

I-157 - REMOÇÃO DO 2,4-D NO SISTEMA CONVENCIONAL DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO ASSOCIADO À ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO

Waldiléia Pereira Leal⁽¹⁾

Química Industrial pela Universidade Vale do Rio Doce. Mestranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo.

Edumar Ramos Cabral Coelho⁽²⁾

Engenheira Civil pela Universidade Federal do Espírito Santo. Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos. Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos

Endereço⁽¹⁾: Av. Fernando Ferrari, 514 – Goiabeiras – Vitória – Espírito Santo – CEP: 29075-910 – Brasil – Tel: +55 (27) 4009-2165 - e-mail: waldileiagv@hotmail.com

RESUMO

O 2,4-D é o segundo herbicida mais utilizado no Brasil e no Espírito Santo, podendo chegar à água de abastecimento público. Devida à limitação do tratamento convencional, o mais utilizado no Brasil, na remoção de microcontaminantes e a capacidade do carvão ativado em removê-los, este estudo investigou a aplicação de carvão ativado pulverizado (CAP) na remoção do 2,4-D por processos de adsorção, seguido de tratamento convencional, em condições que pode ser experimentada em estação de tratamento de água (ETA). Os ensaios foram realizados utilizando água bruta do Rio Santa Maria da Vitória em equipamentos de jarrest. Dois carvões, derivado da casca de coco (CAP 1) e de pinus (CAP 2), foram avaliados na sua capacidade de remoção do 2,4-D. A remoção de matéria orgânica natural também foi determinada pela medição de carbono orgânico dissolvido (COD) e absorvância UV 254 nm. Ambos os CAP's removeram o 2,4-D da água estudada, sendo o CAP 1 mais efetivo nos dois tempos analisados, 15 e 30 minutos de adsorção. A adsorção em CAP associado ao tratamento convencional indicou que a adsorção foi eficiente para a remoção do herbicida, atendendo ao padrão de potabilidade de água vigente, podendo sua aplicação ser efetuada antes, depois da mistura rápida ou juntamente com o coagulante. A adição de CAP na coagulação (1 minuto antes ou depois do coagulante) piora a qualidade da água decantada, o que irá refletir-se no comportamento do sistema de filtração.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Carvão ativado pulverizado (CAP), 2,4-D, Tratamento de água.

INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos podem ser persistentes, móveis e tóxicos no solo, na água e no ar. Tendem a acumular-se no solo e na biota e seus resíduos podem chegar às águas superficiais por escoamento e às subterrâneas por lixiviação. Além da questão ambiental, a descarga de pesticidas nas águas leva à contaminação química que traz diversos problemas à saúde pública. Segundo Nollet e Rathore (2010), os pesticidas são amplamente acumulados no organismo em tecidos lipídicos, fígado, rins, cérebro e coração. Também, podem causar efeitos orais agudos (queima do sistema digestivo), problemas no aparelho respiratório e irritações na pele.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Brasil se destaca no cenário mundial como o maior consumidor de agrotóxicos, respondendo na América Latina por 86% do consumo desses produtos. Dentre os herbicidas utilizados no Brasil, classificado pelo princípio ativo no ano de 2006, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é o segundo mais consumido (IBGE, 2010). Sua modalidade de emprego é a aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo, sendo sua classificação toxicológica classe I. Na Figura 1 é apresentada a fórmula estrutural do 2,4-D e seu principal produto de degradação, o 2,4-DCP.

De acordo com WHO (2011), apesar das concentrações desse agrotóxico em águas serem inferiores a 0,5 µg.L⁻¹, concentrações elevadas, como 30 µg.L⁻¹, foram medidas. A ingestão, respiração ou contato dérmico com agrotóxicos da classe dos ácidos fenoxiacéticos podem causar perda de apetite, enjoo, vômito, fasciculação muscular e até mesmo câncer (RIBAS e MATSUMURA, 2009).

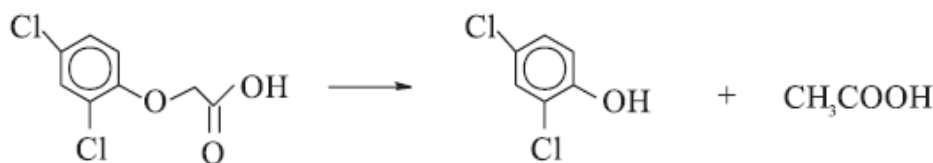


Figura 1: Fórmula estrutural do 2,4-D e seu principal produto de degradação, o 2,4-DCP.

A Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) estabelece o valor máximo permitido (VMP) de 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ o somatório dos ácidos 2,4-D e 2,4,5-T, não fazendo referência aos metabólitos. Segundo a Organização Mundial de Saúde (WHO, 2011), os dados disponíveis são insuficientes para permitir a derivação de valores de referência baseados na saúde para 2,4-DCP. A legislação europeia é mais restritiva e o EC Drinking Water Directive (1998) inclui um limite individual para agrotóxicos de 0,1 e 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para somatória dos agrotóxicos presentes na amostra. A Tabela 1 faz uma comparação entre os VMP's dos agrotóxicos, 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T, regulamentado pela Portaria MS nº. 2914 com os das diferentes normatizações internacionais.

Tabela 1 - Comparação entre os VMP's dos agrotóxicos, 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T, em diferentes normatizações, em $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Parâmetro	Portaria MS nº 2914	WHO	USEPA	Health Canadá	AWA
2,4-D	30 ⁽¹⁾	30	70	100	30
2,4,5-T	30 ⁽¹⁾	9	-	-	-
2,4-DCP	-	-	-	900	200

⁽¹⁾ Refere-se à somatória das concentrações do 2,4-D e 2,4,5-T.

Fonte: Brasil (2011); WHO (2011); USEPA (2009); HC (2010); AWA (2011).

Estudos mostraram que o processo de tratamento de água por ciclo completo (conhecido também como convencional) não tem sido efetivo na remoção de microcontaminantes das águas, mesmo em baixas concentrações desses compostos, sendo necessário o estudo de tecnologias alternativas (USEPA, 2001; STACKELBERG *et al*, 2007; CARDOSO, 2009; SENS *et al*, 2009; GORZA, 2012; YANG, YUAN e WENG, 2010 e JIN e PELDSZUZ, 2012).

A tecnologia de adsorção em carvão ativado é considerada uma das mais efetivas e confiáveis para o tratamento de água. As vantagens incluem alta remoção de microcontaminantes e facilidade de operação (REN, ZHANG e ZHANG, 2011). O carvão ativado pulverizado (CAP) é aplicado nas Estações de Tratamento de Água (ETA's) em forma de suspensão nas unidades que antecedem a unidade de filtração (SNOEYINK e SUMMERS, 1999). O CAP possui a vantagem de ser aplicado em controle sazonal de contaminantes.

Estudos realizados por Belmouden, Assabane e Aitichou (2001) e Kim e Cho (2005), determinaram a quantidade de CAP para a remoção do 2,4-D a partir de modelos de isoterma e cinética de adsorção. Belmouden, Assabane e Aitichou (2001) concluiu que a adsorção do composto é rápida e favorável. Ambos os autores reinteram que as estruturas dos carvões e do composto em estudo, são significantes, pois as forças atrativas conduzem ao aumento da adsorção do 2,4-D.

Uma pesquisa realizada em laboratório por Cardoso (2009) analisou a remoção do 2,4-D e do 2,4-DCP nas etapas de sedimentação, filtração e desinfecção no tratamento convencional de água bruta do Manancial Santa Maria da Vitória. Posteriormente, analisou a influência da etapa de pré-oxidação na remoção desses compostos. Concluiu-se que o tratamento convencional, precedido ou não da etapa de pré-oxidação com hipoclorito de cálcio e/ou permanganato de potássio é ineficiente na remoção do 2,4-D, pois nos dois processos o residual do herbicida ficou acima do VMP na Portaria MS nº 518 (BRASIL, 2004) vigente na época, que era de 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Para o 2,4-DCP verificou-se que ao associar o tratamento com a pré-oxidação, o metabólito não foi encontrado após a etapa de desinfecção, independentemente do oxidante utilizado. Gorza (2012) utilizou água deste mesmo manancial, fortificada com 2,4-D, glifosato e clorpirifós e analisou a remoção destes microcontaminantes por pré-oxidação, tratamento convencional e adsorção em Instalação Piloto. Os resultados mostraram que o 2,4-D foi removido ao VMP pela Portaria MS nº 2914/2011, apenas quando se utilizou a tecnologia de carvão ativado granular (CAG).

Rozário (2012), avaliou através do sistema Testes Rápidos de Colunas em Pequena Escala, a capacidade de adsorção do CAG na remoção do 2,4-D em amostras de água destilada/deionizada e filtrada proveniente de ETA fortificadas (apenas com 2,4-D ou associado a 2,4,5-T ou atrazina) onde as capacidades de adsorção obtidas em amostras de água fortificadas apenas com o 2,4-D apresentaram valores superiores aos obtidos a partir de isotermas realizadas por Loureiro (2012). Além disso, a matéria orgânica natural (MON) exerceu grande influência na adsorção do 2,4-D, diminuindo sua capacidade de adsorção.

Loureiro (2012) estudou através de isotermas de Freundlich e Langmuir a eficiência de adsorção de CAP's e de CAG's de diferentes matérias-primas e fabricantes na remoção do 2,4-D em água destilada/deionizada e filtrada de ETA. Dois destes carvões correspondem aos mesmos estudados no presente trabalho, CA 3 (CAP 1) e CA 4 (CAP 2) produzido a partir de casca de coco e pinus, respectivamente. O autor concluiu que o CA 3 (CAP 1) de casca de coco foi o mais eficiente na remoção do 2,4-D em água destilada/deionizada e água filtrada proveniente da mesma ETA de estudo desta pesquisa.

Considerando o uso intensivo deste herbicida na região da bacia do Rio Santa Maria da Vitória e os problemas de saúde pública que podem ser causados pela presença do 2,4-D e seu produto de degradação em águas de abastecimento, a proposta deste trabalho foi avaliar a remoção do herbicida 2,4-D e a presença de seu subproduto de degradação 2,4-DCP e do 2,4,5-T em água bruta, por adsorção de carvão ativado pulverizado em condições que pode ser aplicada em ETA's. A adsorção de MON também foi determinada pela medição de carbono orgânico dissolvido (COD) e absorvância UV 254 nm.

MATERIAL E MÉTODOS

A água bruta utilizada na pesquisa foi coletada na ETA de Carapina da Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN) que faz o tratamento de água proveniente do Rio Santa Maria da Vitória. Este rio foi escolhido devido sua grande importância para o Estado. Além disso, amostras de água desse manancial já foram utilizadas em estudos anteriores em laboratório e instalação piloto (SENS, *et al*, 2009; CARDOSO, 2009; LOUREIRO, 2012; ROZÁRIO, 2012; GORZA, 2012).

A água foi coletada e transportada ao Laboratório de Saneamento Ambiental (LABSAN) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), seguindo recomendações da CETESB (2011). A água foi armazenada em caixa d'água com tampa, na ausência de luz e em ambiente refrigerado ($24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$). Os ensaios foram realizados em equipamento de reatores estáticos descontínuos jarrest, Modelo 218-LDB/06 (Nova Ética). Diagramas de coagulação foram construídos com características representativas do manancial de estudo obtidas através de registros ao longo dos anos, fornecidos pela CESAN.

Análises e equipamentos

Os herbicidas foram determinados por cromatografia líquida no HPLC LC-20 AT, detector espectrofotométrico por arranjo de diodos, modelo SPD-M20A (Shimadzu), coluna XTerra MS C18 150x4.6 mm, 3,5 μm (Waters), fluxo de $1,2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, volume de injeção de 50 μL , temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, detecção à 200 nm (2,4-D e 2,4-DCP) e 206 nm (2,4,5-T). Fase Móvel acetonitrila e formiato de amônio ACN/ KH_2PO_4 10 Mm pH 2 (47:53 v/v) isocrático. Os padrões dos analitos utilizados foram da Sigma com 99% de pureza. As curvas analíticas foram traçadas pelo método da adição de padrão externo a partir de uma solução estoque. Os limites de quantificação obtidos foram de $20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para os três analitos: 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T.

Os parâmetros e métodos da APHA (2005) utilizados para monitorar a qualidade da água foram: UV 254 nm (5910 B), cor aparente, cor verdadeira (2120 C), turbidez (2130 B), condutividade elétrica (2510 B), alcalinidade (2320 B), pH (4500 H⁺) e temperatura. A remoção da MON foi quantificada por métodos indiretos de absorvância UV a 254 nm e COD (5310 B).

Caracterização dos CAP's

Para a caracterização dos CAP's, as análises de área superficial (BET) e distribuição de volume dos poros foram caracterizadas a partir da adsorção física de N_2 a 77 K usando um equipamento da Quantachrome Instruments e analisadas com o software do próprio equipamento Autosorb-1. A análise elementar (CHNO) foi

realizada em um analisador LECO modelo CHNS-932/VTF900. Também foram analisados os parâmetros com seus respectivos métodos: Número de Iodo-NI (NBR MB 3410:1991), pH (ASTM D 3838-80), umidade (ASTM D 2867-04) e massa específica aparente (NBR MB 3413:1991).

Ensaio de adsorção

As suspensões de CAP's foram preparadas com concentração de 20 g.L^{-1} e submetida à vácuo por 2 h, para homogeneização da solução. Os carvões foram previamente secos em estufa (130°C) por um período de 3h antes da pesagem. Os ensaios foram realizados em jarrest contendo 1 L de água bruta fortificada com $60 \mu\text{g.L}^{-1}$ do 2,4-D, preparada através do produto comercial (Tordon-Dow) que contém o 2,4-D como princípio ativo. Foram utilizados dois carvões ativados comerciais, produzidos a partir da casca de coco (CAP 1) e pinus (CAP 2) e analisados em dois tempos de contato (15 e 30 minutos). As dosagens de PAC's foram de controle, 10, 25, 50, 100 e 150 mg.L^{-1} . As soluções foram agitadas a 100 rpm e a temperatura constante ($24^\circ\text{C} \pm 1^\circ$). Após o tempo de ensaio, as amostras eram retiradas e filtradas em membranas de $0,45 \mu\text{m}$ antes das análises. Os ensaios seguiram recomendações da ASTM 3860-98 (2003). A melhor condição de remoção do 2,4-D (CAP, dosagem e tempo) foi utilizada no tratamento convencional associado à adsorção em CAP.

Ensaio de adsorção associado ao tratamento convencional

Neste ensaio foi utilizada água bruta fortificada com $60 \mu\text{g.L}^{-1}$ do 2,4-D, produto comercial, para avaliar a remoção dos contaminantes no tratamento convencional (coagulação, floculação, decantação, filtração) associado à adsorção. Os ensaios foram realizados em jarrest com filtros de areia e 2 L de solução em cada jarro. O coagulante sulfato de alumínio e a areia utilizados foram obtidos pela ETA em estudo e possuem a mesmas características dos utilizados na ETA e na Instalação piloto. Os locais de adição do CAP foram: 15 minutos de adsorção antes da adição do coagulante e na coagulação, 1 minuto antes e 1 minuto depois da adição do coagulante. Os ensaios foram realizados em duplicata.

A concentração de coagulante e o pH de coagulação utilizados nos experimentos foram determinadas através de diagramas de coagulações para remoção turbidez e cor aparente remanescentes. As condições dos ensaios com CAP associado ao tratamento convencional estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros adotados para o ensaio de adsorção associado ao tratamento convencional.

Parâmetro	Condições
Mistura rápida	$G = 800 \text{ s}^{-1}$ e $t = 20 \text{ s}$
Floculação	$G = 10 \text{ s}^{-1}$ e $t = 30 \text{ min}$
Velocidades de sedimentação	$V_{s2} = 2 \text{ cm.min}^{-1}$
Dosagem de sulfato de alumínio	15 mg.L^{-1}
Dosagem de CAP 1	25 mg.L^{-1}

RESULTADOS

Nas Tabelas 3 e 4, estão apresentados os resultados da caracterização do CAP 1 e do CAP 2.

Tabela 3: Área superficial específica, distribuição de volume de microporos e análise elementar.

	Área superficial BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)				Análise elementar (%)			
		Volume de poros	Microporos Primários ($d < 8 \text{ \AA}$)	Microporos Secundários ($8 < d < 20 \text{ \AA}$)	Mesoporos ($20 < d < 500 \text{ \AA}$)	C	H	N	O
CAP 1	760,62	0,3885	0,15306 ⁽¹⁾	0,11765	0,11778 ⁽³⁾	59,26	2,09	0,47	12,72
CAP 2	606,3	0,3956	0,18132 ⁽²⁾	0,0459	0,39565 ⁽⁴⁾	77,73	1,34	0,39	6,29

⁽¹⁾: a dimensão mínima alcançada foi de $5,73 \text{ \AA}$.

⁽²⁾: a dimensão mínima alcançada foi de $5,45 \text{ \AA}$.

⁽³⁾: até $360,00 \text{ \AA}$ de diâmetro de poro.

⁽⁴⁾: até $401,76 \text{ \AA}$ de diâmetro de poro.

O CAP 1 possui área superficial superior à do CAP 2, sendo $760,62 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $606,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivamente. Quanto à distribuição de volume de poros, os valores totais de poros são próximos, sendo $0,3885 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ para o CAP 1 e $0,3956 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ para o CAP 2 conforme apresentado na Tabela 3. O CAP 1 possui menor quantidade de microporos primários, diâmetro (d) menor que 8 \AA , mas possui maior volume de microporos secundários, o que o torna mais microporoso que o CAP 2. A elevada porcentagem de microporos é desejável para a adsorção de moléculas de baixo peso molecular como o 2,4-D que possui diâmetro de $2,074 \text{ \AA}$, sendo estas moléculas facilmente acomodadas nos microporos (largura de microporos $< 20 \text{ \AA}$) dos adsorventes, conforme citam Matsui *et al* (2002) e Chingombe, Saha e Wakeman (2006). Logo, se considerarmos o volume total de microporos, esta característica pode explicar a maior capacidade adsorptiva do CAP 1 em adsorver moléculas do 2,4-D, pois, embora o tamanho da molécula seja inferior a 8 \AA , a mesma pode adsorver nos microporos secundários.

Em relação à química superficial, os grupamentos químicos presentes na superfície do carvão e as propriedades do adsorvato podem afetar a adsorção (LE CLOIREE e FAUR, 2006). Através dos resultados de análise elementar, verifica-se na Tabela 3 que o CAP 1 possui o dobro da porcentagem de oxigênio quando comparado ao CAP 2. Este resultado também explica o resultado de umidade encontrado para os carvões, 14,89 % (CAP 1) e 6,48% (CAP 2), pois Largosse *et al* (2005) descreve que o teor de umidade é um indicativo da hidrofília do adsorvente, com possibilidade de existência de grupamentos químicos oxidados em sua superfície, de acordo com o valor deste parâmetro. Sabe-se que carbono é hidrofóbico em caráter e a sua hidrofobicidade diminui tal como o aumento na quantidade de oxigênio associada à superfície do carvão, sendo os carvões com elevado teor de oxigênio facilmente molhados pela água. A adsorção de compostos orgânicos em soluções aquosas também é influenciada pela presença de grupos superficiais carbono-oxigênio e depende da quantidade de grupos de oxigênio superficiais, entretanto a presença dos grupos ácidos de oxigênio suprime a adsorção de fenóis (BANSAL e GOYAL, 2005). O pH da solução afluente no ensaio de adsorção foi igual a (7,32 – 7,52) e após adsorção com CAP 1 (7,86 - 8,04) e com CAP 2 (7,64 – 7,99). Pode-se observar que os pH's de adsorção foram similares, embora possam possuir grupos funcionais diferentes que favorecem ou não sua adsorção entre o adsorvato e adsorvente.

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados obtidos de número de iodo, pH, massa específica aparente e umidade das análises realizadas em triplicata, sendo apresentado o valor da média e os respectivos desvio padrão. Verifica-se através do resultado de número de iodo apresentado que em ambos os carvões os valores obtidos encontram-se de acordo o valor mínimo sugerido pela AWWA (2005) e pela norma EB-2133 (ABNT, 1991) para carvões a serem utilizados em ETA's: 500 e 600 $\text{mg}.\text{g}^{-1}$ respectivamente. O número de iodo está relacionado com a adsorção de moléculas de pequeno peso molecular, como agrotóxicos e está diretamente relacionado com a quantidade de microporos no carvão. Quanto maior o número de iodo, mais eficiente será o carvão ativado (DI BERNARDO; DANTAS e VOLTAN, 2011). Considerando que a molécula do 2,4-D possui dimensões inferiores quando comparada com a de iodo, este parâmetro não justificou a maior capacidade adsorptiva do CAP 1.

Tabela 4: Resultados obtidos de número de iodo, pH, massa específica aparente e umidade.

Parâmetro	CAP 1	Desvio padrão (s)	CAP 2	Desvio padrão (s)
Número de iodo ($\text{mg}.\text{g}^{-1}$)	617,67	6,46	630,45	6,63
pH	8,46	0,19	9,74	0,12
Massa específica aparente ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	0,70	0,00	0,48	0,00
Teor de umidade (%)	14,89	0,14	6,48	0,11

Experimentos de adsorção com PAC's

A água bruta utilizada no estudo foi caracterizada a cada coleta, sendo os parâmetros turbidez, cor real e aparente, UV 254, alcalinidade, pH, temperatura e condutividade elétrica monitorado diariamente durante o período do experimento. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5: Características da água bruta durante os ensaios.

Características da água bruta	Valores - mínimo e máximo	
	Ensaio de adsorção	Ensaio de adsorção com CAP associado ao tratamento convencional
pH (adimensional)	7,32 - 7,52	7,65
Temperatura (°C)	24 - 25	24
Turbidez (uT)	35 - 37	27
Cor aparente (uH)	240 - 244	175
Cor real (uH)	16 - 19	19
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	19,0	19,4
Condutividade µS/cm ²	52,80 - 56,40	52,02
Absorvância UV 254 (cm ⁻¹)	0,085 - 0,097	0,072
Carbono orgânico total - COT (mg.L ⁻¹)	Não analisado	8,7 ± 0,26
Carbono orgânico dissolvido - COD (mg.L ⁻¹)	7,1-8,5	7,9 ± 0,24
2,4-D, 2,4,5-T e 2,4-DCP (µg.L ⁻¹)	ND	ND

ND=Não detectado; Limite de detecção: 2,4-D (2,6 µg.L⁻¹), 2,4-DCP (4,2 µg.L⁻¹), 2,4,5-T (4,7 µg.L⁻¹).

A Figura 2 apresentada os resultados da remoção do 2,4-D para os carvões estudados, CAP 1 e CAP 2 nos tempos de 15 e 30 minutos.

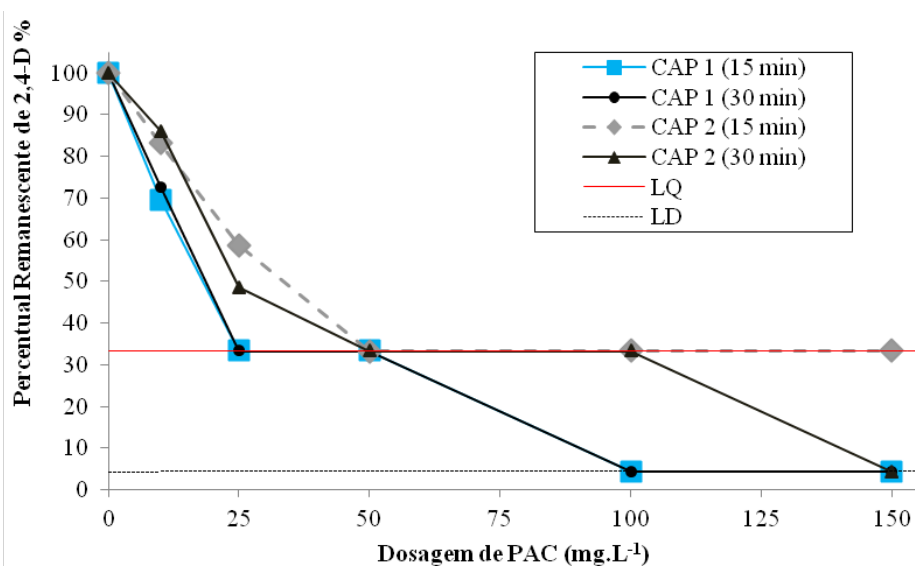


Figura 2: Remoção do 2,4-D (60 µg.L⁻¹) em água bruta para o CAP 1 e CAP 2 nos tempos de 15 e 30 minutos de adsorção. Limite de Quantificação (LQ) = 20 µg.L⁻¹; Limite de Detecção (LD) = 2,60 µg.L⁻¹.

Observa-se na Figura 2 que a remoção do 2,4-D foi proporcional à quantidade de carvão, conforme esperado. Para o CAP 1 a remoção acima de 50%, quantidade satisfatória para atender a Portaria MS nº 2914/2011, ocorreu com dosagens acima de 25 mg.L⁻¹ nos dois tempos de adsorção. Com 25 mg.L⁻¹ de CAP 1 a remoção foi de 67% no tempo de 15 minutos e 64% com 30 minutos de adsorção. Para a concentração de 50 mg.L⁻¹ de CAP 1 a remoção foi abaixo do limite de quantificação do método analítico (LQ= 20 µg.L⁻¹), mas foi detectado (LD= 2,60 µg.L⁻¹) em ambos os tempos. Na quantidade de 100 e 150 mg.L⁻¹ de adsorvente não foi detectado a presença do 2,4-D, o que mostra que a remoção foi superior à 95%.

Com a dosagem de 25 mg.L⁻¹ de CAP 2 a remoção foi de 51% no tempo de 30 minutos. Para esta mesma concentração o tempo de 15 minutos não foi satisfatório, pois a remoção foi inferior a 42%. Para as

concentrações de 50, 100 e 150 mg.L⁻¹ de CAP 2 a remoção foi abaixo do limite de quantificação do método analítico (LQ= 20 µg.L⁻¹), mas foi detectado (LD= 2,60 µg.L⁻¹) em ambos os tempos, tendo assim uma remoção acima de 67%.

Através dos dados apontados na Figura 2 verifica-se que a adsorção do 2,4-D foi rápida e favorável, estando de acordo com os resultados de Belmouden, Assabbane e Aitichou (2001). Entretanto, o CAP 1 apresentou-se mais eficiente para a remoção do 2,4-D no tempo de adsorção de 15 minutos com a dosagem de 25 mg.L⁻¹, sendo o 2,4-D removido à valores inferiores à 30 µg.L⁻¹, conforme estabelecido na Portaria MS n° 2914/2011. No mesmo tempo de contato, o CAP 2 removeu ao VMP da legislação vigente quando aplicado dosagens superiores a 50 mg.L⁻¹.

Os resultados encontrados neste trabalho com água bruta estão de acordo com as isothermas de Freundlich e de Langmuir realizadas por Loureiro (2012), onde o CAP 1 apresentou maior capacidade de adsorção do 2,4-D comparado ao CAP 2 em água destilada/deionizada e água filtrada de ETA do mesmo manancial deste estudo. Os valores da capacidade máxima adsorptiva dos carvões ($q_{A,Máx}$) e da concentração máxima da fase adsorvente quando a superfície dos sítios ativos é saturada com o adsorvato (Q_M) indicaram pelo modelo de Freundlich e de Langmuir nas águas estudadas o desempenho dos carvões estudados, pois eles estão de acordo com o que foi apresentado nos gráficos de isothermas. Os dados das isothermas de Loureiro (2012) estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Capacidade máxima adsorptiva ($q_{A,Máx}$) e concentração máxima de adsorvato (Q_M) do modelo de Freundlich e Langmuir para o CAP 1 e CAP 2.

Carvão	Tipo de água	Parâmetro de Linearização do Modelo de Freundlich	Parâmetro de Linearização do Modelo de Langmuir	
		$q_{A, máx}$ (mg/g)	Q_M (mg/g)	$q_{A, máx}$ (mg/g)
CAP 1	Deionizada	121,94	116,28	116,27
CAP 2	Deionizada	109,94	102,04	102,04
CAP 1	Filtrada	127,66	120,48	114,8
CAP 2	Filtrada	112,79	105,26	105,26

Fonte: Loureiro (2012)

Os resultados de remoção de UV 254 nm são mostrados na Figura 3.

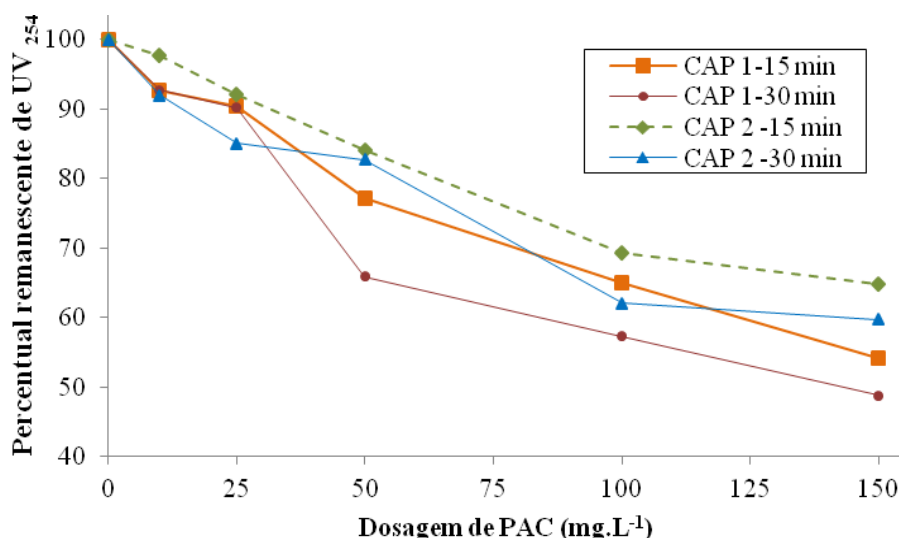


Figura 3: Remoção de UV 254 nm em água bruta (0,085-0,097 cm⁻¹) para o CAP 1 e CAP 2 nos tempos de 15 e 30 minutos de adsorção.

Para dosagens de 10 e 25 mg.L⁻¹ a remoção foi inferior a 10%, em ambos os CAP's. Remoções maiores que 20% ocorreram com dosagens superiores a 50 mg.L⁻¹ para o CAP 1 nos dois tempos de contato, chegando a

35% no tempo de 30 minutos. Para o CAP 2 a porcentagem de remoção foi de 16% com 50 mg.L⁻¹ em 15 minutos e 31% com 30 minutos.

Comparando a remoção em função da dosagem de carvão e o tempo de contato, o CAP 1 apresentou maior capacidade de remoção de UV 254 nm, podendo observar um aumento considerável na remoção quando utilizado dosagens superiores a 50 mg.L⁻¹ no tempo de contato de 30 minutos.

Os resultados de remoção de COD são apresentados na Figura 4. As análises foram realizadas em triplicata, sendo o resultado apresentado à média dos valores obtidos.

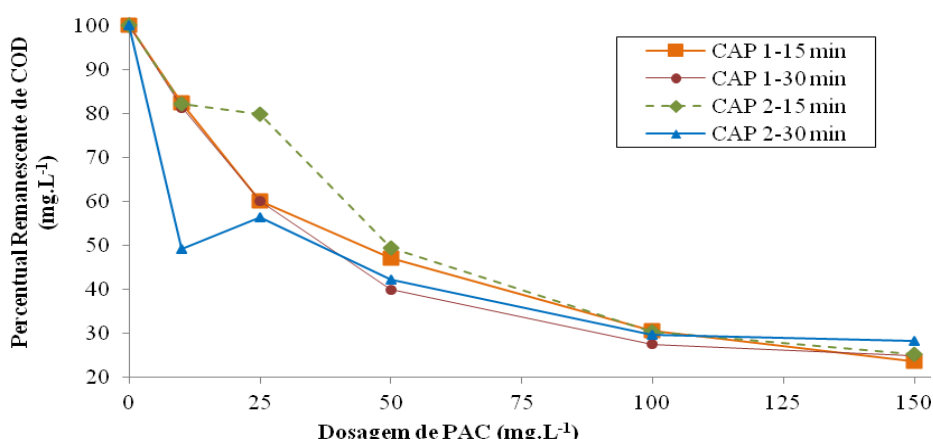


Figura 4: Remoção de COD em água bruta para o CAP 1 e CAP 2 nos tempos de 15 e 30 minutos de adsorção. Controle sem CAP (COD= 7,1-8,5 mg.L⁻¹). Limite de Quantificação (LQ)= 2 mg.L⁻¹.

Através da Figura 4, observa-se que com 10 mg.L⁻¹ de CAP a remoção foi inferior à 20%, podendo observar a existência de um dado discrepante com o CAP 2 no tempo de 30 minutos, chegando à remoção de 50,70%. Para dosagens de 25 mg.L⁻¹ as remoções foram superiores à 40%, exceto para o CAP 2 no tempo de 15 minutos que foi de 20,25%. Com 50 mg.L⁻¹ de CAP as remoções variaram de 53 a 60%, sendo o CAP 1 no tempo de 30 minutos o que apresentou a maior capacidade de remoção de COD, assim como para dosagens de 100 mg.L⁻¹. Nas dosagens de 150 mg.L⁻¹ os resultados obtidos foram abaixo do limite de detecção do método, de 2 mg.L⁻¹.

Estudos mostram que a matéria orgânica natural (MON) possui diferentes estruturas e tamanhos moleculares, sendo que as com baixo peso molecular são preferencialmente adsorvidas nos microporos e que carvões com maior volume de mesoporos tiveram maior capacidade de adsorção à MON com alto peso molecular (Li *et al*, 2003a, Li *et al*, 2003b). Como o CAP 1 possui maior volume de microporos, acredita-se a MON da água de estudo seja de pequeno peso molecular, pois, este foi o CAP que apresentou maior capacidade de adsorção para remoção do 2,4-D, UV 254 nm e COD. O CAP 2 possui quantidade significativa de mesoporos, quando comparado ao CAP 1, sendo este mais indicado para moléculas de grande peso molecular.

Ensaio de adsorção associado ao tratamento convencional

Diante dos resultados obtidos na etapa anterior, as condições estabelecidas e aplicadas no tratamento convencional associado à adsorção com CAP foram: 25 mg.L⁻¹ de CAP 1 no tempo de 15 minutos de adsorção para verificar se haveria a influência do coagulante na adsorção do 2,4-D. Os valores foram obtidos considerando a remoção do 2,4-D, atendendo ao VMP de 30 µg.L⁻¹ estabelecido pela Portaria MS nº 2914/2011, a economia no uso de CAP, bem como o tempo de contato necessário.

Os pontos de adição de CAP foram realizados com a simulação de diferentes cenários de aplicação, sendo aplicados na captação com 15 minutos de adsorção antes da adição do coagulante, um minuto antes e um minuto após a coagulação. As simulações foram realizadas para verificar a interferência do sulfato de alumínio durante o processo de coagulação com o CAP e a fim de se obter mais um ponto de aplicação para ETA's existentes, onde seria inviável a adsorção de 15 minutos após a captação. Os ensaios foram realizados em duplicata e os resultados experimentais dos parâmetros de controle na velocidade de sedimentação, após a decantação estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7- Resultados dos parâmetros de controle após a decantação.

Local de adição do CAP 1	pH de Coagulação	Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	2,4-D ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	2,4-DCP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	2,4,5-T ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
15 minutos antes do coagulante	6,81	5	25	ALQ	ND	ND
15 minutos antes do coagulante	6,75	4	29	ALQ	ND	ND
1 minuto antes do coagulante	6,80	8	63	ALQ	ND	ND
1 minuto antes do coagulante	6,77	9	67	ALQ	ND	ND
1 minuto após o coagulante	6,60	9	78	21,19	ND	ND
1 minuto após o coagulante	6,67	8	61	21,46	ND	ND

ALQ=Abaixo do limite de quantificação: $20 \mu\text{g.L}^{-1}$.

ND=Não detectado; Limite de detecção: 2,4-D ($2,6 \mu\text{g.L}^{-1}$), 2,4-DCP ($4,2 \mu\text{g.L}^{-1}$), 2,4,5-T ($4,7 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Observa-se que o pH de coagulação quando adicionado à 1 minutos após o coagulante foi menor que nas outras duas condições e os residuais do 2,4-D foram superiores quando comparado às condições de adição do CAP antes do coagulante. Outro aspecto importante a ser considerado nos resultados é quando da aplicação do CAP junto à mistura rápida está relacionada não diretamente com a eficiência do processo de adsorção do 2,4-D e sim com a qualidade da água decantada. Segundo Marchetto e Filho (2005), uma vez tendo sido o CAP dosado anteriormente ao coagulante, as suas partículas são, conseqüentemente, incorporados nos flocos de hidróxido metálico formado e, desta forma, removidos por processos de sedimentação. No entanto, caso o CAP seja aplicado após a adição do coagulante, a probabilidade de que as suas partículas sejam incorporadas nos flocos de hidróxido metálico precipitado passa a ser menor, tendo, portanto, uma piora na qualidade da água decantada, o que irá refletir-se no comportamento do sistema de filtração.

A Tabela 8 apresenta os resultados dos parâmetros de controle após a filtração.

Tabela 8 - Resultado dos parâmetros de controle após a filtração.

Local de adição do CAP 1	Turbidez (uT)	Cor aparente (uH)	Cor real (uH)	UV 254	COD (mg.L^{-1})	2,4-D ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	2,4-DCP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	2,4,5-T ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
15 minutos antes do coagulante	1	6	2	0,034	$5,8 \pm 0,17$	ALQ	ND	ND
15 minutos antes do coagulante	1	8	2	0,033	$5,5 \pm 0,16$	ALQ	ND	ND
1 minuto antes do coagulante	1	10	2	0,031	$4,2 \pm 0,12$	ALQ	ND	ND
1 minuto antes do coagulante	1	12	6	0,030	$4,4 \pm 0,13$	ALQ	ND	ND
1 minuto após o coagulante	1	14	4	0,030	ALQ	21,15	ND	ND
1 minuto após o coagulante	1	12	4	0,029	ALQ	21,10	ND	ND

ALQ=Abaixo do limite de quantificação: $20 \mu\text{g.L}^{-1}$.

ND=Não detectado; Limite de detecção: 2,4-D ($2,6 \mu\text{g.L}^{-1}$), 2,4-DCP ($4,2 \mu\text{g.L}^{-1}$), 2,4,5-T ($4,7 \mu\text{g.L}^{-1}$).

*Limite de quantificação de COD: 2mg.L^{-1} .

Nas três condições testadas o 2,4-D foi removido à valores inferiores à $30 \mu\text{g.L}^{-1}$, bem como a turbidez e cor aparente atenderam aos VMP's pela Portaria MS nº 2914/2011. Portanto, ETA's que não possuam condições de aplicação de CAP junto à captação, a sua dosagem não fica inviabilizada, uma vez que a mesma pode ser efetuada junto à mistura rápida e o tempo de contato entre o CAP e o 2,4-D será o existente no sistema de floculação.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados conclui-se que:

O CAP 1 (casca de coco) apresentou capacidade de adsorção superior ao CAP 2 (pinus) na remoção do 2,4-D em água bruta nos dois tempos de adsorção (15 e 30 minutos);

Remoção de MON maiores que 20 % foi observada em dosagens de CAP superiores a 50 mg.L⁻¹ no tempo de 30 minutos;

A remoção de cor aparente e turbidez da água decantada foram maiores na aplicação do CAP 15 minutos antes do coagulante, sendo que quando o CAP foi aplicado na coagulação (1 minuto antes ou 1 minuto depois) estes valores foram maiores, o que irá refletir-se no comportamento do sistema de filtração;

A adição do sulfato de alumínio não influenciou na remoção do 2,4-D;

Os dados apontaram a eficiência no tratamento convencional associado com a aplicação do CAP 1, antes do coagulante (15 minutos de adsorção) ou na coagulação (1 minuto antes ou 1 minuto depois), sendo o 2,4-D removido à valores inferiores à 30 µg.L⁻¹, conforme estabelecido na Portaria MS nº 2914/2011.

O subproduto 2,4-DCP não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas, LD= 4,2 µg.L⁻¹.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR EB 2133**. Especificação do carvão ativado pulverizado. Rio de Janeiro, 1991.
2. _____. **NBR MB 3410**. Carvão ativado pulverizado – determinação do número de iodo. Rio de Janeiro, 1991.
3. _____. **NBR MB 3413**. Carvão ativado pulverizado – determinação da massa específica aparente. Rio de Janeiro, 1991.
4. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 2867-04**. Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon. Boroughtional, 2004.
5. _____. **D 3860-98**. Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. Boroughtional, 2003.
6. _____. **D 3838-80** - Standard Test Method for Determination of Contact pH of Activated Carbon. Boroughtional, 1999.
7. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21st. ed. Washington, 2005.
8. AUSTRALIAN WATER ASSOCIATION - AWA. **Australian Drinking Water Guidelines**. 4th ed., v.1, 2011. Disponível em: <http://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Australia/ADW%202011/ADWG%202011.pdf>. Acessado em: 07 dez. 2012.
9. American Water Works Association - AWWA. **Water Treatment Plant Design**. McGraw-HILL, 4th edition, USA, 2005. 972p.
10. BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Boca Raton (EUA): CRC, 2005, 407 p.
11. BELMOUDEN, M.; ASSABBANE, A.; AITICHOU, Y. Removal of 2,4-dichloro phenoxyacetic acid from aqueous solution by adsorption on activated carbon. A kinetic study. **Annales de Chimie Science des Matériaux**, v. 26, p. 79-85, 2001.
12. BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 26 mar.2004. Seção 1, p. 266 – 270.
13. _____. Portaria 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 14 dez. 2011. Seção 1, p. 39 - 46.
14. CARDOSO, M. C. M. C. **Avaliação da remoção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e do seu principal metabólito 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) no sistema convencional de tratamento de água**

- associado à préoxidação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.
15. CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos.** São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011. 326 p.
 16. CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R.J. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. **J. Colloid and Interface Science**, n°.297, p. 434-442, 2006.
 17. Di BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.; VOLTAN, P.E.N. **Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água.** São Carlos: LDiBe, 2011.
 18. EUROPEAN COMMISSION – EC. **Council Directive 98/83/EC, 1998.** Disponível em: < <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF>> Acessado em: 08 nov. 2012.
 19. GORZA, N. L. **Remoção de agrotóxicos em uma instalação piloto com tratamento de águas de abastecimento em ciclo completo, associado à pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
 20. HEALTH CANADA - HC. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality.** 4th ed., v.1, 2010. Disponível em: < http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecsesc/pdf/pubs/water-eau/2010-sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recomeng.pdf> Acessado em: 07 dez. 2012.
 21. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Indicadores de desenvolvimento sustentável.** N° 7. Edição 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/recursosnaturais/ids/ids2010.pdf>> Acesso em: 23 jan. 2012.
 22. JIN, X.; PELDSZUZ, S. Selection of representative emerging micropollutants for drinking water treatment studies: a systematic approach. **Science of the Total Environment**, n°. 414, p.653-663, 2012.
 23. KIM, T. Y.; CHO, S.Y. Adsorption and Separation Characteristics of herbicides onto Activated Carbon. **Adsorption**, v. 11, p. 217-221, 2005.
 24. LE CLOREE, P.; FAUR, C. Adsorption of organic compounds onto activated carbon – applications in water and air treatments. **Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation**, Elsevier Ltda, 2006.
 25. LI, Qilin.; SNOEYINK, V. L.; MARIÑAS, B.; J.;CAMPOS, C. Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and MON using model compounds. **Water Research**, v. 37, p. 773-784, 2003a.
 26. LI, Qilin.; SNOEYINK, V. L.; MARIÑAS, B.; J.;CAMPOS, C. Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight. **Water Research**, v. 37, p. 4863-4872, 2003b.
 27. LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
 28. MARCHETTO M.; FILHO, S. S. F. Interferência do processo de coagulação na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento mediante a aplicação de carvão ativado em pó. **Eng. Sanit. Ambient**, Vol.10 - N° 3 - jul-set 2005, 243-252.
 29. MATSUI, Y.; KNAPPE, TAKAGI, R. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 1. Effects of natural organic matter preloading on removal rates and model simplification. **Environ. Sci. Technol**, n° 36, p. 3426-3431, 2002.
 30. NOLLET, L.M.L.; RATHORE, H.S. **Handbook of pesticides – Methods of pesticide residues analysis.** CRC Press, 2010, 608p.
 31. ROZÁRIO, A. **Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas através do uso de carvão ativado granular (CAG) em pequenas colunas (escala experimental).** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.
 32. REN, L.; ZHANG, J.; LI, Y.; ZHANG, C. Preparation and evaluation of cattail fiberbased activated carbon for 2,4-diclorophenol and 2,4,6-triclorophenol removal. **Chemical Engineering Journal**, n°. 168, p.553-561, 2011.
 33. RIBAS, P.P.; MATSUMURA, A.T.S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**, vol. 10, n°. 14, p.149-158, jul./dez. 2009. Disponível em: <<http://www.liberato.com.br/upload/arquivos/0120110910074119.pdf>> Acessado em: 14 fev. 2013.
 34. SENS, M. L.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; COELHO, E. R. C.; DALSASSO, D. C.; GOIS SANTOS, D. C.; A. DI BERNARDO, D.; MARTINEZ, M. S.; CASAGRANDE, J.; L. DI BERNARDO. **Remoção e**

- Transformação de Agrotóxicos**, In: PÁDUA, V.L. (Coordenador). Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: 2009. Cap. 6, p. 237-244.
35. SNOEYINK, V.L.; SUMMERS, R.S. **Adsorption of organic compounds**. In: LETTERMAN, R.D. Water Quality and treatment: a handbook of community water supplies. American Water Works Association. Fifth Edition. McGraw-Hill, INC, Nova York, 1999.
36. STACKELBERG, P.E.; GIBBS, J.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; ZAUGG, S.D.; LIPPINCOTT, R.L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of the Total Environment**, n°.377, p. 255-272, 2007.
37. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION - USEPA. **The incorporation of water treatment effects on pesticide removal and transformations in food quality protection**, 2001. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppfead1/trac/science/water_treatment.pdf> Acessado em: 08 dez. 2012.
38. _____. **National Primary Drinking Water Regulations, 2009**. Disponível em: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf>> Acessado em: 07 dez. 2012.
39. YANG, J.; YUAN, D.; WENG, T. Pilot study of drinking water treatment with GAC, O3/BAC and membrane processes in Kinmen Island, Taiwan. **Desalination**, n°. 263, p.271-278, 2010.
40. WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for Drinking-water Quality. 4th ed., v.1, 2011. Disponível em: http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf Acessado em: 11 dez. 2012.