD</u>
Área Superficial	[m ² /g]	659,4	906,8	1,74	3,34	1,63
PCZ	Ponto de carga zero	9,12	8,0	3,50	3,48	3,94
Análise Imediata %	Carbono Fixo	81,72	79,68	29,20	32,59	39,98
	Matéria Volátil	11,28	10,75	24,30	18,54	24,49
	Cinzas	7	9,57	46,60	48,87	35,53
Índice de Iodo	[mgI/g]	800,00	789,60	81,08	77,22	81,42
Grupos Funcionais Ácidos [mEq/g]	Ácido Carboxílico	3548,90	2635,17	(5649,40)	-----	-----
	Lactona	-----	-----	-----	-----	-----
	Fenol, Enol, Carbonila	28,85	21,15	69,92	-----	-----

Pela determinação do ponto de carga zero, observa-se que os carvões comerciais ativados são carvões alcalinos e que os carvões minerais são carvões ácidos.

A análise imediata dos carvões revelou um desprezível conteúdo de cinzas para os carvões comerciais em relação aos minerais, uma vez que o conteúdo de cinzas nestes carvões representou cerca de 45% da composição total do carvão. Verifica-se um aumento no teor de cinzas para o carvão BV, estando relacionado a desvios de amostragem, pois o beneficiamento leva a uma diminuição da quantidade de cinzas do carvão.

O índice de iodo, que representa a quantidade de moléculas de iodo que é adsorvida pelo carvão, em miligramas de Iodo por grama de carvão, atribuiu um valor superior para o carvão comercial Norit do que para o carvão comercial GAC. Isto está relacionado ao tamanho da molécula de iodo e à distribuição do tamanho dos poros dos carvões, pois o carvão GAC, sendo formado basicamente por microporos, não estaria totalmente acessível às moléculas de iodo.

A presença de ácido carboxílico no carvão é atribuída ao processo de ativação que foi submetido ao mesmo. Sendo assim, o carvão BB que é um carvão bruto que não sofreu ativação, não poderia apresentar o valor de 5649,40 mEq/g de ácido carboxílico. Desta forma, este valor poderia estar relacionado com a quantidade de cinzas, conferindo um caráter ácido ao carvão. Para eliminar quaisquer dúvidas em relação ao conteúdo de ácido carboxílico, foram tomados os espectros de absorção infra vermelho (Figura 18), tanto do carvão BB quanto dos carvões BV e BD, pois estes últimos mostraram resultados inconsistentes devido às dificuldades experimentais de verificação visual do ponto de viragem da titulação ocasionada pela formação de solução turva.

Observa-se que os três carvões adsorventes de origem mineral apresentam espectros bastante semelhantes. Todos os carvões apresentaram a banda de OH, devido à adsorção física de água e a banda próximo a 1600 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=C. A ausência de absorção a 1700 cm^{-1} indica que os três carvões não possuem grupos ácido carboxílico (SHIM *et al.*, 2001). Observa-se uma banda de pequena intensidade próximo a 1400 cm^{-1} , que poderia ser atribuída a grupos lactonas (ZAWADZKI,1987).

A absorção em $1100\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ poderia ser atribuída ao estiramento C-O-C, mas que não pode ser distinguido do estiramento característico da presença de aluminossilicatos, que aparece em $1100\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$, dificultando a interpretação.

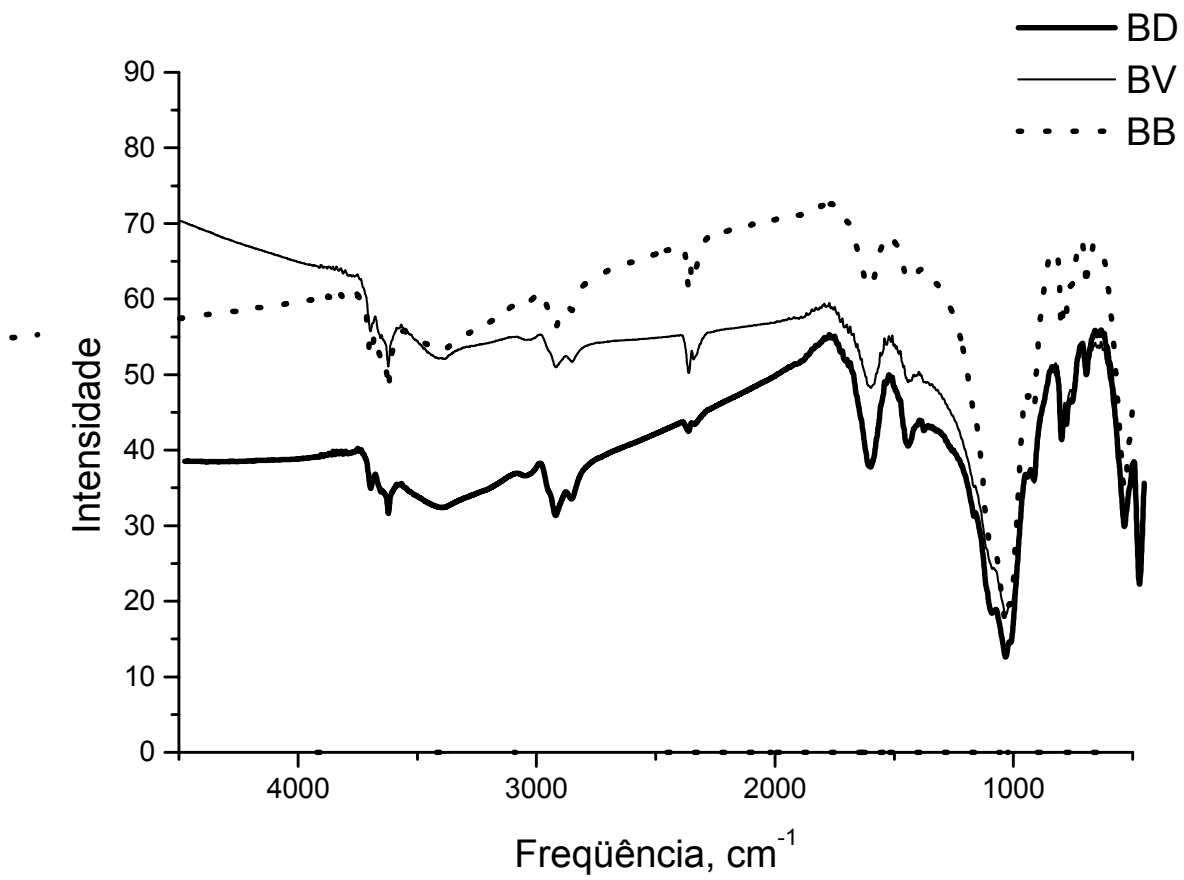


Figura 18: Espectro FTIR dos carvões adsorventes BB, BV e BD.

5.2. ADSORÇÃO DE PESTICIDAS EM BATELADA

5.2.1. Pesticida Malathion

Os resultados dos testes de adsorção em batelada com o pesticida Malathion sobre os carvões Norit, GAC e BB são mostrados nas Figuras 19 e 20:

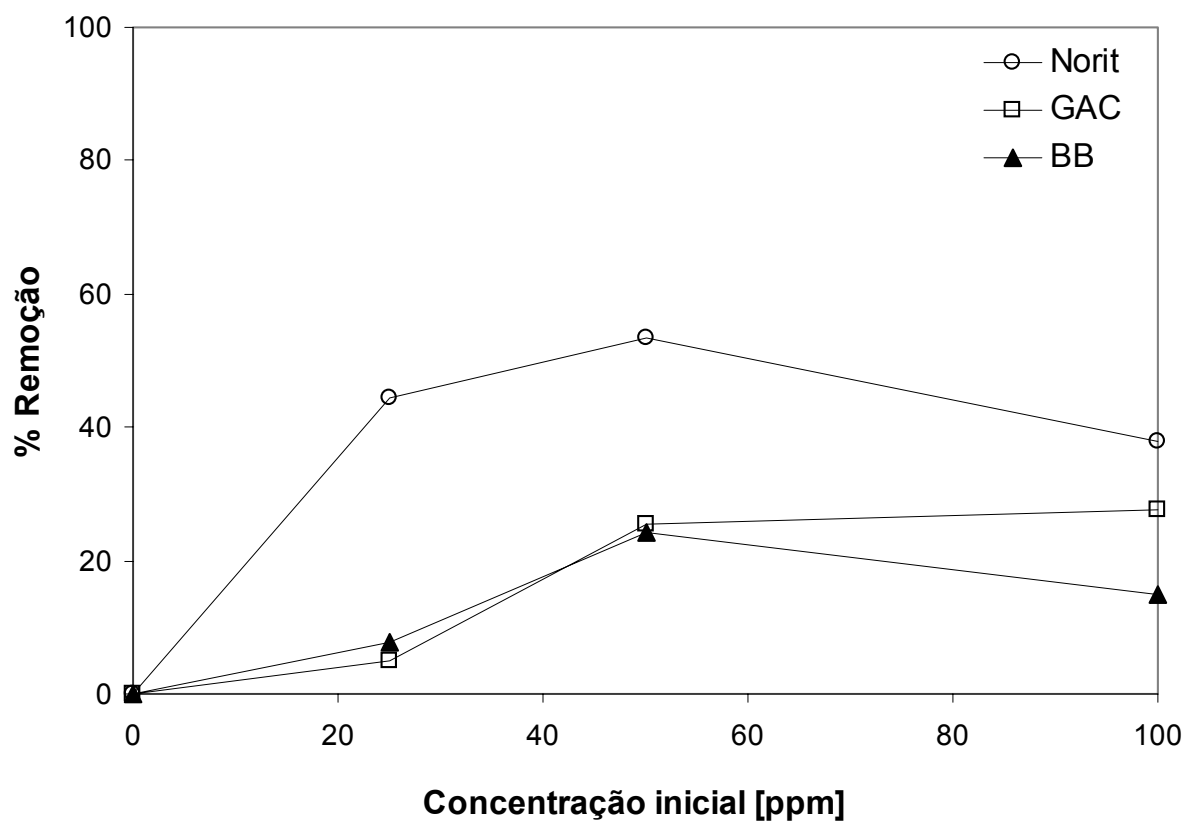


Figura 19: Eficiência de remoção da DQO do Pesticida Malathion pelos carvões Norit, GAC e BB (Massa de carvão=1g; Volume da solução=100mL).

Pela Figura 19, observa-se que o carvão BB apresentou uma eficiência de remoção da DQO do pesticida Malathion comparável ao carvão comercial ativado GAC. No entanto, o carvão Norit mostrou uma eficiência superior aos outros.

A adsorção do pesticida Malathion pode ser descrita segundo o modelo de Freundlich ou Linear, como mostrado na Figura 20. A partir dos resultados experimentais, não é possível distinguir se a adsorção ocorre em monocamada (conforme o modelo de Langmuir), uma vez que a equação de Freundlich e Linear podem também descrever satisfatoriamente o equilíbrio de adsorção. Entretanto, considerando-se a heterogeneidade superficial dos carvões, as implicações teóricas do modelo de Langmuir dificilmente seriam satisfeitas, o que foi observado através da obtenção de parâmetros negativos de Langmuir.

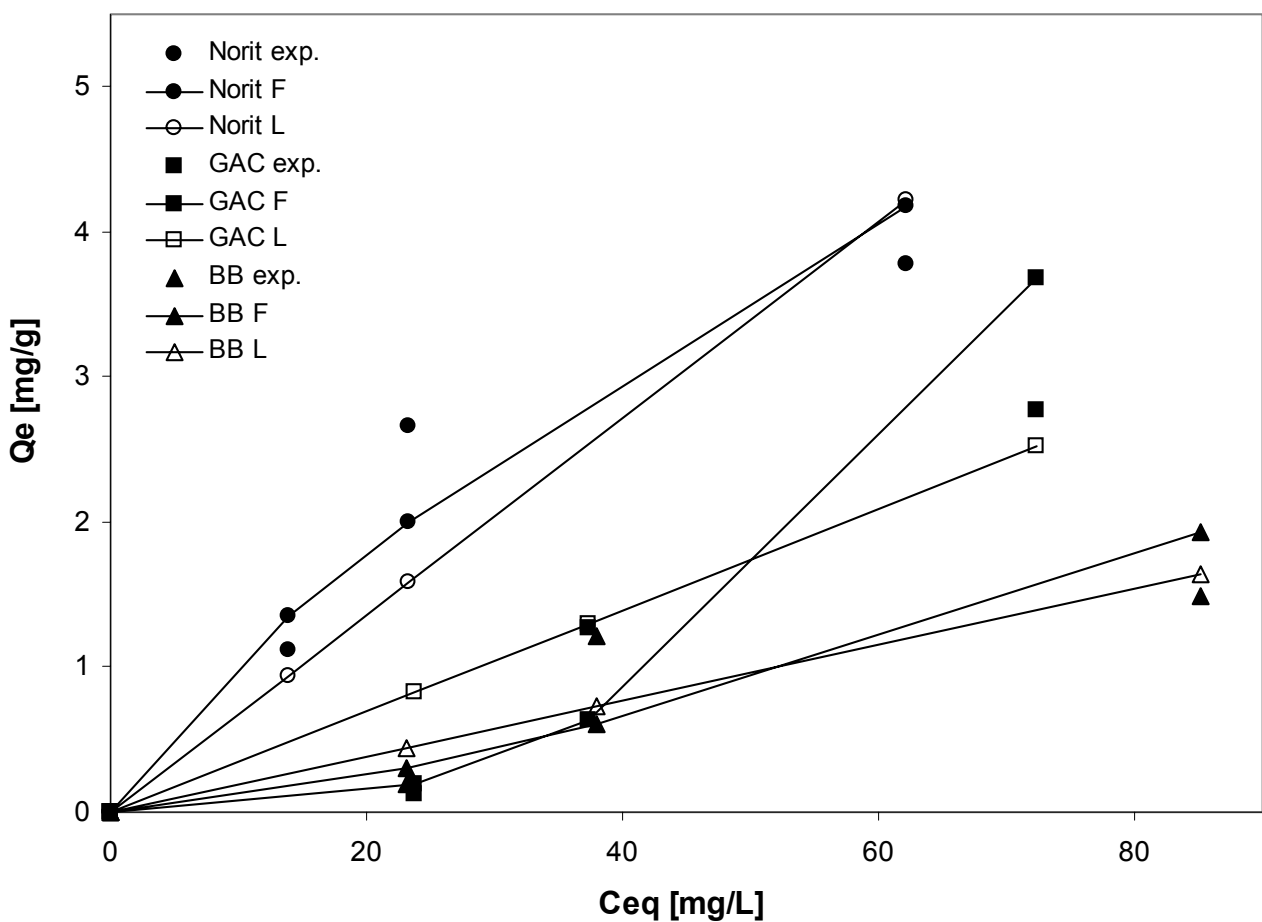


Figura 20: Isotermas de Adsorção de Malathion sobre os carvões Norit, GAC e BB segundo os modelos de Freundlich (F) e Linear (L).

Os parâmetros de equilíbrio dos modelos Linear e de Freundlich são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros de Equilíbrio dos modelos de Freundlich e Linear da adsorção de Malathion sobre os carvões Norit, GAC e BB.

Carvões	Parâmetros de Freundlich			Linear	
	<i>K</i>	<i>n</i>	<i>R</i>²	<i>k</i> [L/g]	<i>R</i>²
Norit	0,18	1,32	0,83	$6,79 \cdot 10^{-2}$	0,83
GAC	$4,10 \cdot 10^{-5}$	0,37	0,86	$3,49 \cdot 10^{-2}$	0,89
BB	$3,31 \cdot 10^{-3}$	0,70	0,71	$1,92 \cdot 10^{-2}$	0,81

Uma vez que o parâmetro de Freundlich *n* apresentou valores inferiores a 1 para os carvões GAC e BB indicando uma adsorção desfavorável, não foi possível comparar a capacidade de adsorção destes em relação ao carvão Norit. Através do parâmetro do modelo Linear *k*, que representa a constante de equilíbrio, pôde-se então avaliar a capacidade de adsorção por unidade de massa dos carvões testados, obtendo-se um valor superior para o carvão Norit, seguido do carvão GAC e BB.

Observa-se na Tabela 8 que apesar da pequena área superficial, o carvão mineral Bruto (BB) mostrou boa capacidade de remoção da DQO da solução aquosa contendo o pesticida Malathion. Para verificar a disponibilidade dos poros dos adsorventes ao pesticida, foi obtida a capacidade máxima de adsorção por unidade de área BET (Tabela 9) na concentração de equilíbrio de 23 mg/L. O resultado mostrou a seguinte ordem de capacidade de adsorção: BB > Norit > GAC, indicando que, apesar do carvão Norit ter apresentado uma maior capacidade de adsorção, nem todos os poros estavam disponíveis para o pesticida, o mesmo ocorrendo para o carvão GAC.

Tabela 9: Capacidade de Adsorção por área BET de Malathion sobre os carvões Norit, GAC e BB na Concentração de Equilíbrio de 23 mg/L.

	<u>Norit</u>	<u>GAC</u>	<u>BB</u>
Qe/Área BET [mg/m²]	3,02.10 ⁻³	1,54.10 ⁻⁴	1,26.10 ⁻¹
Qe [mg/g]	1,98	0,14	0,19

A ordem da Capacidade de Adsorção por unidade de Área BET indica que a estrutura química superficial e a distribuição de tamanho de poros são também importantes na escolha do tipo de carvão adequado para a remoção de compostos orgânicos em água. Como discutido anteriormente, os carvões Norit PK3-5 e GAC apresentam grande área superficial, que está associado principalmente à presença de microporos, que seriam inacessíveis às moléculas do soluto.

5.2.2. Pesticida Dodine

As isotermas de adsorção de Dodine sobre os carvões Norit, GAC, BB, BV e BD estão representadas nas Figura 21 e 22.

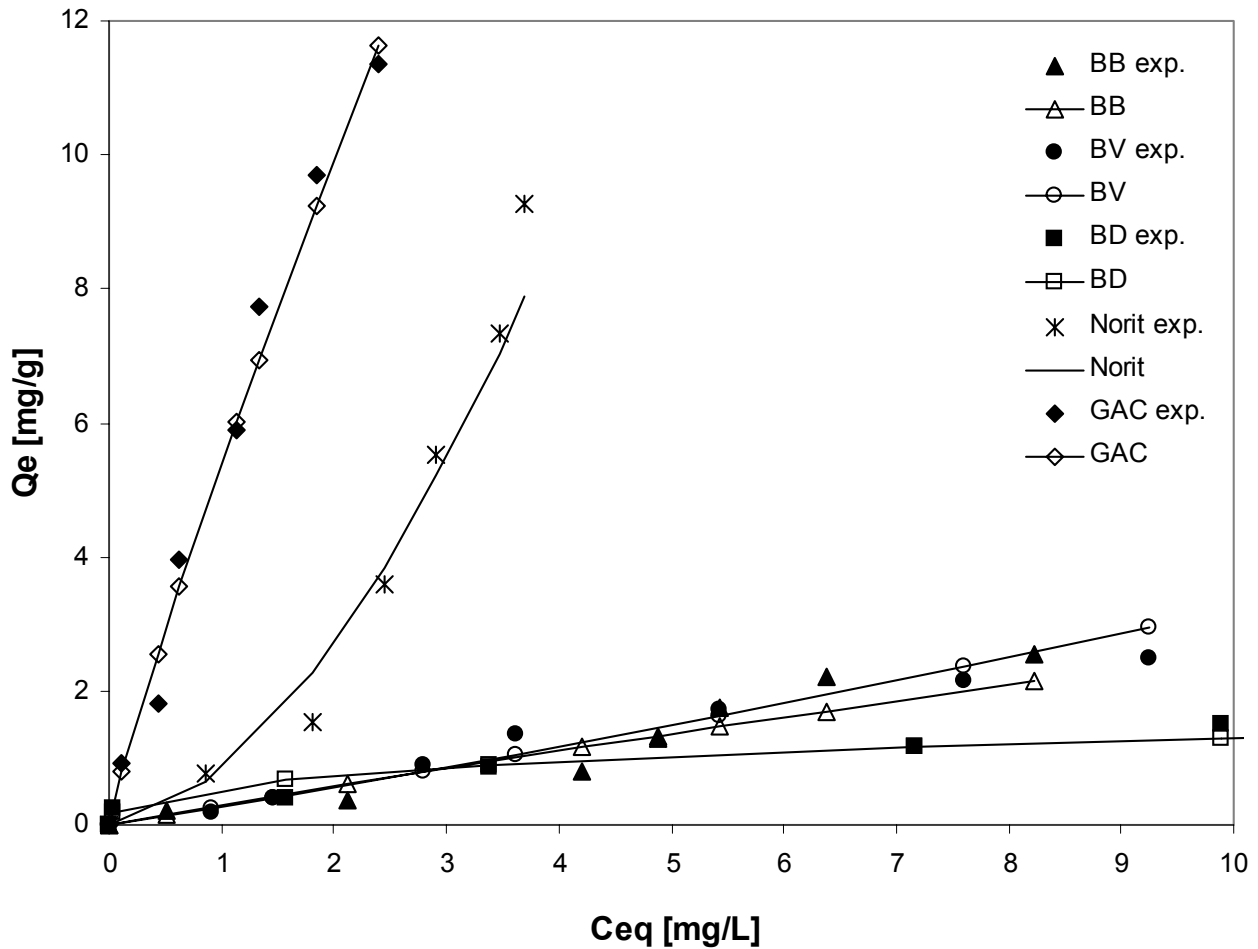


Figura 21: Isotermas de Adsorção de Dodine em solução aquosa sobre os carvões Norit, GAC, BB, BD e BV. As linhas representam o modelo de Freundlich.

Assim como observado para o pesticida Malathion, o equilíbrio de adsorção de Dodine sobre todos os carvões pode ser descrito satisfatoriamente pelo modelo de Freundlich. O ajuste da equação de Langmuir (Figura 22) mostra que a adsorção de Dodine sobre o carvão Norit PK3-5 e BV apresentam comportamento de isoterma desfavorável, que é confirmado pelos valores negativos para a constante de equilíbrio (Tabela 10).

Considerando a heterogeneidade superficial dos diferentes sólidos, a isoterma de Freundlich pode representar mais satisfatoriamente o equilíbrio de adsorção do que o modelo de Langmuir.

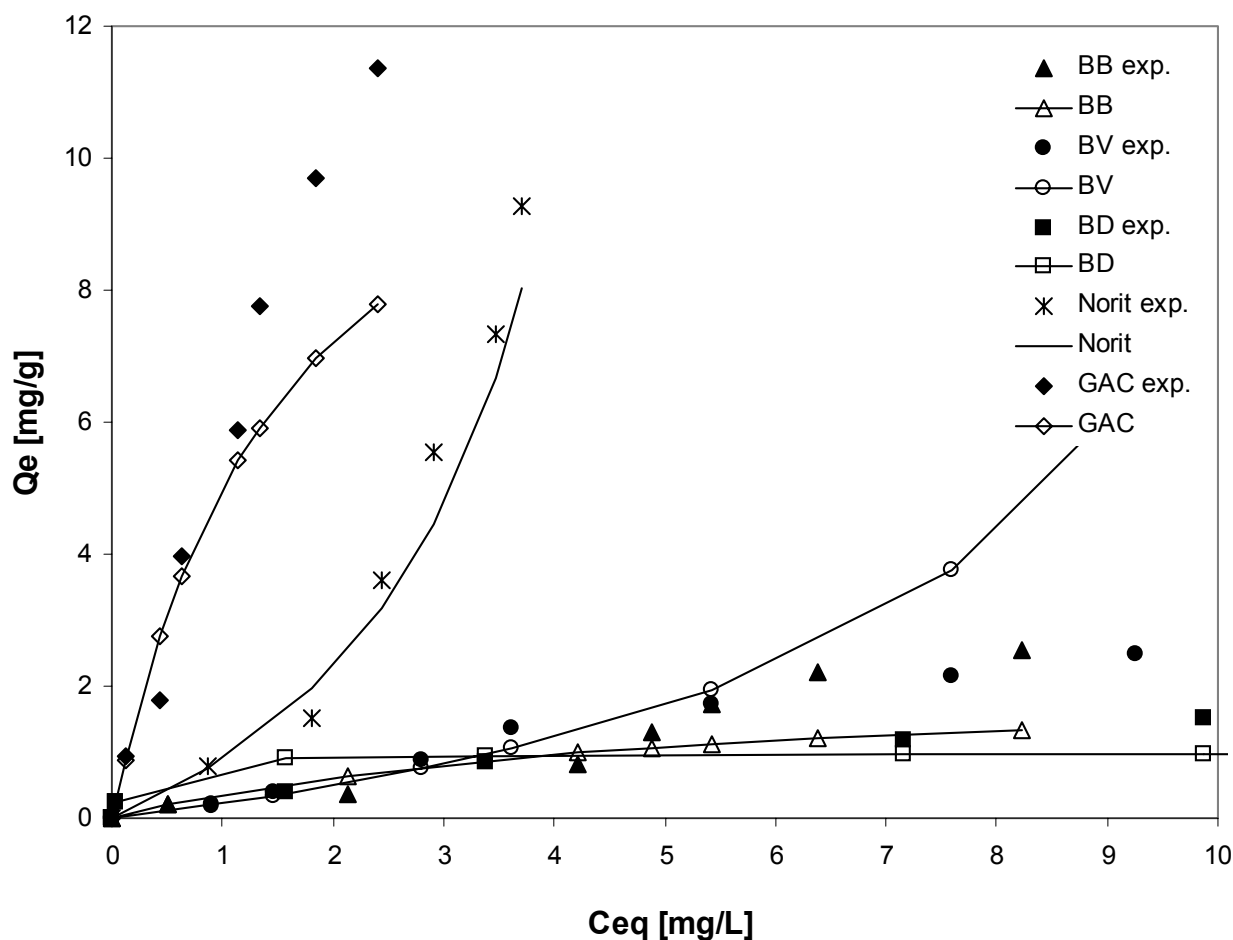


Figura 22: Isoterma de Adsorção de Dodine em solução aquosa sobre os carvões Norit, GAC, BB, BD e BV. As linhas representam o modelo de Langmuir.

Observando-se o parâmetro n do modelo de Freundlich, este se deu inferior a 1 para os carvões Norit e BV, indicando uma adsorção desfavorável. Também, pelos valores negativos dos parâmetros de Langmuir para estes carvões, verifica-se que este modelo não se aplica a estes adsorventes. No entanto, o parâmetro K de Freundlich, que representa uma medida da capacidade de adsorção, foi superior para o carvão GAC, seguido do carvão Norit, BD, BB e BV. Uma vez que o Dodine é mais solúvel que o pesticida Malathion, pode-se relacionar esta característica com o melhor resultado obtido para o carvão GAC, uma vez que a solubilidade então facilitaria a entrada do adsorbato aos microporos deste carvão.

Tabela 10: Parâmetros de Equilíbrio dos modelos de Freundlich e Langmuir da adsorção de Dodine sobre os carvões Norit, GAC, BB, BV e BD.

<u>Carvões</u>	<u>Parâmetros de Freundlich</u>			<u>Parâmetros de Langmuir</u>		
	<i>K</i>	<i>n</i>	<i>R</i> ²	<i>q</i> ₀ [mg/g]	<i>b</i> [l/g]	<i>R</i> ²
Norit	0,81	0,57	0,95	-4,10	-0,18	0,97
GAC	5,36	1,13	0,97	13,00	0,62	0,94
BB	0,30	1,06	0,89	2,14	0,20	0,88
BD	0,58	2,86	0,89	0,98	7,98	0,77
BV	0,26	0,91	0,97	-2,77	-0,076	0,97

Obtendo-se o valor da capacidade de adsorção na concentração de 1 mg/L dos carvões e dividindo este valor pela área BET, tem-se a seguinte ordem: BD > BB > BV > GAC > Norit, indicando novamente que apesar dos carvões comerciais apresentarem elevada capacidade de adsorção, a maior parte dos poros é inacessível às moléculas de soluto. A comparação da capacidade máxima de adsorção por unidade de área BET está representada na Tabela 11.

Tabela 11: Capacidade de Adsorção por área BET de Dodine sobre os carvões Norit, GAC, BB, BV e BD na Concentração de Equilíbrio de 1 mg/L.

	<u>Norit</u>	<u>GAC</u>	<u>BB</u>	<u>BV</u>	<u>BD</u>
Q_e/Área BET [mg/m²]	1,39.10 ⁻³	5,43.10 ⁻³	0,195	0,068	0,40
Q_e [mg/g]	0,80	4,93	0,34	0,22	0,65

5.2.3. Efluentes E1 e E2

Em geral, a capacidade de adsorção de compostos orgânicos sobre carvões depende, além das características texturais e estrutura química superficial, do adsorbato e das interações entre moléculas de diferentes adsorbatos. Por essa razão, diferentes efluentes reais contendo vários pesticidas, cujas características foram anteriormente descritas, foram também utilizados. Considerando-se os resultados obtidos com os solutos Malathion e Dodine, foram selecionados os dois carvões comerciais (Norit e GAC) e o carvão BB, na continuidade dos testes. Como o beneficiamento do carvão acarreta em custos adicionais de produção sem melhoria da capacidade de adsorção, o uso dos carvões beneficiados BV e BD, não teria vantagens sobre o carvão bruto BB.

A Figura 23 mostra a eficiência de remoção de matéria orgânica (representada como remoção da DQO do efluente) em função de diferentes dosagens de adsorbente.

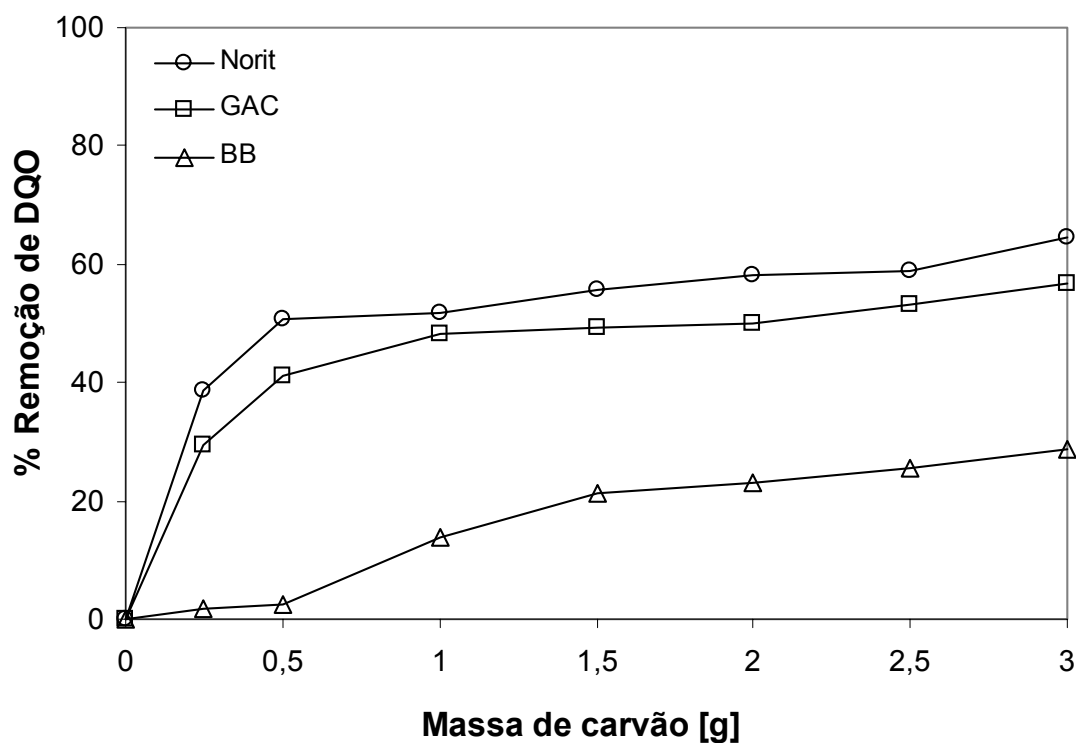


Figura 23: Eficiência de remoção de DQO do Efluente E1, utilizando os carvões Norit, GAC e BB (Volume de efluente: 100 mL).

Considerando-se a dosagem de 3 g de carvão por 100 mL do efluente E1, a Figura 23 mostra que a capacidade de remoção do carvão Norit é superior à capacidade de remoção dos carvões GAC e Bruto, como observado na adsorção do pesticida Malathion.

A Figura 24 mostra a eficiência de remoção de DQO do Efluente E2 pelos carvões Norit, GAC e BB:

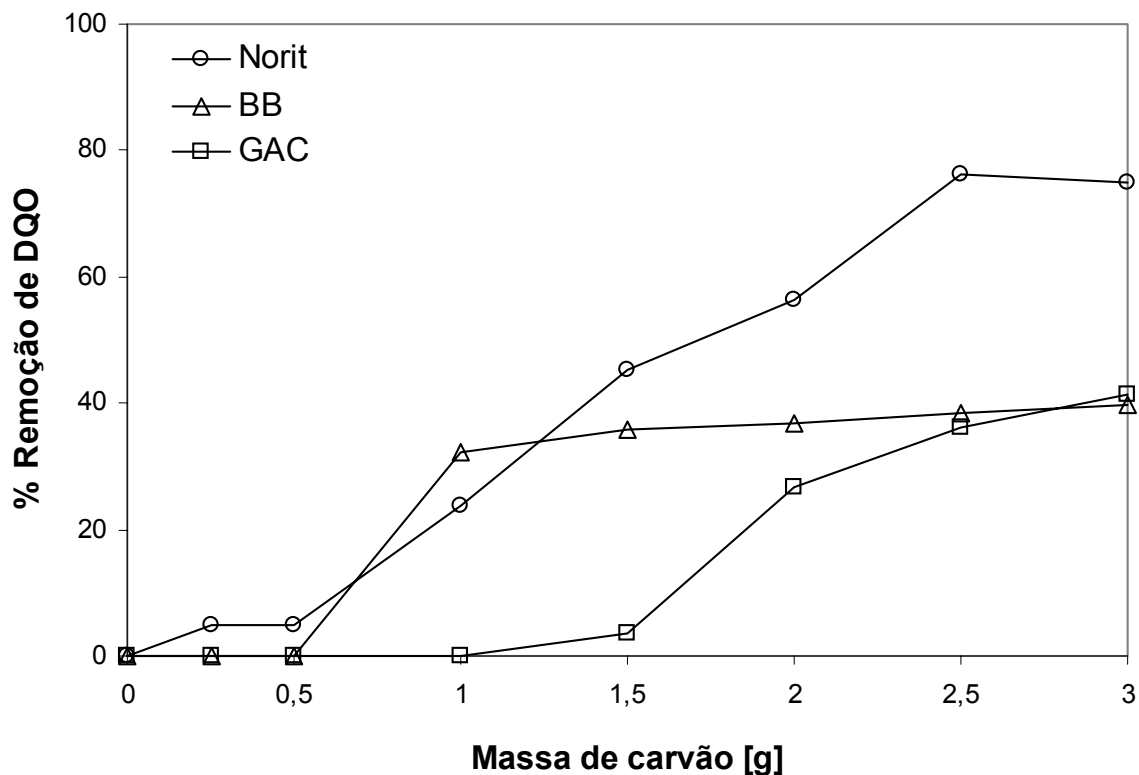


Figura 24: Eficiência de remoção de DQO do Efluente E2, utilizando os carvões Norit, GAC e BB (Volume de efluente: 100 mL).

Figura 24 mostra que o carvão BB apresenta capacidade de adsorção aproximadamente igual ao carvão comercial GAC, indicando a potencialidade de uso do carvão BB no tratamento de efluentes contendo pesticidas. A análise da viabilidade de econômica dos carvões testados proporcionará significativas vantagens na utilização do carvão mineral no tratamento de efluentes contendo pesticidas, uma vez que se trata de um adsorvente de custo muito inferior aos carvões comerciais.

5.3. ADSORÇÃO EM COLUNA COM OS EFLUENTES

Tem sido frequentemente mostrado em diversos trabalhos que a isoterma de adsorção obtida em batelada nem sempre é igual àquela obtida em coluna de leito fixo. Apesar de ainda não haver explicação suficientemente clara para este fenômeno, é possível que outros processos como precipitação ou oxidação química contribuam para o fato da isoterma obtida em batelada ser diferente daquela obtida em leito fixo. Por essa razão, neste trabalho foi também avaliada a ordem de capacidade de adsorção dos carvões em coluna de leito fixo.

A Figura 25 mostra as curvas de ruptura dos carvões:

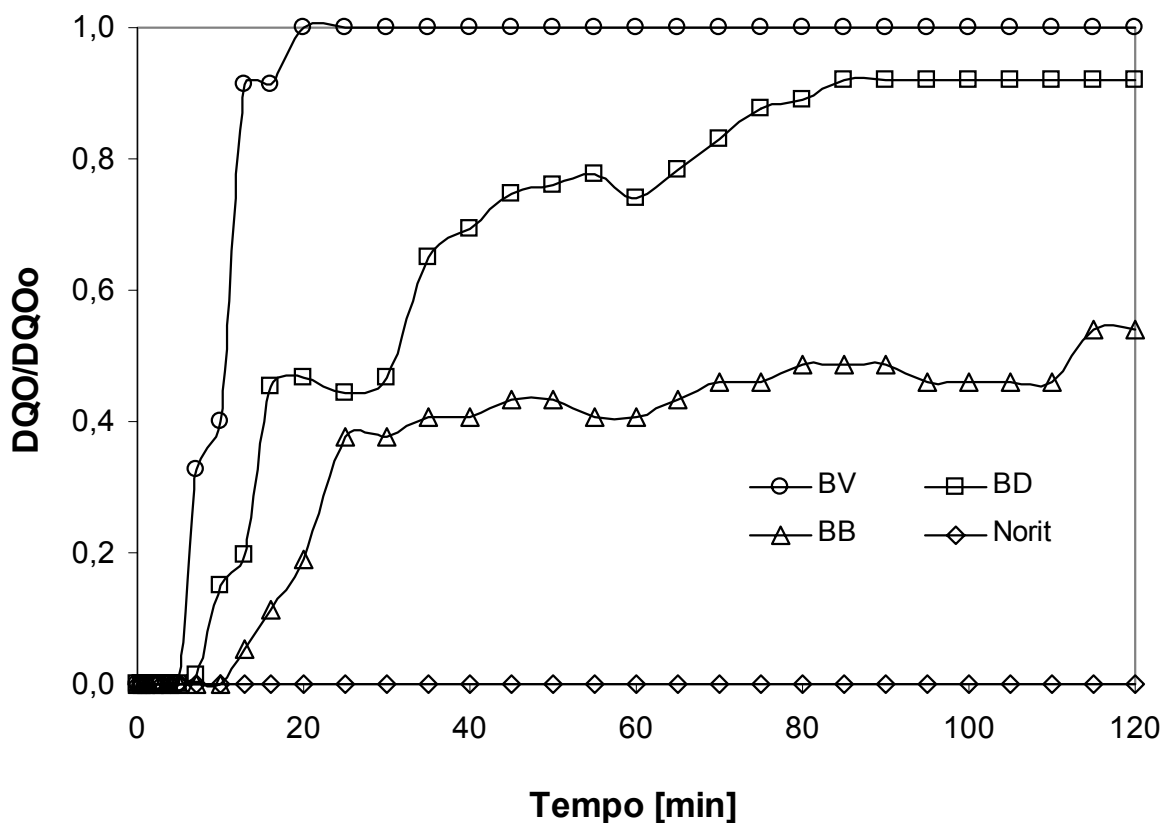


Figura 25: Curvas de Ruptura dos carvões Norit, BB, BV e BD na remoção de DQO do Efluente E2 (Vazão: 12 mL/min; massa de sólido: 85 g para os carvões minerais e 26 g para o carvão comercial).

A Figura 25 mostra que o carvão beneficiado BV apresenta uma pequena capacidade de adsorção, uma vez que o leito é rapidamente saturado e que a ordem de capacidade de adsorção observada em coluna é equivalente à capacidade de adsorção em batelada. Estes resultados comprovam que nenhum dos processos de beneficiamento submetidos ao carvão BB aumenta a sua capacidade de adsorção.

A Figura 26 mostra a curva de ruptura da coluna contendo o carvão BB, utilizando-se o efluente E1. Como o efluente apresentava cor acentuada, além da DQO, foram medidas as absorbâncias nos comprimentos de onda 420nm e 510 nm, sendo estes últimos definidos em função do cumprimento da Resolução Conama 20/86.

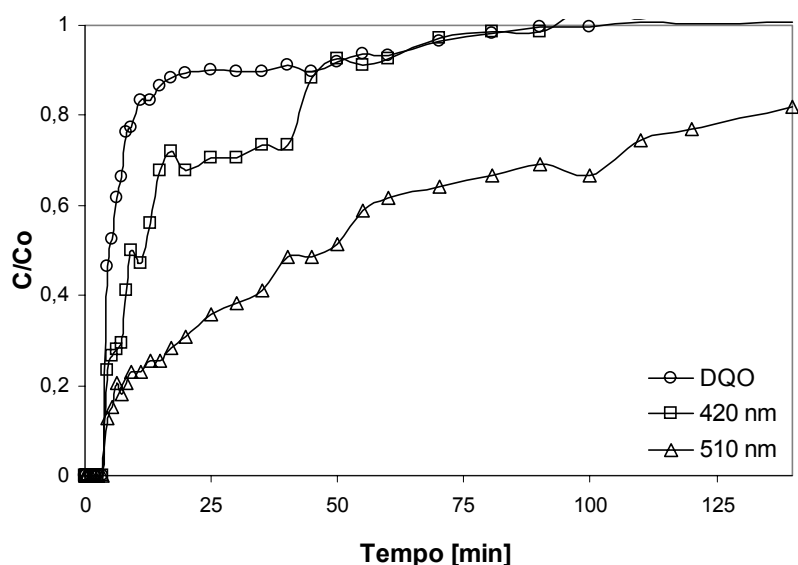


Figura 26: Curvas de Ruptura do carvão mineral BB na remoção de DQO e cor (420 e 510 nm) do Efluente E1 (massa: 111,30 g; vazão: 12 mL/min).

O tempo de ruptura da coluna é cerca de 4,5min. Observa-se que os compostos que absorvem luz nos comprimentos de onda 510 nm e 420 nm são mais adsorvidos. A saturação do carvão na remoção de cor a 420 nm ocorre em 100 minutos de experimento, enquanto que neste mesmo tempo a remoção de cor a 510 nm se encontra em 66% da concentração inicial, não ocorrendo a sua saturação em 140 minutos de experimento. A saturação do carvão com DQO do efluente E1 ocorre em 110 minutos de experimento.

5.4. REGENERAÇÃO DOS CARVÕES NORIT PK-35 E BRUTO (BB)

Como discutido previamente, a possibilidade de reutilização do carvão, após regeneração, é extremamente importante para a destruição dos poluentes.

Das diferentes formas de regeneração, a degradação fotocatalítica é interessante do ponto de vista tecnológico, uma vez que os compostos adsorvidos são completamente degradados, produzindo CO₂, H₂O e íons inorgânicos.

Para que a oxidação fotocatalítica seja um processo tecnicamente viável na regeneração de carvões, é necessário observar se os compostos adsorvidos sobre a superfície são efetivamente degradados, de modo a restituir a superfície do sólido. Por esse motivo, a degradação fotocatalítica do fungicida Dodine e do efluente E3 foi avaliada, com o objetivo de verificar se esse processo é eficiente para a destruição dos pesticidas.

Para os testes de regeneração, foram escolhidos os carvões Norit, que apresentou melhor resultado do que o carvão GAC, e o carvão BB que apresentou melhor resultado dentre os carvões minerais.

5.4.1. Degradação fotocatalítica de Dodine

Preliminarmente aos testes de regeneração dos carvões, foram realizados estudos de degradação fotocatalítica de Dodine em solução aquosa, com o objetivo de verificar se este composto é efetivamente degradado.

A Figura 27 mostra a degradação do pesticida em solução aquosa em função do tempo. Observa-se que os dados cinéticos sugerem uma lei cinética compatível com uma reação de primeira ordem associada com uma reação de ordem zero, sendo que a cinética de ordem zero é freqüentemente observada em reações de fotólise direta (HERRMANN *et al.*, 1993).

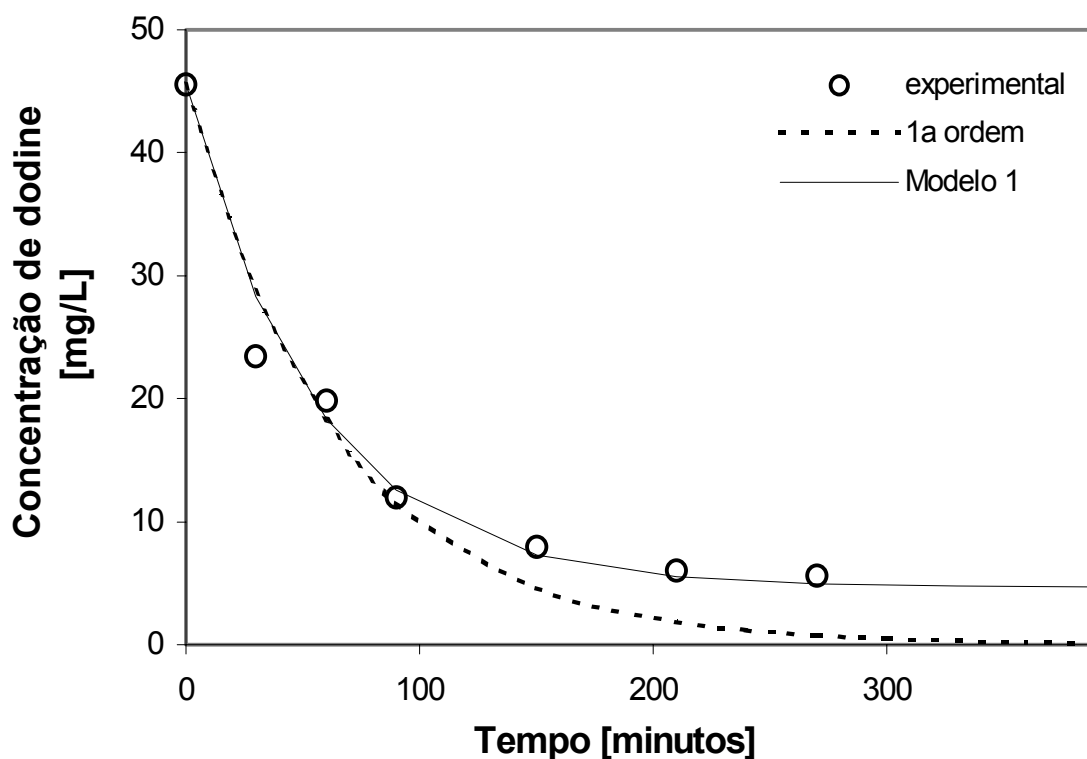


Figura 27: Degradação fotocatalítica do Dodine em função do tempo de reação:

$k_1 = 1,53 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; Modelo 1: $-r_d = (-r_o) + (-r_1)$, sendo $r_o = 0,0851 \text{ } \mu\text{g/L}\cdot\text{min}$; $r_1 = 0,01828 \cdot C_d$, onde r_1 ($\mu\text{g/L}\cdot\text{min}$) e C_d (concentração de dodine em $\mu\text{g/L}$).

A Figura 27 mostra que Dodine é eficientemente degradado fotocataliticamente e que este processo pode ser testado para degradar este composto adsorvido na superfície do carvão. Sua concentração em solução diminui rapidamente, porém nenhum estudo foi realizado ou reportado na literatura a respeito da degradação fotocatalítica do Dodine e os possíveis intermediários formados nesta degradação.

Por esta razão, além da concentração de pesticida em função do tempo, foi determinada a toxicidade da solução em função do tempo, utilizando *Artemia salina*.

A Figura 28 revela a diminuição da toxicidade da solução aquosa de Dodine em função do tempo de reação fotocatalítica. Observa-se que nos instantes iniciais da reação, a

toxicidade aumentou e permaneceu aproximadamente constante após 2 horas de reação. O aumento da toxicidade é frequentemente observado na degradação fotocatalítica de vários tipos de compostos (DURAN *et al.*, 1998) e pode ser atribuída à formação de intermediários tóxicos durante a reação, que são posteriormente destruídos com o avanço da reação.

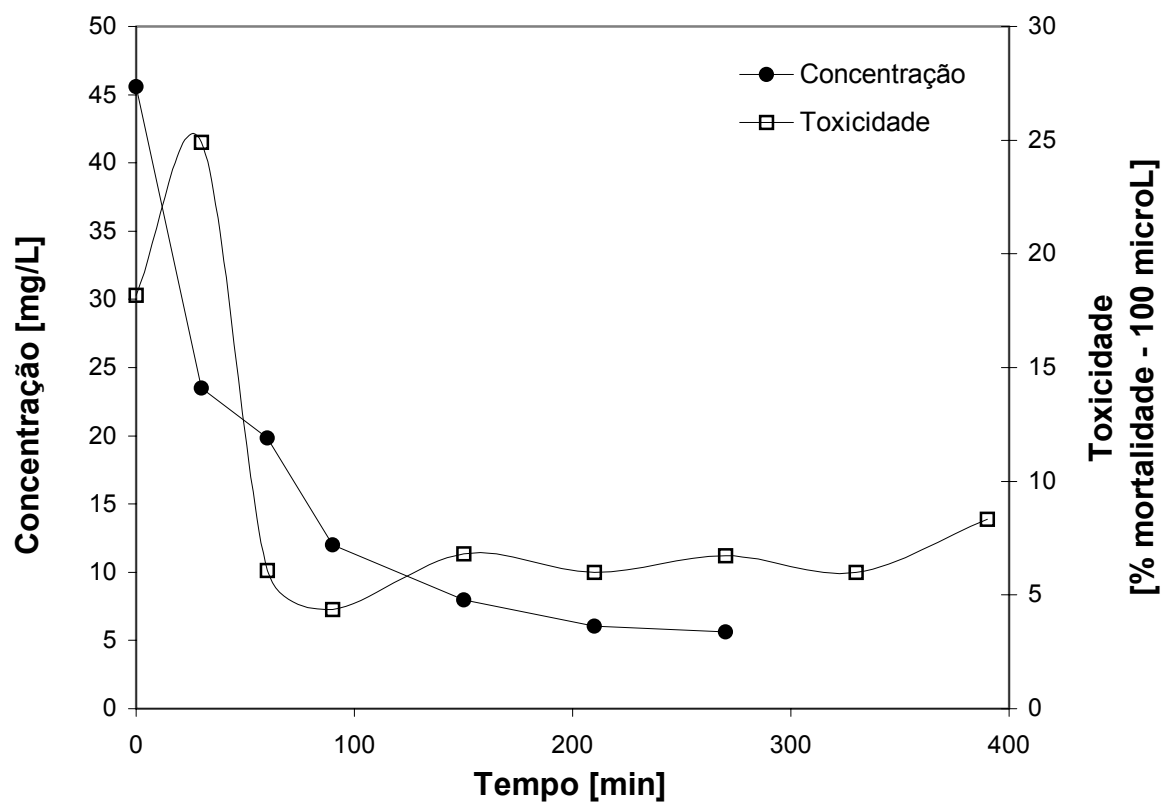


Figura 28: Degradação fotocatalítica e toxicidade da solução de Dodine em função do tempo de reação.

A mineralização do Dodine durante a reação foi observada pelo acompanhamento da condutividade e pH da solução durante a reação (Figuras 29 e 30).

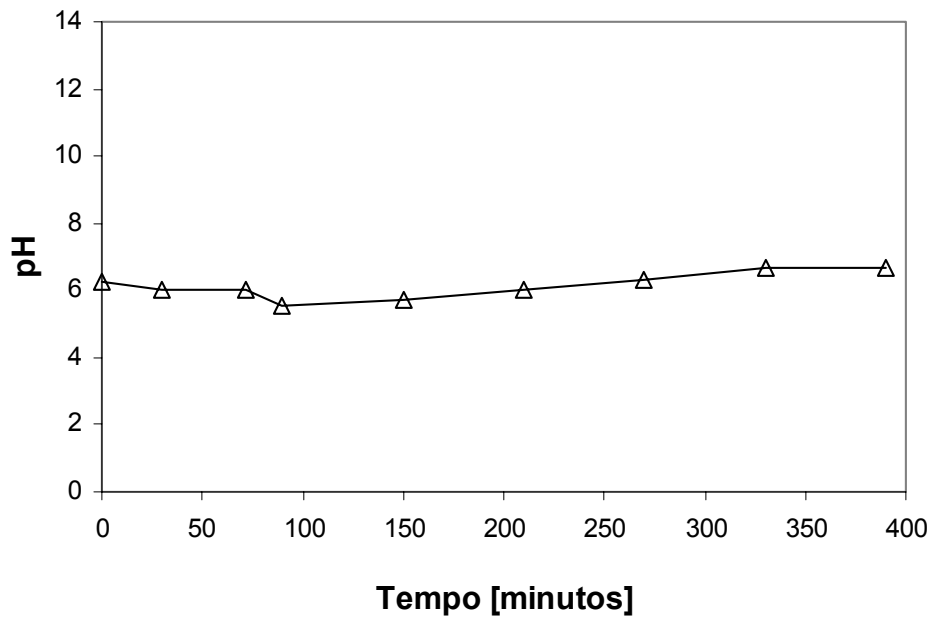


Figura 29: Variação do pH e do Oxigênio dissolvido durante a reação de fotocatalise do pesticida Dodine.

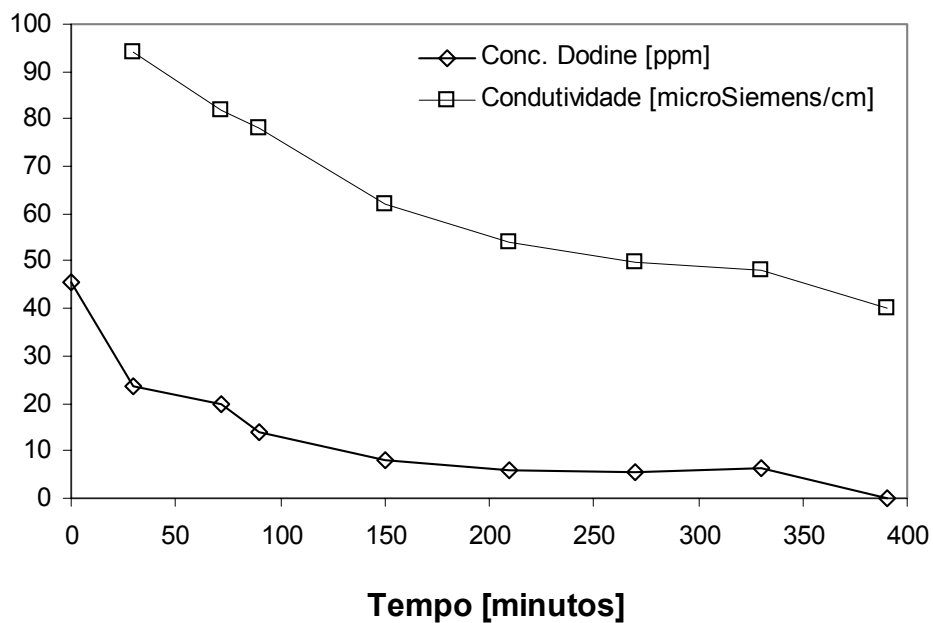


Figura 30: Evolução da condutividade e concentração de Dodine em solução aquosa durante a degradação fotocatalítica

A Figura 30 mostra que à medida que o Dodine é degradado, a condutividade da solução diminui. Frequentemente a mineralização de compostos orgânicos, que contêm em sua estrutura átomos de nitrogênio e enxofre, produz ânions nitrato e sulfato e, como consequência, o pH do meio diminui, aumentando a condutividade da solução (FRANKE e FRANKE, 1999). Porém, em alguns casos, nitrogênio orgânico é transformado em N_2 e nesse caso, a condutividade da solução diminui, constituindo um caso ideal para uma reação de descontaminação (LACHHEB *et al.*, 2002). Como mostrado nas Figuras 29 e 30, o pH do meio permaneceu inalterado e a condutividade da solução diminuiu ligeiramente.

5.4.2. Degradação fotocatalítica do efluente E3

A Figura 31 mostra a degradação fotocatalítica do Efluente E3 e sua toxicidade em função do tempo de reação.

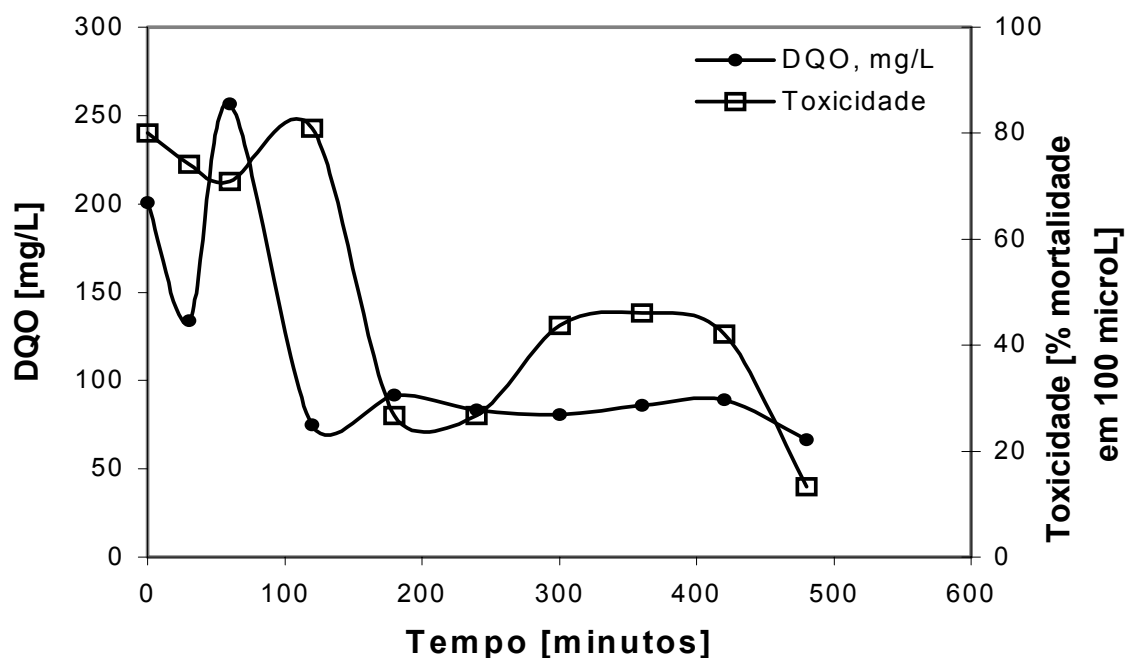


Figura 31: Degradação do efluente E3 e toxicidade de 100 μ L diluídos em 1 mL em função do tempo de reação ($[\text{TiO}_2]= 1\text{g/L}$; $\text{pH} = 6,6$).

Observa-se a redução de 60% da DQO após 4 horas de reação quando a toxicidade da solução neste tempo atinge uma redução de até 65%.

Fica evidente, pela Figura 31 que não existe correlação direta entre a DQO do efluente e sua toxicidade, como também observado no teste de fotocatalise do Dodine. Esta relação é mostrada mais diretamente na Figura 32. Nos instantes iniciais da reação a DQO diminui mais rapidamente do que a toxicidade do efluente, indicando a formação de intermediários também tóxicos à *Artemia salina*.

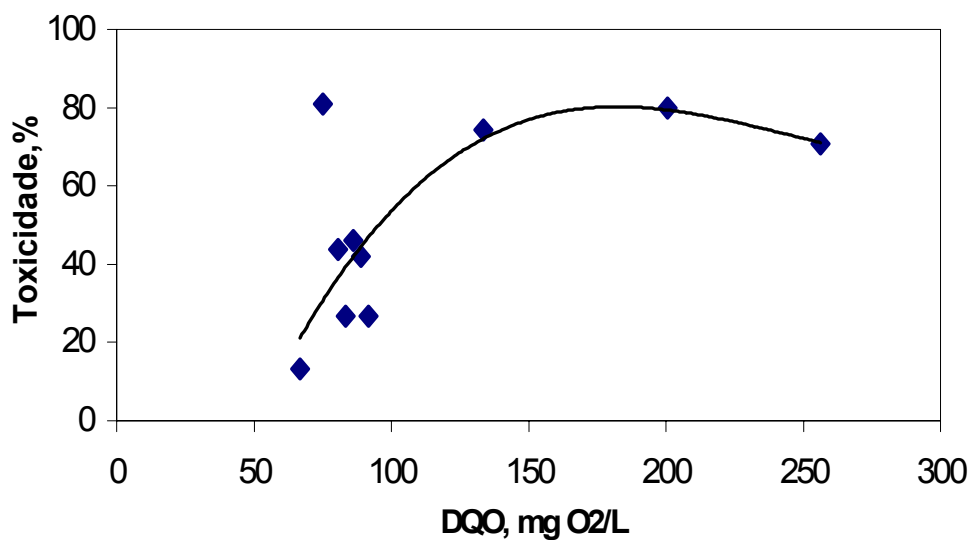


Figura 32: Toxicidade do efluente E3 [100 µL de efluente diluído em 1 mL] em função da concentração de DQO [mgO₂/L].

A Figura 33 mostra a evolução da condutividade e a Figura 34 mostra a evolução da concentração de Oxigênio Dissolvido e do pH, durante a fotodegradação do Efluente E3.

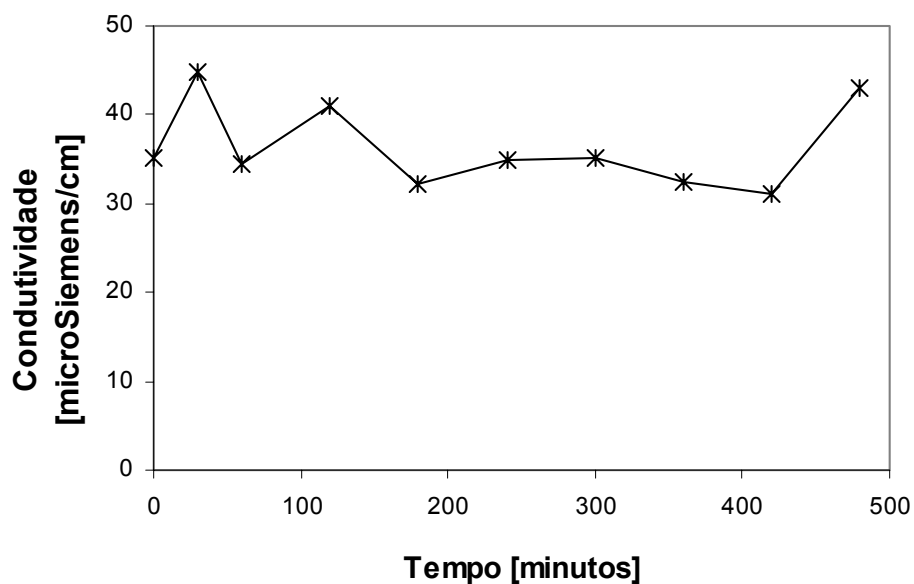


Figura 33: Evolução da condutividade com o tempo de reação.

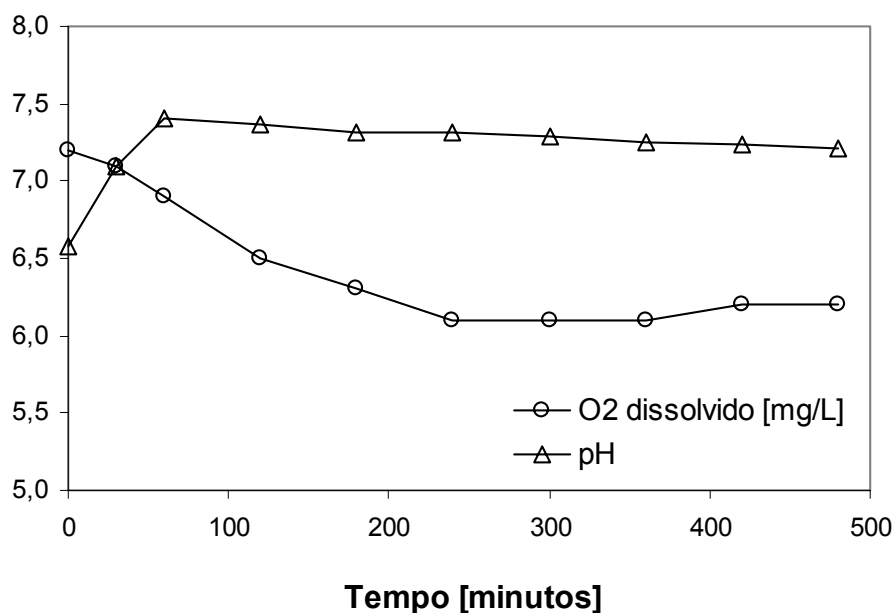


Figura 34: Evolução do Oxigênio Dissolvido [mgO₂/L] e pH durante a fotodegradação catalítica do efluente E3.

A condutividade permaneceu aproximadamente constante durante a degradação fotocatalítica (Figura 33), enquanto que o pH aumentou ligeiramente (Figura 34).

O acompanhamento da concentração de O₂ dissolvido é importante, pois durante a oxidação existe consumo de O₂. Portanto, para se atingir altas conversões é necessário o suprimento de oxigênio. Como mostrado na Figura 34 a concentração de Oxigênio dissolvido caiu ligeiramente nos primeiros 200 minutos de experimento, mantendo-se constante a partir deste tempo.

5.4.3. Degradação fotocatalítica dos pesticidas adsorvidos sobre os carvões Norit e BB

Testes prévios de dessorção do fungicida Dodine dos carvões BB e Norit em água milli-Q, mostraram que a dessorção foi de 22,2 % e 12,1% respectivamente.

A Figura 35 representa a variação da concentração do fungicida Dodine em solução em função do tempo, durante o teste de regeneração fotocatalítica. Considerando-se os resultados de dessorção prévios, no instante inicial, a maior parte de Dodine encontrava-se ainda adsorvida sobre os carvões. Durante a exposição dos carvões ao $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$, a concentração do fungicida em solução manteve-se aproximadamente constante. Este resultado não permite distinguir dentre duas possibilidades: dessorção lenta de Dodine em água, à medida que a concentração do fungicida na solução decrescia durante a reação; ou à degradação do Dodine adsorvido sobre carvão.

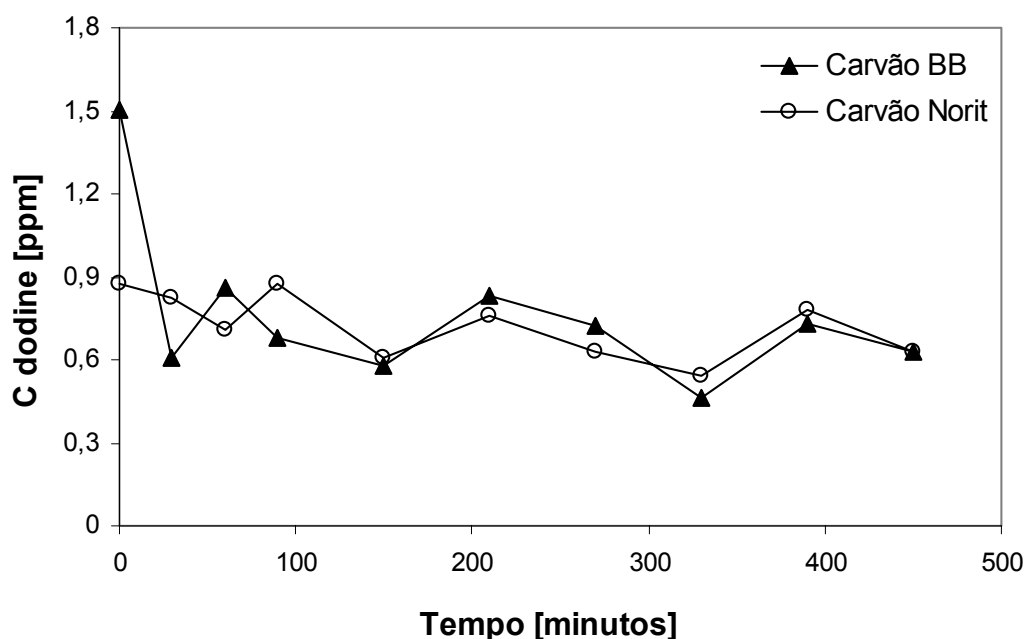


Figura 35: Degradação fotocatalítica do Dodine dessorvido dos carvões BB e Norit PK-35 em função do tempo. (Massa de carvão Norit = 2,5g; Massa de carvão BB = 10,0g; Volume de água miliQ = 2L; $[\text{TiO}_2] = 1\text{g/L}$).

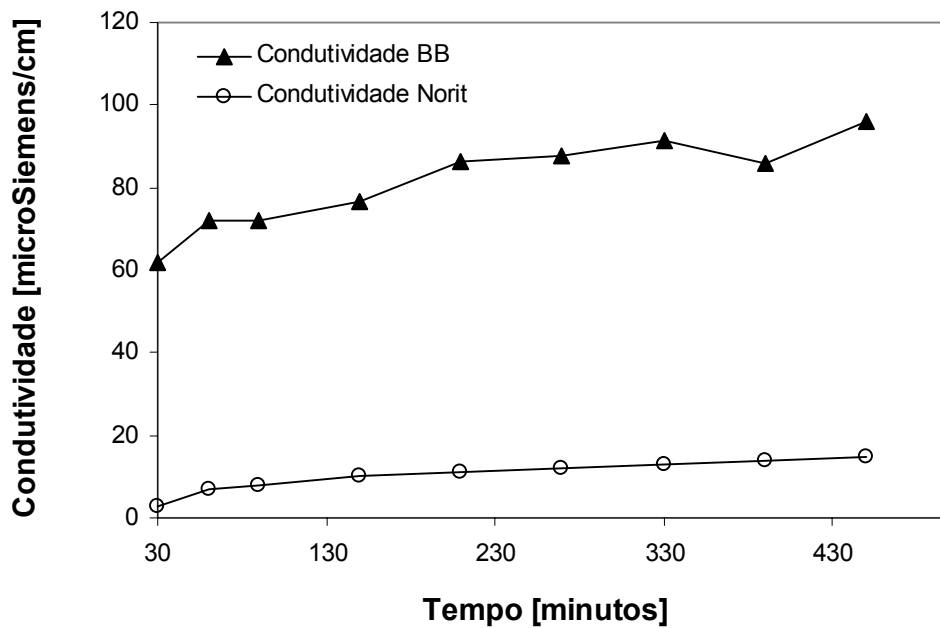


Figura 36: Condutividade das soluções durante a regeneração dos carvões Norit e BB.

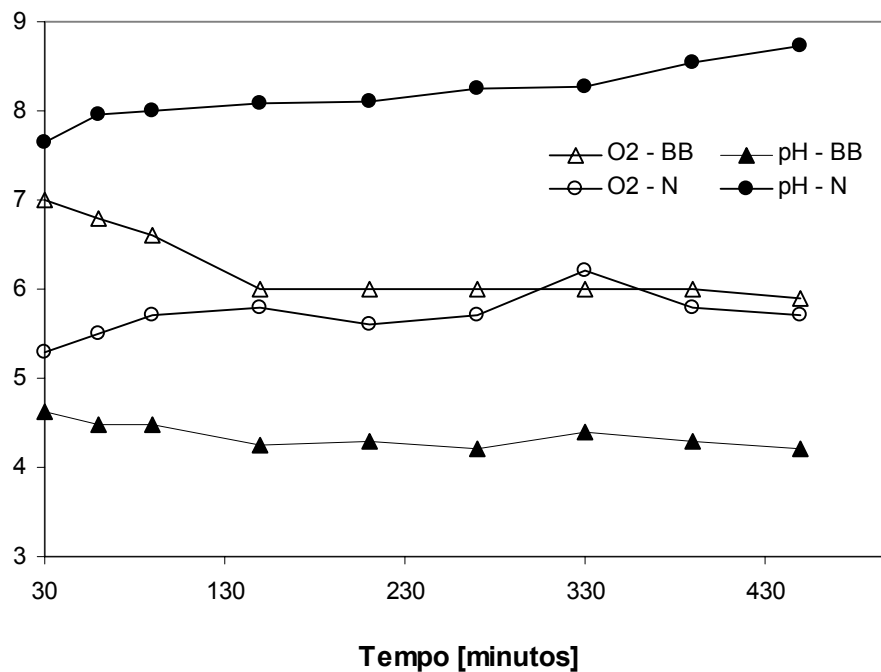


Figura 37: Oxigênio dissolvido [mgO_2/L] e pH x Tempo [minutos].

A Figura 36 mostra o comportamento da condutividade com o tempo durante a fotocatalise do carvão mineral BB e do carvão comercial Norit PK-35 e a Figura 37 mostra a evolução do Oxigênio dissolvido e do pH nas soluções durante a reação. Observa-se que o pH de ambas as soluções contendo os carvões BB e Norit é ácido e alcalino, respectivamente, em função do caráter ácido do carvão BB e do caráter básico do carvão Norit.

O primeiro ponto do gráfico refere-se à concentração de Dodine desorvido dos carvões. A segunda amostra foi coletada após 30 minutos de agitação com o catalisador, sendo em seguida, ligada a lâmpada UV de modo a se observar, a partir de então, a degradação fotocatalítica do composto na solução.

5.4.3.1. Alterações nos Adsorventes após a Regeneração por Fotocatálise

Tem sido reportado que a regeneração do carvão por fotocatalise aumenta a área BET o que pode ser atribuído à oxidação do carvão, abertura de novos poros e criação de novos poros. (MOURAND *et al.* 1995; LIU *et al.* 1996).

Os ensaios em batelada foram conduzidos com o objetivo de se verificar a influência da regeneração no processo de adsorção, com vistas à sua reutilização.

As Figuras 38 e 39 mostram as isotermas de adsorção dos carvões BB e Norit antes e depois da regeneração com fotocatalise.

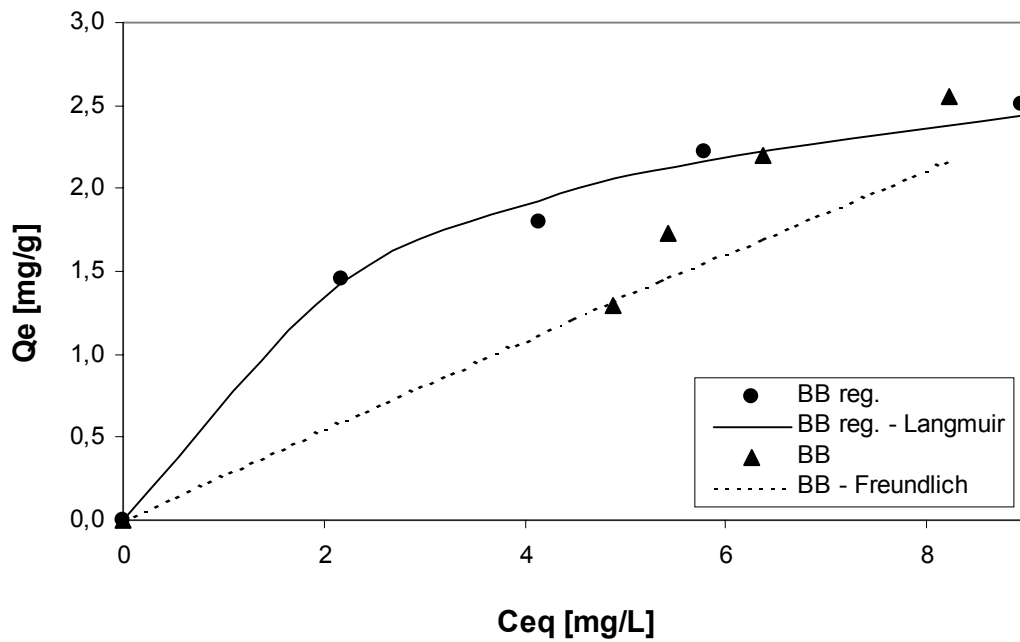


Figura 38: Isotermas de Adsorção do carvão BB antes e depois da regeneração.

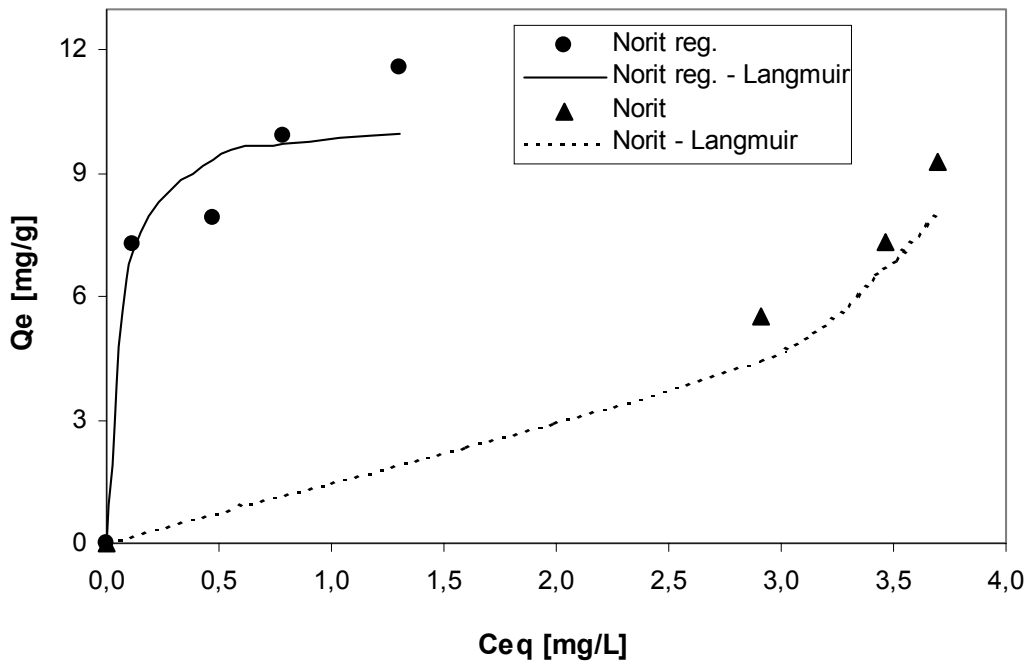


Figura 39: Isotermas de Adsorção do carvão Norit antes e depois da regeneração.

Os Parâmetros de Equilíbrio dos modelos de Freundlich e Langmuir da adsorção de Dodine sobre os carvões antes e depois da regeneração encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros de Equilíbrio dos modelos de Freundlich e Langmuir da adsorção de Dodine sobre os carvões Norit e BB antes e depois da regeneração.

<u>Carvões</u>	<u>Parâmetros de Freundlich</u>			<u>Parâmetros de Langmuir</u>		
	K	n	R^2	q_0 [mg/g]	b [l/g]	R^2
Norit	0,81	0,57	0,95	-4,10	-0,179	0,97
Norit Regenerado	$2,72 \cdot 10^{-5}$	0,22	0,84	10,40	18,13	0,66
BB	0,30	1,06	0,89	2,14	0,20	0,88
BB Regenerado	0,90	0,41	0,91	3,14	0,38	0,96

A Tabela13 mostra o aumento da Capacidade de Adsorção dos carvões Norit e BB depois da regeneração.

Tabela 13: Aumento da Capacidade de Adsorção de Dodine sobre os carvões Norit e BB antes e depois da regeneração na concentração de equilíbrio de 1 mg/L

<u>Norit</u>		<u>BB</u>	
$\frac{Q_{e_{reg}}}{Q_{e_{virgem}}}$	$\frac{S_{reg.}^{(*)}}{S_{virgem}}$	$\frac{Q_{e_{reg}}}{Q_{e_{virgem}}}$	$\frac{S_{reg.}^{(*)}}{S_{virgem}}$
10,73	1,05	1,95	5,25

(*): Área BET

Observa-se que, após a regeneração, que a capacidade de adsorção do carvão BB aumenta provavelmente devido ao aumento da área superficial. Entretanto, as maiores modificações do carvão devem ser relacionadas tanto com as modificações dos grupos superficiais quanto da área acessível, pois o carvão Norit apresentou um ligeiro aumento da área e sua capacidade de adsorção aumentou cerca de 10 vezes.

6. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram, através das análises da caracterização textural e da composição química superficial, que os processos de beneficiamento do carvão mineral Bruto não apresentaram mudanças significativas nas características físicas e químicas do carvão, podendo estes ser descartados, uma vez que a capacidade de adsorção do carvão mineral Bruto manteve-se praticamente constante.

Os testes de adsorção do pesticida Malathion nos carvões comerciais Norit e GAC e no carvão mineral Bruto mostraram que estes carvões apresentam boa capacidade de adsorção por unidade de massa, porém, microporos de pequeno diâmetro impedem o acesso das moléculas do soluto, refletindo numa capacidade de adsorção por área BET pequena. O mesmo ocorreu nos testes de adsorção do Dodine.

Os testes em batelada com os efluentes mostraram que o carvão BB apresenta boa capacidade de adsorção comparando-se com os carvões comerciais, indicando a potencialidade de uso do carvão BB no tratamento de efluentes contendo pesticidas. A ordem de capacidade de adsorção dos carvões em coluna de leito fixo confirmou os resultados obtidos em batelada com os efluentes.

A influência da química superficial dos carvões mostrou-se desprezível, uma vez que o fator determinante do processo de adsorção dos compostos estudados sobre os carvões foi a distribuição do tamanho dos poros.

A regeneração por fotocatalise dos carvões saturados com o pesticida Dodine foi estudada. Os ensaios preliminares, com o pesticida Dodine e com o efluente E3, mostraram que o Dodine é eficientemente degradado fotocataliticamente, tendo sua concentração na solução diminuída rapidamente. Os testes de toxicidade com *Artemia salina* revelaram um aumento da toxicidade nos instantes iniciais da reação atribuído à formação de intermediários tóxicos, sendo posteriormente destruídos com o avanço da reação. O teste de fotocatalise com o efluente E3 mostra uma redução da DQO e da toxicidade de cerca de 85% após 4 horas de reação, não existindo correlação direta entre a DQO do efluente e sua toxicidade, como também foi observado com o fungicida Dodine.

Os testes de regeneração fotocatalítica dos carvões durante a exposição ao $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$ mostraram que a concentração de Dodine na solução manteve-se constante, não permitindo distinguir dentre duas possibilidades: dessorção lenta de composto em água, à medida que a concentração do composto na solução decrescia durante a reação; ou a degradação do pesticida adsorvido sobre carvão.

A regeneração do carvão utilizando-se o processo de fotocatalise aumenta ligeiramente a área BET, que pode ser atribuído à oxidação do carvão com abertura de poros e criação de novos poros, refletindo num aumento da capacidade de adsorção dos carvões.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXANDER, M. Biodegradation of chemicals of environmental concern. **Science**, 211, 132-138, 1981.
- ALVES, A. Consumo: usos e abusos. In: Defensivos agrícolas ou agrotóxicos? **Revista Ciência Hoje**, v. 4, n. 22, p. 49-52, jan./fev., 1986.
- ARNOLD, S.; HICKEY, W.; HARRIS, R. **Environ. Sci. Technol.**; 1995, 29, 2083.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE MAÇÃ (ABPM). **Estatísticas**. www.abpm.org.br
- ASSOCIAÇÃO DE ENGENHEIROS AGRÔNOMOS DE SANTA CATARINA (AEASC). **Guia para o controle de doenças, pragas, plantas invasoras e deficiências nutricionais da macieira**. 2. Ed. Florianópolis, SC, 1989.
- BAETJER, A. M. **Water deprivation and food restriction on toxicity of parathion and paraoxon**. *Archives of environmental health*, 38: 168-171, 1983.
- BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 1995.
- BANSAL, R. C.; DHAMI, T. L. **Carbon** 15 (1977) 153.
- BARRETT, E.P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. I Computation from Nitrogen Isotherms. **J. Am. Chem. Soc.** 1951; 73: 373-380.
- BHUMMASOBHANA, A.; SCAMEHORN, J. R.; OSUWAN, S.; HARWELL, J. N.; BARANEE, S. **Sep. Sci. Technol.**, 31, 629, 1996.
- BERCIC, A.; PINTAR, A.; LEVEC, J. **Ind. Eng. Chem. Res.** 35, 4619, 1996.
- BOEHM, H. P. **Adv. Catal.** 31:179; 1966.
- BOETHLING, R. S. Biodegradation of xenobiotic chemicals. In: Handbook of **Hazardous Materials**. Academic Press, New York, pp. 55-67, 1993.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, J. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Amer. Chem. Soc.**, 60, 309-319, 1938.

- BUCHELI, T. D.; MÜLLER, S. R.; HEBERLE, S. & SCHWARZENBACH, R. P. Occurrence and behavior of pesticides in rainwater, roof runoff, and artificial stormwater infiltration. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 3457-3464, 1988.
- BULL, D. & HATHAWAY, D. **Pragas e venenos: agrotóxicos no Brasil e no terceiro mundo**. Petrópolis, RJ: Editora Vozes Ltda., 1986.
- CABRAL, J. P. S. & SMITH, A. R. W. Determination of the critical micelle concentration of Dodecylguanidine Monoacetate (Dodine). **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 149, n. 1, 1992.
- CHIARENZELLI, J. R.; SCRUDATO, R. J.; RAFFERTY, D. E.; WUNDERLICH, M. L.; ROBERTS, R. N.; PAGANO, J. J.; YATES, M. Photocatalytic degradation of simulated pesticide rinsates in water and water+soil matrices. **Chemosphere**, vol. 30, n. 1, pp. 173-185, 1995.
- CHIRON, S. & BARCELO, D. **J. Chromatogr.**, 645 (1), 125-134, 1993.
- CIOLA, R.; **Fundamentos da Catálise**, Ed. Moderna, São Paulo, 1981.
- CONSIDINE, R. *et al.* The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution. **Colloids and Surfaces**, 179 (2001) 271-280.
- DOONG, R.; CHANG, W. Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide. **Chemosphere**, Vol. 37, No. 13, pp. 2563-2572, 1998.
- DRIEL, J. V. Proc. Eng. Found. Conf. Fundam. **Adsorpt**, 1986, p. 589.
- DRISS, M.R.; HENNION, M-C; BOUGUERRA, M.L. Determination of carbaryl and some organophosphorus pesticides in drinking water using on-line liquid chromatographic preconcentration techniques. **J. Chromatogr.**, 639:352-358; 1993.
- DUBININ, M. M.; ASTAKHOV, V. A. **2nd Int. Conf. On Molecular-Sieving Zeolites** (1970).
- DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. **Proceedings of the Academy of Sciences**, Physical Chemistry Section, U.S.S.R., 55:331-333, 1947.

- DUGUET, J. P.; ANSELME, C.; MALLEVIALLE, J. New Advances in Oxidation Processes: Some Examples of Application of Ozone/Hydrogen Peroxide Combination for the Removal of Micropollutants for Drinking Water, **Water Nagoya**, ASPAC IWSA, 1989.
- DURAN, N. *et al.* Evaluation of ZnO₃, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, Vol. 36, No. 9, pp. 2119-2133, 1998.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B.; **Principles of Unit Operations**. 2.ed. John Wiley & Sons, NY, 1980.
- FRANKE, R.; FRANKE, C. Model reactor for photocatalytic degradation of persistent chemicals in ponds and waste water. **Chemosphere**, Vol. 39, No. 15, pp. 2651-2659, 1999.
- FRITZ, W. and SCHLÜNDER, E. U.; Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon – I Adsorption Equilibria; **Chemical Engineering Science**. V. 36; p. 721-730; 1981).
- FU, X.; CLARK, L. A.; UANG, Q.; ANDERSON, M. A. Enhanced photocatalytic performance of titanina-based binary metal oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂. **Environ. Sci. Technol.** 30, 647-653, 1995.
- GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. **Solar Detoxification**. Plataforma Solar de Almeria, Spain, 2002.
- GEANKOPLIS, C.J. **Transport processes and Unit Operations**, Cap. 12, 3^a edição, 1993.
- GICQUEL, L. A. P. **Curso agrotóxico**. UFSC, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1998. Apostila.
- GIL, A. Analysis of the micropore structure of various microporous materials from nitrogen adsorption at 77K. **Adsorption**, 4, 197, 1998.
- GOOLSBY, D. A.; THURMAN, E. M.; POMES, M. L.; MEYER, M. T. & BATTAGLIN, W. A. Herbicides and their metabolites in rainfall: origin, transport, and deposition patterns across the midwestern and northeastern United States, 1990 – 1991. **Environmental Science and Technology**, v. 31, p. 1325-133, 1997.

- GREEG, S.J.; SING, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. **Academic Press**, London, 1982, pp. 121-189.
- GRIFFINI, O.; BAO, M. L.; BURRINI, D.; SANTIANNI, D.; BARBIERI, C.; PANTANI, F. Removal of pesticides during the drinking water treatment process at Florence water supply, Italy. **J Water SRT - Aqua** 48 (1999) 177-185.
- GUITTONNEAU, S.; DE LAAT, J.; DUGUET, J. P. BONNEL, C.; DORE, M. Oxidation of p-chloronitrobenzene in dilute aqueous solution by $O_3 + UV$ and $H_2O_2 + UV$: a comparative study. **Ozone Sci. Eng.** 12 (1990) 73-94.
- GUIVANT, J. S. **O uso de agrotóxicos e os problemas de sua legitimação. Um estudo de sociologia ambiental no município de Santo Amaro da Imperatriz, SC.** Campinas – SP, 1992. Tese (Doutorado em Ciências Sociais) – Departamento de Sociologia, Instituto de Filosofia e Ciências Humanas, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.
- GULLÓN, M.; FONT, R. Dynamic Pesticide Removal with Activated Carbon Fibers. **Water Research**, vol. 35, n. 2, pp. 516-520; 2000.
- HALL, K. R.; EAGLETON, C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T.; **Ind. Eng. Chem. Fundam.**; v. 5; p. 212; 1966.
- HARRIOTT, P.; CHENG, A. T. **AIChE J.** 34, 1988.
- HEIJMAN, S. G. J.; HOPMAN, R. Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new concepts. **Colloids and Surfaces**. 151 (1999) 303-310.
- HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M.; COLUCCCI, J.; JONES, R. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**, 2789 (2002) 1-18.
- HERRMANN, J. M.; GHILLARD, C.; PICHAT, P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. **Catalysis Today**, 17 (1993) 7-20.
- HOGENDOORN, E. A.; SANCHO, J. V.; HERNANDEZ, F.; LOPEZ, F. J.; DIJKMAN, E.; ZONEN, P. V. Rapid determination of glufosinate, glyphosate and aminomethylphosphonic acid in environmental water samples using precolumn

- fluorogenic labeling and coupled-column liquid chromatography. **Journal of Chromatography A** 737: 75-83; 1996.
- HORVÁTH, G.; KAWAZOE, K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. Vol. 16, no. 6, 1983.
- HSIEH, C.; TENG, H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. **Carbon** 38 (2000) 863-869.
- INCE, N. H.; APIKYAN, I. G. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. **Wat. Res.** Vol. 34, n. 17, pp. 4169-4176, 2000.
- JINNO, K.; MURAMATSU, T.; SAITO, Y.; KISO, Y.; MAGDIC, S.; PAWLISZYN, J. Analysis of Pesticides in Environmental Water Samples by Solid Phase Micro-Extraction-High-Performance Liquid Chromatography. **J. Chromatogr. A**, 754, 137-144 (1996).
- JUNG, M.; AHN, K.; LEE, Y.; KIM, K.; RHEE, J.; PARK, J. T.; PAENG, K. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). **Microchemical Journal** 70 (2001) 123-131.
- KAGAN, Y. S. **Principles of pesticide toxicology**. Moscú, Comisión para el PNUMA, Centro de Proyectos Internacionales (GNKT), 1985.
- KATAYAMA, A.; MATSUMURA, F. Degradation of organochlorine pesticides, particularly endosulfan, by *Trichoderma harzianus*. **Environmental and Toxicological Chemistry**, 12, 1059-105, 1993.
- KLEISER, G.; FRIMMEL, F. H. Removal of presursors for disinfection by-products (DPBs) – differences between ozone- and OH-radical-induced oxidation. **The Science of the Total Environment**. 256 (2002) 1-9.
- KOURAS, A.; ZOUBOULIS, A.; SAMARA, C.; KOUMTZIS, T. Removal of pesticides from surface waters by combined physicochemical processes. Part I: Dodine. **Chemosphere** 30, 2307-2315, 1995.

- KOURAS A.; ZOUBOULIS, A. I.; SAMARA, C.; KOUIMTZIS, T. H. Removal of pesticides from surface waters by combined physicochemical processes. Part II: Lindane. **Environmental Pollution**, 103 (2-3), 193-202, (1998).
- LACHHEB, L. et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methilene Blue) in water by UV-irradiated Titania. **Applied Catalysis B: Environmental** 1025 (2002) 1-16.
- LANGLOIS, B. E.; COLLINS, J. A.; SIDES, K. G. Some factors affecting degradation of organochlorine pesticides by bacteria. **Journal of Dairy Science**. 53, 1671-1675, 1970.
- LIU, J.; CRITTENDEN, J. C.; HAND, D. W.; PERRAM, D. L. Regeneration of adsorbents using heterogeneous photocatalytic oxidation. **J. Env. Eng.** 122 (8), 707-713, 1996.
- LOVEN, A. W. **Chem. Eng. Prog.**, 1973, 24, 1217.
- LU, M. C.; ROAM, G. D.; CHEN, J. N.; HUANG, C. P. Factors affecting the photocatalytic degradation of dichlorvos over titanium dioxide supported on glass. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** 76, 103-110, 1993.
- LU, M.; CHEN, J.; CHANG, K. Effect of adsorbents coated with titanium dioxide on the photocatalytic degradation of propoxur. **Chemosphere**, vol. 38, n. 3, pp. 617-627, 1998.
- MARSH, H. Activated Carbon Compendium. **Carbon**, 2002.
- MARTÍN, G. M. L.; GARCÍA, C. M. G.; GONZÁLES, J. F.; RAMIRO, A.; SABIO, E.; BRUQUE, J. M.; ENCINAR, J. M. Thermodynamic characterization of regenerated activated carbon surface. **Applies Surface Science**, 7945, 1-5, 2002.
- MEHMET A. OUTURAN, et al. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 507 (2001) 96-102.
- MILTNER, R. J.; BACKER, D. B., SPETH, T. F. & FRONK, C. A. Treatment of seasonal pesticides in surface waters. **J. Amer. Water Works Assoc.**, 81m 43-52, 1989.
- MOCTEZUMA, E.; LEYVA, E.; MONREAL, E.; VILLEGAS, N.; INFANTE, D. Photocatalytic degradation of the herbicide "Paraquat". **Chemosphere**, vol. 39, n. 3, pp. 511-517, 1999.

- MORRIS, G.; NEWCOMBE, G. Granular activated carbon: the variation of surface properties with the adsorption of humic acids. **J. Colloid Interface Sci.** 159, 413-420, 1993.
- MOURAND, J. T.; CRITTENDEN, J. C.; HAND, D. W.; PERRAM, D. L.; NOTTHAKUN, S. Regeneration of spent adsorbents using homogeneous advanced oxidation. **Water Env. Res.** 67, 355-363, 1995.
- NAJM, I. M.; SNOEYINK, V. L.; SUIDAN, M.T.; LEE, C. H.; RICHARD, Y. Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC. **J. Amer. Water Works Assoc.** 82 (1), 67-72, 1990.
- NAJM, I. N.; SNOEYINK, V. L.; LYKINS, B. W.; ADAMS, J. Q. Using powdered activated carbon: a critical review. **J. Amer. Water Works Assoc.** 83 (1), 65-76, 1991.
- OGINO, K. Studies Surface Sci. **Catalysis** 80 (1992) 491.
- OLIVEIRA, F. B. **Manejo de produtos residuários do uso de agrotóxicos na bacia hidrográfica do Cubatão Sul.** Florianópolis – SC, 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departament de Engenharia sanitária e Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.
- ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD – OMS. **Consecuencias sanitarias del empleo de plaguicidas en la agricultura.** Ginebra, 1992.
- OTHMAN, M. Z.; RODDICK, F. A.; SNOW, R. Removal of dissolved organic compounds in fixed-bed columns: evalutaion of low-rank coal adsorbents. **Water Research.** Vol. 35, n. 12, pp. 2943-2949, (2000).
- PEILL, N. J.; HOFFMANN, M. R. Development and optimization of a TiO₂-coated fiber-optic cable reactor: photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. **Environ. Sci. Technol.** 29, 2974-2981, 1996.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed peroxidation of tetrachloroethylene. **Environ. Sci. Technol.**; 26, 944, 1992.
- PIGNATELLO, J. J.; HUANG, L. Q. **Wat. Res.**; 1993, 27, 1731.
- PIGNATELLO, J. J.; SUN, Y. **Wat. Res.**; 1995, 29, 1837.
- PIRBAZARI, M.; BADRIYHA, B.; MILTNER, R.J. GAC adsorber design for removal of chlorinated pesticides. **ASCE J. Environ. Eng.**, 1991.

- PLUTH, J. et al. Increased Frequency of Specific Genomic Deletions Resulting from Malathion Exposure. **Cancer Research**, 65, 1996.
- PRADHAN, B. K.; SANDLE, N. K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. **Carbon** 37 (1999) 1323-1332.
- PRENGLE, H. W.; MAUK, C. E. New technology: UV/Ozone chemical oxidation wastewater process for metal complexes, organic species and disinfection, in: **Water, AIChE Symposium Series**, Vol. 74, no. 173, pp. 228-243, 1978.
- PRIMAVESI, A. **Agroecologia: ecosfera, tecnosfera e agricultura**. São Paulo, SP: Livraria Nobel S.A., 1997.
- QASIM, M. Simplified Concepts in Spectroscopy and Photochemistry, **USAE Waterways Experiment Station**, Report n. IRRP-97-3, Vicksburg, MS, 1997.
- RIVAS, F. J.; BELTRÁN, F. J.; GARCIA-ARAYA, J. F.; NAVARRETE, V.; GIMENO, O. Co-oxidation of p-hydroxybenzoic acid and atrazine by the Fenton's like system Fe (III)/H₂O₂. **Journal of Hazardous Materials** B91 (2002) 143-157.
- RÜEGG, E.F.; PUGA, F.R.; SOUZA, M. C. M.; ÚNGARO, M. T. S.; FERREIRA, M. S.; YODOMIZO, Y.; ALMEIDA, W. F. **O impacto dos agrotóxicos sobre o ambiente, a saúde e a sociedade**. 2. ed. São Paulo, SP: Editora Ícone Ltda., 1991.
- RUPP, M.T.C.; **Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos**, tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1996.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.
- SALTMIRAS, D. A.; LEMLEY, A.T. Atrazine degradation by anodic Fenton treatment. **Wat. Res.** 2002.
- SALVADOR, F.; JIMÉNEZ, C. S. Effect of regeneration treatment with liquid water at high pressure and temperature on the characteristics of three commercial activated carbons. **Carbon**. 37, 577-583, 1999.
- SHEINTUCH, M. & MEYTAL, Y. Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. **Catalysis Today**. Vol. 53, pp. 13-80, 1999.

- SHIM, J. W.; PARK, S-J.; RYU, A. K. Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers, **Carbon**, 39: 1635-1642 (2001).
- SILVA, A. C. B.; TOLEDO, L. C.; AUGUSTI, R.; LAGO, R. M. **Regeneração de carvões ativadas saturados com contaminantes orgânicos através do reagente de Fenton**. I encontro sobre aplicações ambientais de Processos Oxidativos Avançados. Livro de Resumos, 2001.
- SMETHAN, N.; IRWIN, R.; BLACK, K.; ALAN, S. Drinking safety. In: **Chemical Processing Technology International**. London, England, pp. 208-219, 1994.
- SMITH, E.H.; WEBER, W.J. The effect of the dissolved organic matter on the adsorption capacity of organic compounds on activated carbon. **Proceedings of American Water Works Association Annual Conference**; 1985.
- SOTELO, J.L.; OVEJERO, G.; DELGADO, J.A. e MARTÍNEZ, I. **Eliminación de compuestos organoclorados para potabilización de aguas mediante un proceso de adsorción-regeneración en carbón activado**. Univ. Complutense de Madrid, España, 1999.
- STELLER, W. A.; KLOTSAS, K.; KUCHAR, E. J.; NORRIS, M. V.; Colorimetric estimation of dodecyl-guanidine acetate residues. **J. Agr. Food Chem.**, 8, 460-466, 1960.
- SUN, Y.; PIGNATELLO, J. **J. Agric. Food Chem.** 40 (1992) 322.
- SUZUKI, M. Adsorption Engineering. **Chemical Engineering Monographs**. Elsevier; Kodansha, Tokyo, 1990.
- TOLLER, G. & FLAIM, G. M. A filtering unit for the removal of pesticide residues from aqueous solutions. **Water Research**, vol. 22, n. 5, pp. 657-661, 1988.
- WALLING, C.; GOOSEN, A. **J. Am. Chem. Soc.** 95 (1973) 2987.
- WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K.; **AIChE J.**; v. 20; p. 228; 1974.
- YANG, R. T. **Gas Separation by Adsorption Processes**. Butterworths, Boston, 1987.
- YING, W. C.; DIETZ, E. A.; WOEHR, G. C. **Environ. Prog.** 1990; 9:1.
- ZAMBRONE, F. A. D. Descrição: perigosa família. In: Defensivos agrícolas ou agrotóxicos? **Revista Ciência Hoje**, v. 4, n. 22, p. 49-52, jan./fev., 1986.

- ZAPPI, M. E. **Peroxone Oxidation Treatment of 2,4,6-Trinitrolozene Contaminated Waters With and Without Sonolytic Catalyzation**. Dissertation Submitted to the Faculty of Mississippi State University, Department of Chemical Engineering; 1995.
- ZAWADSKI, J. Infrared studies of SO₂ on carbons. I Interaction of SO₂ with carbon films, **Carbon**, 25 (3): 431-436 (1987).