

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

MARIANE TAVARES WANDEMBRUCK

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO HERBICIDA DIURON UTILIZANDO
CARVÃO ATIVADO GRANULAR EM SOLUÇÃO SINTÉTICA
CONTAMINADA**

MARINGÁ - PR

2015

MARIANE TAVARES WANDEMBRUCK

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO HERBICIDA DIURON UTILIZANDO
CARVÃO ATIVADO GRANULAR EM SOLUÇÃO SINTÉTICA
CONTAMINADA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

MARINGÁ - PR

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

W245 Wandembruck, Mariane Tavares
Avaliação da adsorção do herbicida diuron
utilizando carvão ativado granular em solução sintética
contaminada / Mariane Tavares Wandembruck
. -- Maringá, 2015.
103 f.: il. Color.; figs.; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Angélica Marquetotti
Salcedo Vieira

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)
- Universidade Estadual de Maringá. Centro de
Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

1. Engenharia química. 2. Contaminação ambiental
- Diuron. 3. Processo de remoção - Adsorção. 4. Carvão
ativado granular. 5. Coco de babaçu. I. Vieira,
Marcelo Fernandes, orient. II. Universidade Estadual
de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de
Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em
Química. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Mariane Tavares Wandembruck perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 27 de outubro de 2015.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira
Orientador / Presidente



Prof.ª Dr.ª Angélica Salcedo Marquetotti Vieira
Coorientadora



Prof. Dr. Paulo Eduardo Polon
Membro



Dr. Daniel Mantovani
Membro

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Joana e Roland e minhas irmãs,
Karol e Nathália (in memoriam), os
quais amo muito e, que apesar da
distância, me ajudaram a superar
todos os obstáculos durante o
desenvolvimento deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por me amparar em todos os momentos difíceis, dando-me amor, força, fé e coragem para desenvolver este trabalho.

Aos meus pais, por todo o apoio, paciência, dedicação, incentivo, amor e carinho que tiveram para comigo, principalmente nos momentos mais difíceis.

Ao professor Dr. Marcelo Fernandes Vieira pela orientação, paciência, dedicação e suporte nos momentos complicados.

Ao Dr. Daniel Mantovani e doutoranda Jacqueline Ferandín Honorio pelos ensinamentos, sugestões, críticas, paciência e dedicação a este trabalho, sem o qual teria sido bem mais difícil a realização deste trabalho.

À professora Dra. Maria Angélica pelos conselhos e amizade.

Agradeço muito aos meus amigos, em especial, à Jacqueline, Franciele, Gabriela, Suelen e Paola pela compreensão, incentivo e ajuda nos momentos difíceis e pela presença e carinho nos momentos alegres.

Agradeço a todos os colegas do laboratório, em especial à doutoranda Priscila, pela força, incentivo e grande ajuda durante o trabalho e à Dra. Marcela pelas sugestões, críticas e ensinamentos, os quais permitiram um melhor desenvolvimento pessoal e profissional.

Agradeço aos demais colegas do laboratório de pesquisa, bem como ao Fernando pelo suporte quando necessário e aos técnicos do Departamento de Engenharia Química - UEM, em especial à Luíza, Lauro e o Luiz, pela disponibilidade e ajuda quando requerida.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Estadual de Maringá, em especial ao Departamento de Engenharia Química e Laboratório de Gestão, Proteção e Controle Ambiental pela realização deste trabalho pela disponibilidade dos equipamentos.

À CAPES, pelo fornecimento das bolsas de estudo.

“A nossa maior glória não reside no fato de nunca cairmos, mas sim em levantarmo-nos sempre depois de cada queda”.

Oliver Goldsmith

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	6
LISTA DE TABELAS.....	7
LISTA DE ABREVIACÕES	8
RESUMO.....	10
ABSTRACT	12
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Contaminação ambiental por agrotóxicos	17
3.2 Uso de agrotóxicos no Brasil e suas contribuições no mercado econômico 20	
3.3 Produção de cana-de-açúcar	23
3.4 Características do diuron e seu comportamento no ambiente	25
3.5 Processos de remoção do diuron	31
3.6 Adsorção	33
3.6.1 Cinética da adsorção.....	35
3.6.2 Isotermas de adsorção	38
3.6.3 Estudo termodinâmico de adsorção	43
3.7 Carvão ativado e sua produção	45
3.8 Caracterizações relevantes do carvão ativado granular de coco de babaçu e do diuron	47
4 MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 Materiais e reagentes.....	51
4.2 Lavagem das vidrarias e materiais	51
4.3 Preparo das soluções de diuron.....	52
4.4 Adsorvente e suas caracterizações	52
4.4.1 Ponto de carga zero (PCZ).....	52
4.4.2 Isotermas de adsorção/dessorção a N ₂	53
4.5 Metodologia analítica	53
4.5.1 Curva de calibração.....	54
4.6 Ensaio de adsorção.....	54
4.6.1 Cinética de adsorção	56
4.6.2 Isotermas de adsorção	57

4.6.3 Estudo termodinâmico de adsorção	58
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1 Caracterizações do carvão ativado granular de coco de babaçu	59
5.1.1 Ponto de carga zero (PCZ).....	59
5.1.2 Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	61
5.2 Curva de calibração	62
5.3 Ensaio de adsorção.....	63
5.3.1 Cinética de adsorção	64
5.3.2 Isotermas de adsorção	69
5.3.3 Estudo termodinâmico de adsorção	74
6 CONCLUSÃO.....	78
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do herbicida diuron (APVMA, 2011).....	25
Figura 2: Representação gráfica dos principais metabólitos do herbicida diuron (APVMA, 2011)	28
Figura 3: Os quatro passos da adsorção (Adaptação de WEBER & SMITH (1987).	35
Figura 4: Representações dos tipos de isotermas (McCABE <i>et al.</i> , 2001).....	39
Figura 5: Classificação das isotermas de adsorção (GREGG & SING, 1982).....	40
Figura 6: Espectroscopia de absorção no infravermelho do carvão ativado de coco de babaçu (CIONEK, 2013).	48
Figura 7: Diagrama de especiação do diuron em diferentes pH (FONTECHA-CÁMARA <i>et al.</i> , 2007).....	49
Figura 8: Dimensões da molécula de diuron. Esferas cinza-escuro: Cl, esferas cinza-claro: H, esferas pretas: C, esferas azuis: N e esferas roxas: O (FONTECHA-CÁMARA <i>et al.</i> , 2006b).	50
Figura 9: Determinação do ponto de carga zero.....	60
Figura 10: Esquematização da curva de calibração para o diuron.....	63
Figura 11: Representação do comportamento cinético de estudo (sob pH em torno de 6, temperatura ambiente, concentração inicial de 25,72 mg L ⁻¹ e agitação de 200 rpm)..	65
Figura 12: Conformação trans mais estável da molécula de diuron ligada à água. Esferas cinza-escuro: Cl, esferas cinza-claro: H, esferas pretas: C, esferas azuis: N e esferas roxas: O (FONTECHA-CÁMARA <i>et al.</i> , 2006b).	66
Figura 13: Comportamento das isotermas de adsorção do diuron em diferentes temperaturas.....	69
Figura 14: Ajuste dos dados experimentais quanto aos modelos de Langmuir e Freundlich. Isotermas de adsorção (a) T=25°C; (b) T=35°C; (c) T=45°C.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vendas totais de agrotóxicos durante o período compreendido entre 2010 e 2013 no Brasil.....	22
Tabela 2: Dados da produção de cana-de-açúcar, etanol e açúcar bem como da produtividade no Brasil durante as safras de 2012 a 2016.....	23
Tabela 3: Principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química. Dados da produção de cana-de-açúcar, etanol e açúcar, além da produtividade no Brasil durante as safras entre 2012 e 2016.	34
Tabela 4: Classificação dos poros quanto ao diâmetro (PELEKANI & SNOEYINK, 1999).....	45
Tabela 5: Parâmetros texturais obtidos pelo método BET para o carvão ativado granular de coco de babaçu.	61
Tabela 6: Parâmetros e correlações obtidos a partir dos ajustes dos modelos de cinética de adsorção do diuron a partir do carvão ativado granular de coco de babaçu.	67
Tabela 7: Parâmetros e correlações obtidos a partir dos ajustes dos modelos de isotermas de adsorção do diuron a partir do carvão ativado granular de coco de babaçu.	71
Tabela 8: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do diuron em relação às três temperaturas avaliadas	75

LISTA DE ABREVIACOES

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
C₀	Concentração inicial de analito (mg L ⁻¹)
C_{eq}	Concentração remanescente do analito no equilíbrio (mg L ⁻¹)
C(t)	Concentração remanescente de analito no tempo (t) (mg L ⁻¹)
CAGCB	Carvão ativado granular de coco de babaçu
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
d_{meso}	Diâmetro do poro pelo método BJH
d_{micro}	Diâmetro do poro pelo método DA
DCA	3,4-dicloroanilina
DCPMU	3-(3,4-diclorofenil)-3-metiluria
DCPU	3,4-diclorofeniluria
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
k₁	Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem (min ⁻¹)
k₂	Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-segunda ordem (min ⁻¹)
K_a	Constante de equilíbrio termodinâmico
K_L	Constante de Langmuir
K_F	Constante de capacidade de adsorção de Freundlich
m	Massa de adsorvente em base seca (g)
p	Erro quadrático médio
pH	Potencial hidrogeniônico
pH_{PCZ}	pH no ponto de carga zero

q_{eq}	Quantidade adsorvida de analito no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$)
$q(t)$	Quantidade adsorvida de analito no tempo (t) ($mg\ g^{-1}$)
R	Constante dos gases ideias
R_L	Fator de separação
R^2	Coeficiente de determinação
S_{BET}	Área superficial específica BET
S_{meso}	Área de mesoporos pelo método BJH
S_{micro}	Área de microporos pelo método “t”
t	Tempo
T	Temperatura absoluta
V	Volume da solução de analito em contato com o adsorvente (L)
V_{meso}	Volume do poro pelo método BJH
V_{micro}	Volume do poro pelo método “t”
ΔG°	Energia livre de Gibbs
ΔH°	Entalpia
ΔS°	Entropia

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO HERBICIDA DIURON UTILIZANDO
CARVÃO ATIVADO GRANULAR EM SOLUÇÃO SINTÉTICA
CONTAMINADA**

AUTORA: MARIANE TAVARES WANDEMBRUCK

ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO FERNANDES VIEIRA

COORIENTADORA: PROF^a. DR^a. ANGÉLICA MARQUETOTTI SALCEDO VIEIRA

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 27 de outubro de 2015, 103 páginas.

RESUMO

O diuron é um herbicida muito utilizado no controle de ervas daninhas da cultura de cana-de-açúcar. Por ter uma alta toxicidade e apresentar uma moderada a alta capacidade de persistir no meio ambiente, este herbicida tem contribuído para o aumento da contaminação ambiental, sendo encontrado por muitos anos em diferentes tipos de solos e águas nacionais e internacionais. Por este motivo, o mesmo deve ser removido a partir de técnicas que garantem uma eliminação eficiente. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção do diuron a partir de uma solução sintética com partículas de carvão ativado granular de coco de babaçu (CAGCB). Esse carvão ativado foi usado na sua forma *in natura*, sendo caracterizado quanto ao ponto de carga zero (PCZ) e também quanto à área específica (BET), obtendo respectivamente, valores de 7,88 e de 517,4 m² g⁻¹, com uma estrutura predominantemente microporosa. Os testes de adsorção foram realizados no formato batelada e em duplicata. O pH foi utilizado em torno de 6 (natural da solução) nas determinações dos ensaios cinéticos e isotérmicos de adsorção. Para a cinética de adsorção, foi utilizado uma concentração inicial de diuron (C₀) de 25,72 mg L⁻¹ em pH em torno de 6, a partir de uma dosagem de carvão ativado granular de coco

de babaçu de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ sob velocidade de agitação de 200 rpm e temperatura de 25°C . O resultado obtido foi uma quantidade adsorvida experimental de diuron ($q_{\text{eq exp}}$) de $34,401 \text{ mg g}^{-1}$ alcançado em um período de 5 horas, correspondente ao tempo de equilíbrio. Os dados experimentais apresentaram um comportamento senoidal, devido principalmente à presença de macroporos na superfície do carvão ativado granular de coco de babaçu que limitou o acesso das moléculas de diuron nos microporos deste carvão, uma vez que essas moléculas apresentam dimensões maiores que o tamanho dos microporos, contribuindo para o bloqueio desses poros. Quanto aos dois modelos cinéticos avaliados, o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou um pouco melhor os dados experimentais, obtendo um coeficiente de correlação de 0,8, além de uma maior quantidade removida de diuron ($41,586 \text{ mg g}^{-1}$) em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem. Esses resultados, segundo a literatura, é um indicativo de que a adsorção ocorre por meio de um mecanismo de natureza química (quimissorção). As isotermas de adsorção foram realizadas mantendo em contato um volume de 25 mL de uma solução sintética contaminada com diuron a uma concentração inicial de $23,77 \text{ mg L}^{-1}$ em pH em torno de 6 com uma variação de massa do carvão ativado granular de coco de babaçu entre 0,01 e 0,055g, sob velocidade de agitação de 200 rpm e em três temperaturas distintas (25°C , 35°C e 45°C). Os resultados indicaram que o modelo de Langmuir se ajustou melhor à menor temperatura, indicando que a isoterma alcançada foi considerada favorável e que houve formação de uma monocamada de diuron sob a superfície do adsorvente utilizado. As demais temperaturas apresentaram um melhor ajuste para o modelo de Freundlich, indicando que houve formação de multicamadas sob a superfície do adsorvente utilizado. Em relação às três temperaturas avaliadas, a que apresentou maior capacidade de adsorção foi a de 45°C com $54,286 \text{ mg g}^{-1}$. Por fim, efetuou-se o cálculo dos parâmetros termodinâmicos para as três temperaturas, alcançando um sistema com características de processo espontâneo, favorável, endotérmico e com aumento na desordem. O valor alto e positivo ($48,23 \text{ Jmol}^{-1}$) da entalpia do sistema ($\Delta H^\circ_{\text{ads}}$) é indicativo de que o processo de adsorção foi governado por uma quimissorção, o que corrobora para o modelo de pseudo-segunda ordem ser o mais favorável para o processo de adsorção.

Palavras-chave: diuron, adsorção, carvão ativado granular de coco de babaçu.

ADSORPTION ASSESSMENT OF HERBICIDE DIURON USING ACTIVATED CARBON SOLUTION CONTAMINATED GRAIN IN SYNTHETIC

AUTHOR: MARIANE TAVARES WANDEMBRUCK

SUPERVISOR: PROF. DR. MARCELO FERNANDES VIEIRA

CO SUPERVISOR: PROF^a. DR^a. ANGÉLICA MARQUETOTTI SALCEDO VIEIRA

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Maringá State University; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on October, 27th 2015, 103 p.

ABSTRACT

Diuron is a common herbicide used to control the growth of grass-weed among sugar cane plantation. By having to high toxicity and present a moderate to high capacity to persist in the environment, this herbicide has contributed to the increasing environmental contamination being found for many years in different types of national and international soils and waters. For this reason, this herbicide may be removed by different techniques that ensure an efficient elimination of it. The aim of this study was to evaluate diuron's removal by a synthetic solution of activated charcoal of babassu coconut (CAGCB). This activated carbon was used *in natura* featured to zero load point (PCZ) with value of 7,88 and to specific area (BET) of 517,4 m² g⁻¹ with predominantly microporous structure. The adsorption testes were made in batch and duplicated. The pH was around 6 (natural pH of the solution) in the determination of kinetic and isothermal adsorption tests. For the adsorption kinetic test, it was used a diuron's initial concentration (C₀) of 25,72mg L⁻¹, pH around 6, from a granular activated charcoal of babassu coconut dosis of 0,4g L⁻¹ under stirring speed of 200 rpm and ambient temperature (25°C). The result expressed a diuron's experimental adsorbed amount of 34,401 mg g⁻¹ that was achieved in a period of 5 hours, corresponding to equilibrium time. Experimental data show a sinusoidal behavior manly due to the presence of macropores on the granular activated charcoal of babassu coconut surface that limited the access of diuron's molecules in its microporus, since these molecules are larger in size than the size of these microporous contributing to block

these pores. About the two kinetic models evaluated in this study, the pseudo-second order model fitted a little better experimental data, achieved a correlation coefficient of 0,8 and removed a greater amount of diuron ($41,586 \text{ mg g}^{-1}$) when compared to the pseudo-first order model. These results, according to literature, indicate that adsorption occurs through a chemical nature mechanism (chemisorption). Adsorption isotherms were performed by maintaining contact 25 mL of a synthetic solution contaminated by diuron in a initial concentration of $23,77 \text{ mg L}^{-1}$, at pH around 6 with a mass change of the granular activated carbon of babassu coconut between 0.01 and 0,055g, under stirring speed of 200 rpm and three different temperatures (25°C , 35°C and 45°C). Results show that Langmuir model adjusted better to the lowest temperature which indicates that the reached isotherm was favorable and a diuron's monolayer was formed on the adsorbent surface (CAGCB). The other temperatures exhibit a better fit to the Freundlich model which indicated that there were multilayer on the adsorbent surface. Out of the three temperatures that were evaluated, 45°C was the one that showed best adsorption capacity with $54,286 \text{ mg g}^{-1}$. Finally, thermodynamic parameters were calculated for the three temperatures reaching a system with spontaneous, favorable, endothermic process and increased disorder. The system's enthalpy high and positive value ($48,23 \text{ Jmol}^{-1}$) indicated that the adsorption process was due to chemisorption, which confirms the model of pseudo-second order is the most favorable for the adsorption process.

Keywords: diuron, adsorption, granular activated charcoal of babassu coconut.

1 INTRODUÇÃO

Em virtude da ampla diversidade edafo-climática no território brasileiro, infinitas pragas e doenças vem sendo disseminadas na agricultura. Para impedir o aumento dessas pragas nas lavouras e garantir um maior controle agrícola, muitos produtos agroquímicos foram desenvolvidos, com destaque para os agrotóxicos.

Segundo Armas *et al.* (2007), os agrotóxicos são responsáveis por conduzir uma série de impactos significativos a curto, médio e longo prazo principalmente aos corpos hídricos, conduzindo a muitos desequilíbrios biológicos e ecológicos a estes meios. Com base nisso, as preocupações vêm aumentando a nível local, regional, nacional e até mesmo global quanto à preservação da qualidade ambiental (KONSTANTINO *et al.*, 2006; REBELO *et al.*, 2010).

O diuron ou [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] como aponta a nomenclatura usual da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) consiste de um herbicida muito empregado no controle de ervas daninhas e musgos do cultivo de cana-de-açúcar. É considerado muito perigoso para o meio ambiente, pois apresenta uma alta toxicidade e uma moderada a elevada capacidade de se persistir no meio ambiente (FIELD *et al.*, 2003), denotando um potencial contaminante de solos, sedimentos e águas superficiais e subterrâneas. Seu principal metabólico, o DCA ([3,4-dicloroanilina]) é dito como um produto ainda mais tóxico que o composto original (SALVESTRINI *et al.*, 2002), o qual contribui significativamente para um maior risco às diferentes fontes ambientais.

Por conta desses agravantes, o desenvolvimento de métodos que permitam a redução ou remoção de diuron do meio ambiente de forma eficiente torna-se cada vez mais necessária. Os processos convencionais de tratamento de água (coagulação/floculação) são insuficientes na remoção deste tipo de herbicida (ROSA, 2008). Como alternativa, Foster *et al.* (1991) indicam outros processos mais recomendados para a remoção de agrotóxicos como o uso de adsorção em carvão ativado, ozonização, processos oxidativos avançados (POAs) e os processos de membrana. Entretanto, a maioria destas tecnologias apresenta um alto custo quanto a reagentes, energia e outros fatores que acabam por inviabilizar seu uso.

Segundo Pirbazari *et al.* (1991), o processo de adsorção com carvão ativado é considerado um dos mais viáveis na remoção de agrotóxicos em solução aquosa. Esse processo vem se sobressaindo em relação às demais tecnologias existentes por conta de algumas facilidades, como uma simples operação e um baixo investimento, quando projetado em pequenas escalas (VIRARAGHAVAN, 1993), podendo ser considerado muito versátil na remoção de agrotóxicos, tanto em solos como águas.

O processo de adsorção pode ser avaliado pela prática da cinética e isotermas de adsorção, determinados experimentalmente. A cinética determina o tempo necessário para remover determinado poluente em solução, bem como a quantidade adsorvida em cada tempo e o equilíbrio alcançado (tempo de residência do poluente (adsorbato) na interface sólido-líquido) permitindo calcular a velocidade de adsorção (HO & MCKAY, 1999). E as isotermas avaliam a capacidade máxima em diferentes temperaturas de um material adsorvente no tempo de equilíbrio definido, além de definir a heterogeneidade deste adsorvente.

A real capacidade de adsorção de um determinado material depende de alguns fatores, principalmente do pH, temperatura, natureza e concentração inicial do adsorbato, área específica e distribuição de poros do adsorvente, entre outros (SLEJKO, 1985; KURODA *et al.*, 2005; ATKINS, 2006).

O carvão ativado é amplamente empregado no processo de adsorção, apresentando boas remoções de agrotóxicos em fase líquida. Sua disposição dá-se principalmente na forma de pó (pulverizado) e granular (SRIVASTAVA *et al.*, 2009), sendo muito utilizados para tratamentos de água e efluentes.

A fim de diminuir os custos de operação na fabricação do carvão ativado, o interesse por materiais alternativos vem crescendo gradualmente. Materiais carbonáceos e rígidos, como cascas de frutas, especialmente de coco de babaçu vem sendo largamente utilizados (KURODA *et al.*, 2005; JAGUARIBE *et al.*, 2005; BHATNAGAR & SILLANPÄÄ, 2010; GOMES, 2013) apresentando moderada a alta eficiência de remoção de poluentes orgânicos, como agrotóxicos, entre outros.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente estudo consiste em avaliar a adsorção do herbicida diuron a partir de uma solução sintética contaminada utilizando como adsorvente o carvão ativado granular de coco de babaçu.

2.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo proposto foram necessários os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar o adsorvente carvão ativado granular de coco de babaçu na sua forma *in natura* por meio dos métodos BET e ponto de carga zero (PCZ);
- Avaliar o comportamento cinético de adsorção do herbicida diuron, determinando o tempo de equilíbrio e ajustar os dados experimentais quanto aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- Avaliar o comportamento das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas e ajustar os dados experimentais quanto aos modelos de Langmuir e Freundlich;
- Determinar e avaliar o comportamento dos parâmetros termodinâmicos de adsorção: entalpia do sistema (ΔH°_{ads}), entropia do sistema (ΔS°_{ads}) e energia livre de Gibbs (ΔG°_{ads}).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Contaminação ambiental por agrotóxicos

Atividades agrícolas são consideradas uma das principais fontes de geração de impactos para o meio ambiente (GOMES *et al.*, 2001; MATALLO *et al.*, 2003), apresentando como destaque o uso maciço de agrotóxicos (BRITO *et al.*, 2001). Estes produtos estão vinculados ao controle de uma série de doenças e pragas agrícolas, como larvas, insetos em geral, ervas daninhas e outras plantas invasoras de culturas, consideradas propícias às diversificadas condições de clima e solo do território brasileiro (ARMAS *et al.*, 2007).

Esses produtos químicos são normalmente utilizados de forma intensiva em várias atividades agrícolas brasileiras, e por isso, vem contribuindo para o aumento dos riscos de contaminação no meio ambiente. Os principais motivos são decorrentes da presença de distintos graus de persistência e mobilidade ambiental (DORES & FREIRE, 2001; ARMAS *et al.*, 2007), bem como do nível de toxicidade e dos possíveis produtos de degradação oriundos dos agrotóxicos (RIBEIRO & VIEIRA, 2010).

A fim de garantir altas produções e produtividades agrícolas, elevadas doses de agrotóxicos vêm sendo utilizadas extensivamente (LONDRES, 2011), principalmente nos cultivos de soja, milho, arroz, cana-de-açúcar e algodão nas regiões Sul e Sudeste do Brasil (SINDIVEG, 2013, a). Por conta disso, um aumento significativo da concentração desses produtos nos solos vem ocorrendo, em virtude do menor tempo que as substâncias químicas ficam expostas aos mecanismos de dissipação, como lixiviação usualmente (DORES & FREIRE, 2001).

Como resultado, uma alta quantidade de agrotóxicos é carregada para as águas superficiais e subterrâneas, ainda mais quando eventuais enxurradas ocorrem em regiões agrícolas próximas de mananciais ou córregos (WATTS *et al.*, 2000; DORES & FREIRE, 2001; PESSOA *et al.*, 2003), seja por conta de fortes chuvas ou inundações ou até mesmo por causa de escoamento superficial ou percolação dos agrotóxicos em direção às fontes d'águas, consideradas a principal forma de destino desses produtos agrícolas (RIBEIRO *et al.*, 2007).

Em vários países, diferentes pesquisadores têm apontado a presença de resíduos de agrotóxicos em águas superficiais e subterrâneas (RITTER, 1990; ALBANIS *et al.*, 1998;

DORES & FREIRE, 2001; ZANELLA *et al.*, 2003; KONSTANTINOVA *et al.*, 2006; BORTOLUZZI *et al.*, 2006; CHOPRA *et al.*, 2010; STEHLE & SCHULZ, 2015), o que evidencia o aumento da preocupação ambiental do campo científico quanto ao comportamento desses produtos químicos nos meios hídricos. Segundo Brito *et al.* (2001), se as águas subterrâneas forem fontes primárias de água potável e estiverem próximas a áreas agrícolas que fazem intenso uso de agrotóxicos, então possivelmente, essa água potável será considerada imprópria para o consumo humano (FOSTER *et al.*, 2006).

Quando as águas são contaminadas por resíduos de agrotóxicos, os organismos vivos mais afetados são os terrestres e os aquáticos, como as algas, peixes, aves e outros mamíferos, de modo que quando expostos a uma alta dosagem destes resíduos, podem sofrer um acúmulo de concentração de até 1000 vezes (HIGASHI, 1991; DORES & FREIRE, 2001). Por conta disso, os riscos para a dinâmica da bioquímica natural, como alterações na fisiologia, mortalidade, reprodução e comportamento animal tem se tornado bastante preocupante com o passar dos anos (SPADOTTO, 2006; REBELO *et al.*, 2010).

Os agrotóxicos, mesmo quando em baixas concentrações, apresentam riscos à saúde humana (YOUNES & GALAL-GORCHEV, 2000), principalmente para os produtores rurais e suas famílias, bem como para os demais trabalhadores envolvidos e aqueles que habitam nas proximidades dos cultivos agrícolas (SPADOTTO, 2006; CHOPRA, 2010). As fontes de água potável, alimentos, atmosfera e os animais (NETO & SARCINELLI, 2009) também podem sofrer os riscos da exposição dos agrotóxicos quando sob manipulação indevida ou quando armazenam e descartam embalagens e equipamentos contaminados (MOREIRA *et al.*, 2002; BOHNER *et al.*, 2013).

Com isso, a constante prática de utilizar agrotóxicos nas lavouras agrícolas vem se tornando um problema de saúde pública e também de preservação da qualidade da natureza (FIOCRUZ, 2015), trazendo muitas preocupações quanto aos níveis econômicos, sociais e políticos (KONSTANTINOVA *et al.*, 2006), uma vez que muitos desses produtos químicos são considerados persistentes ao meio ambiente (BARCELÓ & HENNION, 1997; ARMAS *et al.*, 2007).

Neste sentido, para avaliar o risco potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, diferentes métodos analíticos e matemáticos vêm sendo utilizados por meio de monitoramento preliminar dos locais de interesse, feitos a partir do comportamento dos agrotóxicos nestes meios (LOURENCETTI, 2008; RIBEIRO &

VIEIRA, 2010). Estes modelos baseiam-se geralmente nos critérios sugeridos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), no índice “Groundwater Ubiquity Score” (GUS) e no método Goss, entre outros (BRITO *et al.*, 2001; DORES & FREIRE, 2001; BRITTO *et al.*, 2012). Entretanto, Armas *et al.* (2005) e Lourencetti (2008) apontam que esses estudos apresentam custo elevado na sua concepção, além de que consomem muito tempo para a realização, pois requer análise de várias áreas e substâncias.

As características mais importantes que devem ser analisadas nestes estudos de monitoramento, os quais são baseadas no produto entre o potencial de contaminação ambiental e a sensibilidade das águas sofrerem contaminação (HORNSBY *et al.*, 1996; URICHIO *et al.*, 2004) consistem nas propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, com destaque para a sua solubilidade em água, que permite prever qual o potencial de lixiviação do agrotóxico e também como ele irá se mover no solo (MILHOME *et al.*, 2009), o coeficiente de adsorção à matéria orgânica (Koc), que representa a quantidade de carbono orgânico do agrotóxico que pode ser adsorvido no solo (BARCELÓ & HENNION, 1997; FERRUZZI, 2004) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$ ou DL50), referente ao tempo que o composto leva para degradar 50% de sua concentração inicial (CARMO *et al.*, 2013).

Além destas, a combinação que ocorre entre as características fisiográficas e ambientais do local em questão, tais como o índice pluviométrico, a distância do curso d'água mais próximo, o clima, a textura do solo e declividade do relevo, a seleção de cultura, a dosagem e a forma de aplicação do agrotóxico e o tempo de exposição, juntamente com as características físicas, químicas e biológicas dos solos, tais como o teor de argila e matéria orgânica no solo, a estrutura, o pH, o teor de micro-organismos, entre outros fatores (GOSS, 1992; ALBANIS *et al.*, 1998; SABIK *et al.*, 2000; RIBEIRO & VIEIRA, 2010; MORESHI, 2010) permitem compreender a forma como os agrotóxicos irão contaminar o meio ambiente.

Em alguns estudos, outras propriedades também podem ser analisadas como as de ecotoxicidade dos agrotóxicos (SPADOTTO, 2004), o grau de exposição dos grupos-alvo, referentes às plantas invasoras, ervas daninhas, musgos, entre outros (HORNSBY *et al.*, 1996; FINIZIO & VILLA, 2002), o coeficiente de partição octanol/água (Log Kow) do solo, que define se um composto é hidrofóbico ou hidrofílico, a pressão de vapor, que informa o potencial de volatilidade da substância, entre outros, também são importantes

para avaliar o comportamento, destino e transporte dos agrotóxicos no meio ambiente (CARMO *et al.*, 2013).

À princípio, os agrotóxicos têm como destino as plantas invasoras, entretanto, normalmente uma parcela muito pequena é absorvida, cerca de 0,1% (YOUNOS, 2000 *apud* SABIK *et al.*, 2000), de modo que a maior parte tende a recair sobre os solos e conseqüentemente, para as fontes d'águas (RIBEIRO *et al.*, 2007) mediante diferentes meios de transporte, como a lixiviação, que é uma das principais formas de transporte de moléculas não-voláteis e solúveis em água e, provém do resultado da movimentação vertical no solo (ENFIELD & YATES, 1990 *apud* LAVORENTI & REGITANO, 2003).

Outros meios de transporte, como a sorção das partículas do solo, transformação/degradação química, biológica ou fotodegradação, erosão do solo, deriva de pulverizações aéreas, por ação do vento, da água da chuva ou por irrigação bem como por escoamento superficial ou subsuperficial, entre outras (FILIZOLA *et al.*, 2002; SILVA *et al.*, 2009; JÚNIOR, 2013) também podem ocorrer.

Neste sentido, todos esses fatores levam a crer que o uso exacerbado dos agrotóxicos nas práticas agrícolas corresponde a um dos mais usuais insumos agrícolas do processo produtivo agropecuário brasileiro.

3.2 Uso de agrotóxicos no Brasil e suas contribuições no mercado econômico

A economia agrícola brasileira foi respaldada, desde a década de 70, pela utilização em larga escala de insumos agroquímicos, como fertilizantes, adubos e corretivos químicos nas suas lavouras agrícolas, entretanto, tendo como principal base econômica o uso dos agrotóxicos, (GOMES & BARIZON, 2014) cujo maior objetivo consistiu em aumentar a produção de alimentos e grãos tanto para o consumo interno como externo, bem como da produtividade e rentabilidade do país. Com o passar dos anos, a quantidade de agrotóxicos utilizada foi aumentando cada vez mais, em virtude da capacidade de resistência das pragas agrícolas frente a certos tipos de agrotóxicos em relação ao tempo, de modo que estes apresentavam significada perda de eficiência (LONDRES, 2011).

Em suma, os principais fatores responsáveis por alavancar o uso de agrotóxicos no Brasil foram o aumento das fronteiras agrícolas e área cultivada, maior incentivo a créditos financeiros e isenções do governo aos agricultores, reduzindo consideravelmente

os impostos a todos os agrotóxicos, bem como adoção de tecnologias e surgimento de pragas agrícolas de difícil controle (LONDRES, 2011; GOMES & BARIZON, 2014). Com isso, obteve-se uma expressiva expansão agrícola ao longo dos anos, alcançando melhorias nas técnicas de manejo e conseqüentemente, nas produtividades agrícolas (CARNEIRO *et al.*, 2012).

A fim de erradicar a fome e diminuir o uso dos agroquímicos na agricultura, o Brasil, impulsionado pelo movimento da Revolução Verde ao redor do mundo, buscou por novas tecnologias, destacando-se o desenvolvimento e a inserção de plantas e sementes geneticamente modificadas, conhecidas como produtos transgênicos, que foram inseridos no agronegócio como resposta frente ao acúmulo de agrotóxicos usados. No entanto, esta prática contribuiu para que o consumo dos agrotóxicos alavancasse, visto que as maiores empresas estrangeiras desse segmento se encontram no mercado brasileiro (LONDRES, 2011; GOMES & BARIZON, 2014; FIOCRUZ, 2015).

Como aponta a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), em 2012, o Brasil foi considerado o maior consumidor mundial de agrotóxicos desde os últimos anos. Diante disso, tem-se mantido um alerta sobre as reais necessidades dos solos e das plantas, pois, em muitas vezes, são comumente desrespeitadas (VEIGA, 2007), principalmente pelos produtores rurais. Além disso, essas ações também contribuem para aumentar as preocupações com as possíveis contaminações do meio ambiente (ARMAS *et al.*, 2007).

Nos últimos dez anos, o país registrou um crescimento nas vendas de agrotóxicos em torno de 190%, enquanto o mercado mundial cresceu apenas 93%, no mesmo período (ANVISA, 2012). Durante a safra de 2010/2011, a ANVISA anunciou que o mercado de defensivos agrícolas movimentou um total de 936 mil toneladas correspondentes a quase US\$ 8,5 bilhões no país, de modo que esse montante, segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (SINDIVEG), representou cerca de 80% do total de vendas alcançadas para as lavouras de soja, milho, algodão e cana-de-açúcar. Na Tabela 1 é possível verificar a classificação dos principais agrotóxicos considerados na soma total de vendas no Brasil durante o período de 2010 a 2013, indicando a presença dos herbicidas sempre em posições de destaque (primeiras colocações) ao longo dos anos avaliados.

Tabela 1: Vendas totais de agrotóxicos durante o período compreendido entre 2010 e 2013 no Brasil.

Vendas de agrotóxicos por classes (US\$)				
Classes	2010	2011	2012	2013
Herbicidas	2.427.878	2.743.000	3.135.218	3.739.410
Fungicidas	2.128.377	2.315.188	2.468.991	2.591.998
Inseticidas	2.364.868	2.944.726	3.606.782	4.553.891
Acaricidas	91.285	110.180	101.009	118.747
Outros	291.510	374.850	398.014	450.237
Total:	7.303.918	8.487.944	9.710.014	11.454.284

Fonte: Adaptação de SINDIVEG, 2013 (c).

Diante dos dados fornecidos pela Tabela 1, os registros de vendas de agrotóxicos por estados e classes em 2013, mostraram que as regiões que mais usaram estes produtos foram, respectivamente o Centro-Oeste com 37,24%), na sequência vem o Sul com 24,08%, o Sudeste com 23,42%, o Nordeste com 12,54% e, por fim, o Norte com 2,72%. Destes, os estados que mais se destacaram quanto a quantidade de vendas foram o Mato Grosso, São Paulo, Paraná, Rio Grande do Sul e Goiás, apresentando teores de 21,90%, 14,078%, 11,83%, 10,32% e 10,12%, respectivamente (SINDIVEG, 2013, b).

Do total de vendas obtidas em termos de quantidade total de produto comercial e ingrediente ativo (i.a), em 2013, os herbicidas alcançaram 32,65% do total de agrotóxicos comercializados, enquanto que, os fungicidas responderam por 22,63%, os inseticidas com 39,76%, os acaricidas com 1,03% e os demais produtos somados juntos tiveram um total de apenas 3,93% (SINDIVEG, 2013, c). Muitos desses agrotóxicos usados na produção agrícola brasileira são considerados sob restrição perante as normas padrão como apontam os dados da ANVISA, ou estão banidos no exterior, principalmente em relação aos países dos Estados Unidos, China e União Europeia (CARNEIRO *et al.*, 2012).

Dados da SINDIVEG, em 2013, também apontam que a cultura de cana-de-açúcar foi considerada a segunda *commoditie* brasileira que mais emprega herbicidas para o controle de suas plantas infestantes, ficando abaixo somente da cultura de soja, apresentando um total de 63.032 toneladas desses produtos na sua produção, referentes a quase 13% na participação do mercado e correspondente a um valor de US\$ 744.105 (SINDIVEG, 2013, a). Isso indica que o controle químico funciona como fator fundamental para o manejo desta cultura, pois é um método barato, rápido e eficiente (PROCÓPIO *et al.*, 2003; VIVIAN *et al.*, 2007).

3.3 Produção de cana-de-açúcar

A cultura de cana-de-açúcar, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), durante a safra de 2012/2013, foi responsável por uma produção estimada em quase 589 mil toneladas, referente a uma produtividade de 69.407 Kg/ha. Deste montante, movimentou 5,51% quanto a produção de etanol total (anidro e hidratado) e de 8,07% em relação à produção de açúcar.

Na Tabela 2 é possível verificar os índices econômicos da produção de cana-de-açúcar, entre outros dados, durante o período de 2012 a 2016 (estimativa), tendo como resultado uma expansão das áreas plantadas, além de uma estabilidade na produção, um recuo na produtividade e na produção de açúcar e por fim, um aumento na produção de etanol. Com isso, obteve um total de 63.032 toneladas de herbicidas na sua produção, referente a quase 13% na participação do mercado e correspondente a um valor de US\$ 744.105 (SINDIVEG, 2013, a).

Tabela 2: Dados da produção de cana-de-açúcar, etanol e açúcar bem como da produtividade no Brasil durante as safras de 2012 a 2016.

Cultura de cana-de-açúcar (Brasil)				
Tópico	2012/2013	2013/2014	2014/2015	2015/2016 (estimativa)
Área plantada (ha)	8.485	8.811,4	9.004,5	9.070,4
Produção (ton.)	588.915,7	658.822,3	634.767,0	654.613,4
Produtividade (Kg/ha)	69.407	74.769	70.495	72.170
Etanol total (L)	23.640.465,1	27.956.711,5	28.659.923,7	29.199.135,4
Açúcar (ton.)	38.336,9	37.878,3	35.560,2	37.354,0

Fonte: Adaptação da CONAB.

Deste total, ainda segundo a CONAB, o Estado do Paraná, durante a safra de 2013/2014, respondeu por 6,41% da produção total de cana-de-açúcar e a uma produtividade de 72.017 Kg/ha, alcançando 6,31% de produção de etanol e 8,01% referente a produção de açúcar. Nos levantamentos da safra de 2014/2015, houve uma pequena expansão na produção, atingindo 6,79%, além de um recuo na produtividade para 67.885 Kg/ha e considerável expansão na produção de etanol com 6,84% e de 8,22% na produção de açúcar. As previsões para a safra de 2015/2016 são de 6,97% para a

produção, 73.594 Kg/ha de produtividade, 7,22% para a produção de etanol e de 8,28% para a produção de açúcar.

Esses panoramas acima indicam que o Paraná responde por uma produção elevada no cenário nacional, estando na quarta posição do ranking, atrás somente de São Paulo, Minas Gerais e Goiás, como aponta a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). As áreas cultivadas por esta cultura, apesar de serem menores comparadas ao do estado de São Paulo, representam a maior área do cultivo de cana-de-açúcar no norte do Estado, com predomínio para as cidades de Londrina e Maringá, representantes no setor de agroindústrias (usinas de álcool e açúcar), de modo que as participações no Produto Interno Bruto (PIB) alcançaram a quarta e quinta posição, respectivamente em 2012 (IPARDES, 2011).

Apesar da produção de cana-de-açúcar trazer muitos benefícios para a economia brasileira e paranaense, seu aumento está associado a muitos impactos para o meio ambiente e por isso vem sendo considerada uma das fontes potenciais de contaminação ambiental (SPADOTTO, 2004). O cultivo de cana-de-açúcar corresponde a segunda principal cultura brasileira que mais emprega herbicidas para o controle de suas plantas infestantes, indicando que o controle químico funciona como fator fundamental no seu manejo, pois é um método barato, rápido e eficiente (PROCÓPIO *et al.*, 2003; VIVIAN *et al.*, 2007).

O constante uso de herbicidas com ação pré e pós emergência (relacionados com a aplicação antes e após a germinação das plantas) como o diuron, metribuzin, halosulfuron, clomazone, ametrina, 2,4-D, imazapic, hexazinona e fluazifop-p-butil são considerados os mais recomendados para a cultura canavieira (SILVA, 2004). Quando estes produtos são usados sem o conhecimento das suas interações com o meio ambiente, as chances de potencializar a contaminação dos solos e recursos hídricos aumentam consideravelmente (MATALLO *et al.*, 2003; BARBOSA, 2007; SPADOTTO *et al.*, 2010). Segundo a Agência Embrapa de Informação Tecnológica (AGEITEC), esta prática é ainda possível de gerar danos e impactos significativos à flora e fauna, reduzindo a biodiversidade.

3.4 Características do diuron e seu comportamento no ambiente

O diuron ou [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia], segundo a IUPAC, pertence ao grupo das feniluréias substituídas, sendo encontrado principalmente nas formas de pó molhável ou suspensão concentrada (EXTOXNET, 1996). Sua estrutura química é apresentada na Figura 1.

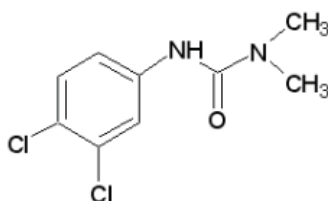


Figura 1: Estrutura química do herbicida diuron (APVMA, 2011).

De acordo com os documentos Pesticide Properties DataBase (PPDB) e o Programa Australiano de Revisão de Produtos Químicos da APVMA (2011), este herbicida quando se encontra na forma de pó consiste em um sólido cristalino (25°C), incolor, não iônico, com moderada solubilidade em água de 36,4 mg L⁻¹ (25°C), além de ser considerado uma molécula polar com massa molar de 233,10 g L⁻¹ e não apresentar hidrogênios dissociáveis em pH de 4 a 9 (APVMA, 2011), ou seja, possui pKa zero nesta faixa de pH (LAVORENTI & LANÇAS, 2003).

O herbicida ainda apresenta pressão de vapor de 1,1x10⁻³ mPa (25°C), constante de Lei Henry (K_H) de 7.0x10⁻⁶ Pa m³ mol⁻¹ (25°C), o que indica que o mesmo possui uma volatilidade muito baixa (APVMA, 2011). Além disso, apresenta um moderado coeficiente de partição octanol-água (Log K_{ow}) de 2,85 (25°C), indicando que é considerado moderadamente hidrofóbico (BARCELÓ & HENNION, 1997), possibilitando uma moderada capacidade de se bioacumular em ambientes aquáticos e terrestres (FERRUZZI, 2004).

Este contaminante é absorvido mais facilmente através do sistema radicular das plantas do que pelas folhas e caules, além de inibir fortemente a fotossíntese, o que impede a produção de oxigênio e conseqüentemente, o crescimento de plantas e microorganismos (GIACOMAZZI & COCHET, 2004). Segundo a Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR), o diuron é usado preferencialmente em locais agrícolas, no controle de plantas daninhas em geral, especialmente da cultura de cana-de-açúcar, como pré-emergente (antes da germinação), bem como de outras culturas, como

algodão, café e citros, com ação pré e pós-emergente. Pode ser aplicado também em áreas não agrícolas, para usos em linhas ferroviárias e estradas (GIOCOMAZZI e COCHET, 2004), bem como em usos industriais e comerciais, sendo frequentemente utilizado por meio de combinação com outros herbicidas, principalmente a hexazinona, como também com o bromacil, thidiazuron e glifosato, para fins de controle de vegetação (LIU *et al.*, 2010; APVMA, 2011).

Ele é considerado muito perigoso ao meio ambiente (Classe II) (EXTOXNET, 1996), pois representa um risco potencial para animais terrestres e aquáticos bem como um maior risco a plantas terrestres e aquáticas, principalmente para as algas marinhas, uma vez que estas são mais sensíveis ao herbicida, como aponta a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) (APVMA, 2011). Além disso, apresenta moderada toxicidade para invertebrados aquáticos e peixes quando sob exposição aguda, alcançando efeitos duradouros (APVMA, 2011), enquanto que para aves e mamíferos é considerado ligeiramente tóxico (EXTOXNET, 1996).

Sob condições ambientais, o diuron apresenta uma moderada a alta persistência em solos, o qual está diretamente relacionado com o parâmetro do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), em que apresenta valores relativamente altos estipulados entre 30 a 365 dias em diferentes tipos de solos (WAUCHOPE *et al.*, 1992; FIELD *et al.*, 2003). Esta variação de tempo dificulta a degradação do diuron no ambiente, e com isso, favorece a poluição do ambiente aquático (WAUCHOPE, 1978). Com isso, o processo de lixiviação nos solos é favorecido, o que aumenta as chances de contaminação destes ambientes (FERRUZZI, 2004; GIACOMAZZI & COCHET, 2004).

O tempo de meia-vida do diuron na água apresenta valores ainda maiores, em torno de 1290 dias em pH neutro, como relata o documento Pesticide Properties DataBase (PPDB), indicando que pode haver o aumento do risco de contaminação das águas subterrâneas até mesmo antes de ocorrer a aplicação do herbicida nas plantas daninhas das culturas de interesse (BRITTO *et al.*, 2012).

Além disso, outra propriedade física que confere risco de contaminação das fontes d'água é o coeficiente de adsorção à matéria orgânica (Koc), cujo parâmetro é dependente dos fatores ambientais, como o tipo de solo e clima do local de estudo (MILHOME *et al.*, 2009), bem como das características químicas e biológicas desse solo, como teor de argila, matéria orgânica, entre outros fatores (MONQUERO *et al.*, 2008). Geralmente os diferentes tipos de solos apresentam valores de Koc entre 418 a 574, o que

indica uma moderada a alta capacidade de se adsorver nestes ambientes, bem como um potencial baixo a médio de se mover nos solos (BARCELÓ & HENNION, 1997), como apontam os documentos Pesticide Properties DataBase (PPDB) e Extoxnet Toxicology Network (EXTOXNET, 1996) e também do Guia da US EPA (APVMA, 2011). Quanto maior o valor de K_{oc} de um solo, maior será a migração de diuron para as águas superficiais, bem como para as águas subterrâneas, por meio de escoamento superficial (DENG *et al.*, 2012), uma vez que este herbicida é facilmente disperso na agricultura e consiste de um poluente biologicamente ativo (GIACOMAZZI & COCHET, 2004).

Segundo Gonzalez-Pradas *et al.* (1998) e Liu *et al.* (2010), as propriedades físico-químicas do herbicida conferem características hidrofóbicas ao mesmo, o que indica uma relação direta entre o contaminante diuron e os teores de carbono orgânico do solo pelo processo de sorção. Este processo de retenção depende fortemente da relação existente entre a quantidade de matéria orgânica do solo e a sua composição (SPURLOCK & BIGGAR, 1994) quanto ao teor de argila, óxido de ferro e de alumínio, pH, porosidade, estrutura, fertilidade e comunidade microbiana (OLIVEIRA, 2001).

Estudos de sorção de diuron apontam que, a relação direta entre a matéria orgânica e a argila no solo podem influenciar a quantidade de diuron que é adsorvida. Ou seja, se o solo apresenta baixos teores destes componentes, típicos de solos arenosos, como as áreas de recarga de bacias hidrográficas (ARMAS *et al.*, 2007), o diuron tende a se lixiviar com mais intensidade, permitindo com que o herbicida alcance com mais facilidade as camadas mais profundas do solo (águas subterrâneas), principalmente quando ocorre intensa periodicidade de chuvas na região (FERRUZZI, 2004; INOUE *et al.*, 2008).

Enquanto que, se o solo apresentar alto teor de matéria orgânica e argila, ocorrerá o processo inverso, indicando uma maior sorção do diuron, devido a uma menor movimentação deste no solo, o que faz com que o mesmo se mantenha preferencialmente na camada superficial (PESSOA *et al.*, 2003; INOUE *et al.*, 2008). Neste caso, o processo de lixiviação é reduzido, bem como a biodisponibilidade dos agrotóxicos às plantas e micro-organismos, podendo favorecer a persistência no meio ambiente.

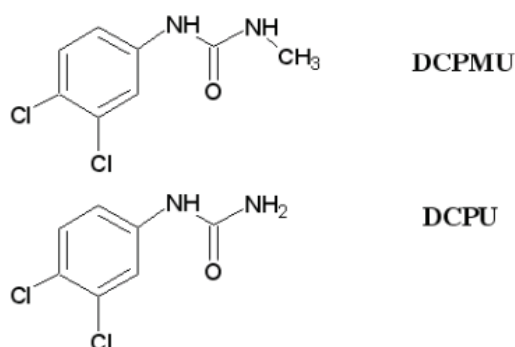
Nos estudos de monitoramento de Matallo *et al.* (2003), Armas *et al.* (2005), Inoue *et al.* (2008) e Britto *et al.* (2012), esses autores concluíram que o diuron apresenta potencial de contaminação em diferentes tipos de solos, de modo que isso permite consequentemente um considerável transporte para as fontes d'águas. Nestes ambientes,

a presença de diuron normalmente se instala principalmente nos primeiros centímetros do solo (PESSOA *et al.*, 2003; MONQUERO *et al.*, 2008, APVMA, 2011).

Nos Estados Unidos, em vários estados, alguns pesquisadores relataram uma elevada quantidade de diuron em diferentes solos, atingindo cerca de $3900 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$, bem como de atrazina com $5000 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ e parathion com $1900 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ (PARSONS & WITT, 1989; WINTERLIN *et al.*, 1989; CERDEIRA, 2005). Neste país, normalmente utiliza-se altas doses deste herbicida, seja por meio de pulverizações aéreas ou por aplicações diretas nos solos principalmente como agente pré-emergente de culturas agrícolas (APVMA, 2011).

O aumento da poluição das águas e solos pelo herbicida diuron deve-se à contribuição da degradação microbiológica deste herbicida, uma vez que, a mesma é considerada a principal forma de dissipação desta molécula (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005). Neste tipo de degradação, ocorre a geração de três importantes metabólitos derivados do processo aeróbico: o DCPMU [1(3,4-diclorofenil)-3-metilureia], o DCPU [1-(3,4-diclorofenil)ureia] e o DCA [3,4-dicloroanilina], apresentados na Figura 2 (GIACOMAZZI & COCHET, 2004), os quais são propensos à contaminação de águas, solos e sedimentos (APVMA, 2011).

Destes, o DCA é considerado o principal metabólito, pois apresenta maior toxicidade que o próprio composto original (SALVESTRINI *et al.*, 2002), além de uma elevada persistência no solo, águas superficiais e subterrâneas, intensificando a contaminação nestes meios (GIACOMAZZI & COCHET, 2004).



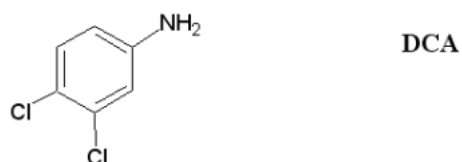


Figura 2: Representação gráfica dos principais metabólitos do herbicida diuron (APVMA, 2011).

Os níveis máximos admissíveis de diuron em diferentes países têm apresentado valores bastante variáveis. Na Comunidade Econômica Europeia, a concentração limite de qualquer agrotóxico individual em águas destinadas para consumo humano é de apenas $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que, a soma total de agrotóxicos, incluindo seus produtos de degradação, não podem ultrapassar o valor de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (CEC, 1998). Nos demais países, o valor admissível é ainda maior. Nos Estados Unidos é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, na Nova Zelândia é de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, na Austrália é de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e no Canadá é de $150 \mu\text{g L}^{-1}$ (HAMILTON *et al.*, 2003). Quanto às normas brasileiras, o diuron não é citado na Portaria do Ministério da Saúde nº 518 (BRASIL, 2004) e muito menos na RESOLUÇÃO CONAMA nº 357/2005. No entanto, na Portaria nº2914, de 12 de dezembro de 2011, o limite máximo é de $90 \mu\text{g L}^{-1}$ em fontes d'águas (BRASIL, 2011).

A detecção de resíduos de diuron, bem como de seus metabólitos em fontes d'águas tem sido relatada em quantidades alarmantes, segundo as normas padrão de vários países. Na Itália concentrações de diuron entre $65 \times 10^{-4} \mu\text{g mL}^{-1}$ e $18 \times 10^{-5} \mu\text{g mL}^{-1}$ foram observadas em água superficiais e subsuperficiais no período compreendido entre junho e setembro de 2007 (BACIGALUPO & MERONI, 2007). Enquanto que na França, alcançou-se uma concentração de diuron de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em água de escoamento superficial de uma região produtora de vinhos no sul do país (LENNARTZ *et al.*, 1997).

Nos Estados Unidos, em 1997, foram relatados presença de resíduos de diuron entre $5,2 \times 10^6$ a $20,7 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$, resíduos de DCPMU entre $1,3 \times 10^6$ e $7,9 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$ e também resíduos de DCPU abaixo de $3 \times 10^5 \mu\text{g L}^{-1}$ tanto em águas de escoamento superficial como em córregos, além de somente resíduos de diuron entre 5×10^5 e $1,6 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais bem como de $2,7 \times 10^6$ a $10,9 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$ presentes em águas subterrâneas (FIELD *et al.*, 1997), o que levou a afetar a qualidade da água, sedimentos e biota aquática local. Enquanto que no estado da Califórnia, o diuron é considerado um dos herbicidas

mais usados nas áreas agrícolas, sendo detectado em demasia em águas superficiais e de abastecimento (DPR, 2003). Este fato é atribuído à elevada persistência e mobilidade que o composto apresenta, sendo por isso considerado um importante contaminante de águas (TROIANO *et al.*, 2001).

Em estudo realizado por Britto *et al.* (2012) encontraram resíduos de diuron em dois pontos do alto da Sub-Bacia do Rio Poxim da cidade de Aracaju, Sergipe, Brasil, nas concentrações de 0,03 a 0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ na área ocupada pela plantação de cana-de-açúcar do Rio Poxim-Mirim entre julho de 2009 a julho de 2010 e também de 0,04 e 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ na área de captação de água de abastecimento público do Rio Poxim entre maio e julho de 2010. Com isso, os resultados indicaram que, o diuron apresentou alta capacidade de se mover no solo quando disperso em água e também um médio potencial de transporte no solo quando associado em sedimentos em suspensão. Foi também considerado de ser provável de lixiviação, indicando que apresenta considerável risco de contaminação de água subterrânea (água de abastecimento público da região).

Segundo a Comunidade Europeia, o diuron foi considerado um dos agrotóxicos em estado prioritário de contaminação ambiental (MALATO *et al.*, 2002) por ser uma substância química e biologicamente recalcitrante, responsável pela degradação constante da qualidade da água (DENG *et al.*, 2012). Segundo Newman (1995), este contaminante também é dito como o terceiro mais perigoso para os corpos hídricos mais profundos (águas subterrâneas).

Devido à relevante presença deste contaminante no meio ambiente, os documentos Extonet Toxicology Network (EXTOXNET, 1996) e o Pesticide Properties DataBase (PPDB) apontam o diuron como um composto teratogênico em doses elevadas, no entanto, não há estudos que comprovem que o mesmo seja mutagênico e neurotóxico, embora, possua uma baixa possibilidade de causar câncer quando o ambiente se encontra exposto a um baixo nível do herbicida. Apesar disto, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) o classificou como um “provável cancerígeno humano” (US EPA, 2003).

Em virtude das contaminações registradas e dos eventuais riscos que este contaminante traz ao meio ambiente, várias tecnologias de tratamento vêm sendo estudadas a fim de permitir a sua remoção de forma eficiente.

3.5 Processos de remoção do diuron

De acordo com Chiron e Fernandes-Alba (1997), os tratamentos de agrotóxicos são consequência do acúmulo de práticas agrícolas que ocasionam no aumento da poluição hídrica acima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Com isso, faz-se necessário desenvolver metodologias que permitam a remoção desses poluentes de forma eficaz, ainda mais quando muitos destes contaminantes são resistentes a vários tipos de degradação em condições ambientais.

Segundo Shwarzenbach *et al.* (1983) e Di Bernardo e Dantas (2005), os processos como coagulação/floculação, oxidação química, sedimentação e filtração podem ser usados para remoção de agrotóxicos de baixa a moderada solubilidade em matrizes orgânicas e inorgânicas. Entretanto, essa remoção ocorre em baixas quantidades, não sendo suficiente para atingir os níveis dos padrões de potabilidade exigidos na legislação brasileira, para consumo humano.

Rosa (2008) concluiu que o processo convencional de tratamento de água por ciclo completo (coagulação/floculação com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sedimentação e filtração com areia) não foi capaz de remover diuron e hexazinona da água superficial, entretanto, quando este tratamento foi acoplado ao processo de adsorção usando carvão ativado, os herbicidas foram eliminados eficientemente. Najm *et al.* (1991) reforçam que os processos de oxidação química, coagulação, sedimentação e filtração geralmente apresentam uma baixa eficiência na remoção de agrotóxicos.

Foster *et al.* (1991) indicam outros processos mais indicados para a remoção de agrotóxicos como o uso de adsorção em carvão ativado, ozonização, processos oxidativos avançados (POAs) e os processos de membrana. A adsorção em carvão ativado provou ser um dos métodos mais viáveis economicamente e eficientes na remoção de pesticidas orgânicos aquosos-dissolvido (PIRBAZARI *et al.*, 1991).

Como o diuron é considerado um potencial poluente de solos e fontes d'águas, várias metodologias têm sido desenvolvidas para promover sua degradação de forma eficiente, como: oxidação por reagente Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (GALLARD & DE LAAT, 2001), ozonização por O_3 e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (TAHMASSEB *et al.*, 2002), degradação química (SALVESTRINI *et al.*, 2002), degradação fotocatalítica com TiO_2 e fotocatalise homogênea por foto-Fenton (MALATO *et al.*, 2002), degradação eletroquímica (EDELAHI *et al.*, 2003), degradação por fotólise direta (UV) e combinação de processos

oxidativos avançados ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, Fe^{3+}/UV e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) (DJEBBAR *et al.*, 2008), entre outros.

Os processos oxidativos avançados caracterizam-se pela geração de radicais altamente reativos e oxidantes, como a hidroxila, capazes de degradar ou mineralizar parcialmente ou totalmente muitos poluentes resistentes (SAKKAS & ALBANIS, 2003; CABRERA *et al.*, 2010). Apesar da alta eficiência, estes processos apresentam elevado custo na geração dos radicais oxidantes, o que limita a implantação em larga escala, pois faz uso abundante desses radicais, que muitas vezes são usados em reações paralelas e que não levam à degradação dos compostos de interesse (BAIRD, 2002).

Processos de membrana também podem ser utilizados. No estudo de Benitez *et al.* (2009) foi possível verificar a remoção de quatro herbicidas pertencentes à classe química das feniluréias (linuron, diuron, clortolurona e isotroturon) dissolvidos em água ultrapura por meio do processo de ultrafiltração (UF). Como resultado, concluíram que este tipo de membrana foi responsável por reter de 35 a 55% dos herbicidas, sendo que as melhores remoções foram para linuron > diuron > clortolurona > isotroturon. Esta seqüência de rejeição indica a tendência dos mesmos se bioacumularem no meio ambiente.

Apesar desses processos também apresentarem uma boa eficiência na remoção de diuron e outros herbicidas, o seu desempenho pode ser afetado por substâncias que favorecem potencialmente o entupimento da membrana por incrustações bem como aquelas que são capazes de danificar este tipo de material (ZAHOOR, 2013). Segundo este autor, esses processos exigem instalações de alto custo com aumento de energia e de produtos químicos de limpeza, tornando-se inviáveis em aplicações industriais, podendo comprometer a produtividade da planta e o tempo de vida das membranas utilizadas.

Neste sentido, a busca por outras metodologias, de baixo custo, ainda que com eficiências inferiores, tornam-se sem dúvida de interesse e potencialmente estratégicas como recurso coadjuvante. Como alternativa, tem-se o processo de adsorção, o qual é considerado uma técnica superior às demais para tratamentos de águas e efluentes (GUPTA *et al.*, 2009), pois apresenta um baixo custo, bem como uma alta eficiência e facilidade e simplicidade de operação (CHEN *et al.*, 2011).

O carvão ativado é considerado um dos adsorventes mais utilizados no processo de adsorção, por ser um material eficiente e ecologicamente viável (YOSHIDA *et al.*, 1993; LÓPEZ-RAMÓN *et al.*, 2007). Além disso, seu uso vem sendo extensivamente

pesquisado pois possui considerável facilidade na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos de águas poluídas, principalmente de agrotóxicos, como o diuron, entre outros (AYRANCI & HODA, 2005; FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2006, 2007 e 2008; LÓPEZ-RAMÓN *et al.*, 2007; SRIVASTAVA *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2010; GUPTA *et al.*, 2011; ZOLGHARNEIN *et al.*, 2011).

Crittenden *et al.* (2005) e Gupta e Suhas (2009) explicam que, dependendo da natureza do precursor (matéria-prima) para a produção de carvão ativado, bem como da ampla variedade de tamanhos de poros e área específica que este material pode apresentar, bem como outros fatores inerentes aos outros componentes da adsorção, juntos irão definir a real quantidade adsorvida de determinado poluente de um meio.

3.6 Adsorção

A adsorção é um processo de separação que consiste na transferência seletiva de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (líquido ou gás) para uma superfície sólida (adsorvente) (McCABE *et al.*, 2001).

Este processo é regido por dois tipos de mecanismos: a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção (CASTELLAN, 1986), os quais diferenciam-se principalmente quanto ao tipo de força envolvida, mediante forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção física, as moléculas do adsorbato se encontram fracamente ligadas à superfície do adsorvente mediante forças físicas de atração conhecidas como forças de Van der Waals, apresentam baixo calor de adsorção e da mesma ordem de grandeza dos calores de vaporização do adsorbato, em torno de poucos quilojoules (FOUST *et al.*, 1982; CASTELLAN, 1986). Enquanto que na adsorção química, ocorre preferencialmente interações específicas entre o adsorbato e a superfície do adsorvente e apresentam calor de adsorção quase na mesma ordem de grandeza dos calores de ligações químicas, em torno de até 400 KJ (CASTELLAN, 1986). As principais diferenças entre os tipos de adsorção são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de Van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção entre 2 e 6 kcal/mol	Calor de adsorção de 10 a 200 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Formação de multicamadas	Formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Lenta
Adsorvente é praticamente não afetado	Adsorvente é altamente modificado na superfície

Fonte: FOUST *et al.*, 1982; RUTHVEN, 1984; CASTELLAN, 1986.

A capacidade de adsorção de um material depende das propriedades intrínsecas dos materiais adsorvidos, do adsorvente e do sistema. Segundo Atkins (2006), os principais parâmetros que devem ser considerados nesta capacidade são a força iônica e concentração inicial do adsorbato, a temperatura, o pH, o tempo de contato e a velocidade de agitação. Além destes parâmetros, a presença de compostos que podem competir pelos mesmos sítios de adsorção do adsorvente (KURODA *et al.*, 2005), bem como o tamanho da partícula do adsorvente (GUPTA *et al.*, 2011) também são importantes.

Segundo Slejko (1985), dentre os fatores que afetam a adsorção, devem ser levados em consideração quanto a escolha do adsorbato, a sua natureza, tamanho, massa, estrutura e polaridade molecular, dosagem e configuração espacial, enquanto que para o adsorvente, o fator mais importante e determinante da capacidade de adsorção consiste na sua área específica, distribuição porosa, tamanho e forma dos seus poros e a estrutura química da superfície.

3.6.1 Cinética da adsorção

A realização da cinética de adsorção indica qual velocidade as moléculas do adsorbato serão adsorvidas por um sólido em questão (adsorvente). Sua definição consiste na descrição da taxa de remoção de um adsorbato em uma fase fluida em relação a vários tempos predeterminados a fim de definir qual o tempo de residência para que o adsorbato entre em equilíbrio (HO & McKAY, 1999) no interior dos poros de um adsorvente. O equilíbrio de um sistema somente é alcançado quando se obtém a igualdade entre as moléculas adsorvidas e dessorvidas na superfície do adsorvente, de modo que a capacidade máxima de adsorção do soluto é então determinada (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Seu processo é definido mediante quatro etapas delimitadas por Weber e Smith (1987) e McCabe *et al.* (2001), apresentadas na Figura 3.

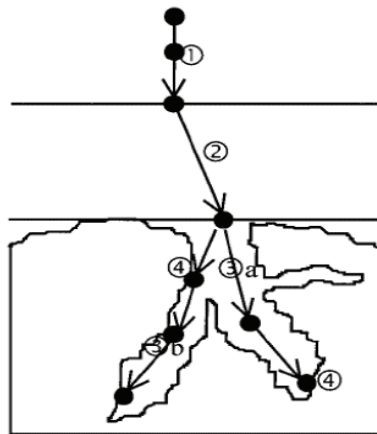


Figura 3: Os quatro passos da adsorção (Adaptação de WEBER & SMITH (1987)).

Segundo a figura 3, primeiramente ocorre o transporte das moléculas do adsorbato (soluto) do seio da fase fluida até a camada limite ou filme líquido estagnado que envolve o adsorvente. Na segunda etapa, ocorre o transporte por difusão do soluto por este filme até atingir a superfície externa do adsorvente, mediante uma força motriz dada pela diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Em seguida, quando essa barreira de concentração é alcançada pelo soluto, este atinge os poros do sólido também por difusão no interior dos poros e ao longo da superfície do adsorvente,

delimitados em macro, meso ou microporos e, finalmente, ocorre a interação do adsorbato nos sítios ativos disponíveis do material adsorvente, podendo ocorrer a adsorção física ou química (McCABE *et al.*, 2001).

Como dito anteriormente, um dos principais fatores que devem ser considerados durante a realização da cinética de adsorção consiste no pH da solução, enfatizado por Atkins (1997), que exerce grande influência na adsorção, afetando principalmente o desempenho da carga superficial do material adsorvente bem como do grau de ionização do poluente (adsorbato) (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2007). Entretanto, seu melhor valor deve ser determinado para cada caso. Uma das formas de definir as propriedades eletroquímicas da superfície do adsorvente ocorre por meio do ponto de carga zero (PCZ), o qual indica o pH em que ocorre o balanço total das cargas da superfície interna e externa de um adsorvente em solução (REGALBUTO & ROBLES, 2004). Outra forma é por meio do ponto isoelétrico (pH_{iep}), menos usual, o qual determina apenas a carga da superfície externa de um adsorvente em solução (MORENO-CASTILLA, 2004).

Além do pH, outros fatores devem ser analisados durante a cinética de adsorção. Segundo Dabrowski (2001), os tamanhos dos poros do adsorvente e do adsorbato apresentam grande influência sobre o processo de adsorção, sendo que os seus volumes consistem em um fator limitante do processo. Dessa forma, se o tamanho do poro do sólido for compatível com o tamanho de poro do soluto, a interação ocorre de forma fácil e eficiente. Gupta *et al.* (2011) ainda comentam que quanto menor o tamanho da partícula do adsorvente maior é a capacidade de adsorção.

Dependendo do valor utilizado da velocidade de agitação de um sistema, o filme de fluido estagnado que se mantém ao redor do adsorvente pode ser reduzido, caso a transferência de massa seja o fator limitante do processo, o qual atua como uma resistência ao processo de adsorção, podendo aumentar a mobilidade do sistema ocasionando em um aumento da sua taxa de adsorção (McKAY, 1982).

Existem diferentes modelos que podem representar a cinética do processo de adsorção, a fim de determinar a etapa limitante no processo de adsorção, sendo que os principais e mais utilizados são os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

3.6.1.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi descrito por Lagergren (1898), o qual propôs uma equação da velocidade de adsorção para sistemas líquido-sólido baseada na capacidade de adsorção do sólido, assumindo que a velocidade de remoção do adsorbato ocorre em função do tempo e é diretamente proporcional à diferença da concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido.

Este modelo pode ser aplicado principalmente aos estágios iniciais do processo de adsorção, embora apresente geralmente dificuldade em se ajustar em toda faixa de tempo de contato estudada (NCIBI *et al.*, 2008). Dessa forma, quando se avalia a adsorção de um sistema líquido-sólido, o modelo de pseudo-primeira ordem descreve o quanto um material adsorvente sólido consegue reter de um adsorbato particular (OZTURK & KAVAC, 2005).

De modo simples e após integração, origina-se na Equação 1 (LAGERGREN, 1898).

$$q_{(t)} = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação (1)}$$

Em que, k_1 representa a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_{eq} indica a quantidade adsorvida de diuron (mg g^{-1}) no equilíbrio, enquanto que $q(t)$ representa a quantidade adsorvida no instante tempo t .

3.6.1.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem parte do princípio de que a velocidade de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (HO & McKAY, 2000). Sua equação é aplicada com sucesso para a adsorção de vários poluentes, tais como íons metálicos, corantes, herbicidas, óleos e substâncias orgânicas a partir de soluções aquosas (HO, 2006). A equação no formato não linear é apresentada na Equação 2 (HO & McKAY, 1999).

$$q(t) = q_{eq} \frac{q_{eq} k_2 t}{q_{eq} k_2 t + 1} \quad \text{Equação (2)}$$

Em que, q_{eq} representa a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

3.6.2 Isotermas de adsorção

A representação gráfica que relaciona o equilíbrio entre a quantidade do adsorbato no adsorvente e a concentração remanescente deste soluto em uma fase fluida a uma temperatura constante é a isoterma de adsorção (RUTHVEN, 1984; DABROWSKI, 2001). Ela permite delinear o mapeamento da distribuição da quantidade adsorvida entre as fases líquida e a sólida, apresentando dados específicos para cada sistema (NG *et al.*, 2002).

Segundo Oxenford & Lynkins Jr. (1991), Ng *et al.* (2002) e Moreno-Castilla (2004), as isotermas de adsorção permitem selecionar qual é o melhor material adsorvente para determinado fim, bem como preveem a quantidade máxima da substância adsorvida acumulada na superfície de um material sólido adsorvente, por meio da eficiência que o processo de adsorção adquire com o tempo analisado (GUPTA & SUHAS, 2009), além de estimar sua vida útil em relação à viabilidade econômica para a sua aplicação comercial e avaliar e interpretar os parâmetros termodinâmicos da adsorção, como os seus calores de adsorção (ALLEN *et al.*, 2004).

Para Crittenden *et al.* (2005), o procedimento experimental da adsorção em formato batelada consiste em duas formas: colocar uma quantidade conhecida de adsorbato em contato a um volume fixo da solução, submetendo-a a diferentes dosagens de massa do adsorvente, com concentração e temperatura constante até atingir o equilíbrio, ou pode-se variar a concentração do adsorbato, mantendo-se a dosagem de adsorvente fixa. Os dados que se obtém desses ensaios correspondem à quantidade de material retido (q_e) em (mg g^{-1}) em função da concentração remanescente do adsorbato em solução no equilíbrio (C_e) dada em ppm (mg L^{-1}), os quais é possível construir a isoterma de adsorção a partir do gráfico q_e versus C_e esquematiza na Figura 4.

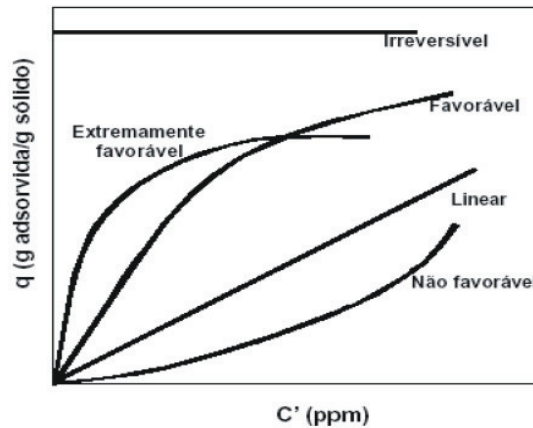


Figura 4: Representações dos tipos de isoterma (McCABE *et al.*, 2001).

Segundo McCabe *et al.* (2001), quando a isoterma é linear, significa que a quantidade adsorvida do adsorbato é proporcional à concentração de equilíbrio em um fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção (saindo da origem). Entretanto, quando são côncavas podem apresentar até uma alta capacidade de remoção, especialmente quando uma elevada quantidade adsorvida é alcançada, tornando-se um processo favorável, mesmo sob baixas concentrações de adsorbato na solução. Enquanto que se as isoterma forem convexas, detém de uma baixa capacidade de remoção, sob as mesmas condições, sendo consideradas como um processo desfavorável (McCABE *et al.*, 2001). E a isoterma será considerada irreversível quando a quantidade adsorvida for independente da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida.

Outra forma que as isoterma podem assumir consiste na classificação por formato conforme a IUPAC e sugerida por Brunauer (1938) (TEIXEIRA *et al.*, 2001). Esta classificação é apresentada na Figura 5.

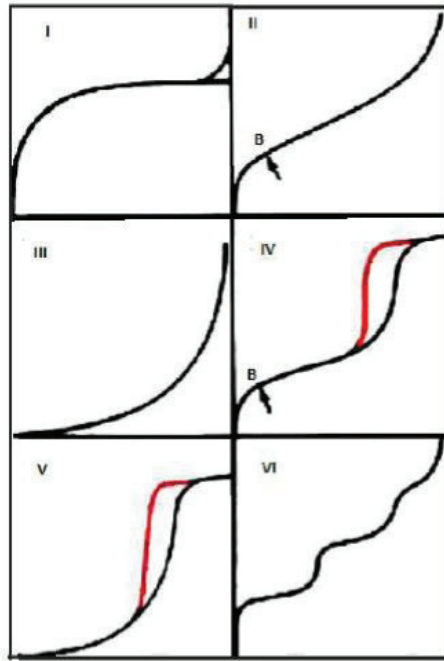


Figura 5: Classificação das isotermas de adsorção (GREGG & SING, 1982).

Segundo Teixeira *et al.* (2001), cada tipo de isoterma apresenta características específicas. A isoterma do tipo I é própria de sólidos microporosos que apresentam superfícies externas relativamente pequenas (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987). As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos que apresentam poros razoavelmente grandes, como os macroporos, respectivamente. As demais isotermas, como as do tipo III e V são típicas de sistemas em que há maior interação entre as moléculas do adsorbato em relação ao material adsorvente. E por fim, a isoterma do tipo VI que foi obtida posteriormente, indica a adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, fenômeno muito raro entre os materiais mais comuns. Além disso, ainda é possível verificar na Figura 3 que nas isotermas dos tipos IV e V apresentam casos diferentes de histerese entre os processos de adsorção e dessorção, respectivamente (TEIXEIRA *et al.*, 2001), os quais estão associados à condensação capilar em estruturas mesoporosas (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1987).

A relação matemática que ocorre entre a quantidade adsorvida de determinado adsorbato e a sua concentração remanescente no equilíbrio implicam em equações provindas de modelos teóricos matemáticos, como os modelos de Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer – Emmet – Teller), considerados os mais clássicos, pois descrevem a capacidade de equilíbrio dos adsorventes em um determinado meio (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

3.6.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida em 1915 por Langmuir (1918) e foi considerada uma das mais usuais na determinação da capacidade de adsorção de carvões ativados (MORENO-CASTILLA, 2004), assumindo um mecanismo de adsorção em superfícies homogêneas.

Neste caso, o modelo teórico considera que o equilíbrio é alcançado por meio de uma forte interação específica entre a superfície do adsorvente e o adsorbato (NG *et al.*, 2002), alcançando como resultado uma monocamada de adsorbato na superfície do adsorvente (CRITTENDEN *et al.*, 2005) a partir da saturação da fase sólida a temperatura constante. Este modelo apresenta bons resultados quando a natureza da interação envolvida é geralmente do tipo química, porém, devido a sua base teórica simples, geralmente não se ajusta à maioria dos processos de adsorção física (McCABE *et al.*, 2001).

Sua equação baseia-se em quatro importantes considerações, segundo Ruthven (1984) e Bansal e Goyal (2005), dadas primeiramente quanto ao fato de que a adsorção ocorre em um número fixo de sítios com localização bem definida na superfície. Segundo, que cada sítio pode-se ligar apenas a uma molécula da espécie adsorvida. Terceiro, assume-se que a energia de adsorção (isto é, a força de ligação criada entre a superfície e a espécie adsorvida) é a mesma em todos os sítios e, quarto, assume-se que não há forças de interação entre as moléculas adsorvidas e os centros ativos de sua vizinhança. Devido à existência de um número fixo de sítios por unidade de massa do adsorvente, a adsorção somente poderá ocorrer até que todos eles estejam ocupados. Isto corresponde à condição de uma monocamada molecular completa de cobertura do adsorbato na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A equação 3 representa esse modelo na sua forma não linear (LANGMUIR, 1918), dada por:

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Equação (3)}$$

Em que, K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir, parâmetro relacionado com a energia livre de adsorção do adsorbato ($L\ mg^{-1}$) ou ($L\ mol^{-1}$) dependente da temperatura (DENG *et al.*, 2012) e $q_{máx}$ é a constante que representa a capacidade máxima adsorvida em monocamada sob o adsorvente ($mg\ g^{-1}$) (RUTHVEN, 1984), os quais são determinados a partir de dados experimentais.

Uma característica essencial da isoterma de Langmuir é avaliada quanto ao parâmetro de equilíbrio adimensional ou fator de separação (R_L) representada na Equação 4, o qual indica o grau de desenvolvimento e da espontaneidade da reação de adsorção, a fim de verificar se a reação de adsorção é favorável ou desfavorável (PINHEIRO *et al.*, 2013).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad \text{Equação (4)}$$

Em que, K_L é a constante de afinidade estimada pela isoterma de Langmuir e C_o é a concentração inicial da solução com o adsorbato ($mg\ L^{-1}$). Assim, se os valores de R_L estiverem entre 0 e 1, a adsorção é favorável, se for igual a zero é irreversível, se for igual a 1 é linear e se estiver acima de 1 é considerada desfavorável.

3.6.2.2 Isoterma de Freundlich

Segundo Freundlich (1906, 1928) a isoterma de Freundlich consiste em uma equação empírica sem embasamento teórico do mecanismo de adsorção, baseada na distribuição de um simples soluto entre as fases sólida e aquosa, no equilíbrio. Além disso, é usada geralmente para descrever de forma eficiente os dados experimentais nos ensaios de adsorção (SNOEYINK, 1990) por meio da associação da adsorção sob superfícies heterogêneas, tais como o carvão ativado, mediante formação de multicamadas (CRITTENDEN *et al.*, 2005) em que admite uma distribuição exponencial dos calores de adsorção.

Uma explicação plausível ao fenômeno teórico deste tipo de isoterma é que ocorre uma heterogeneidade na superfície devido ao decréscimo da energia de adsorção de forma logarítmica à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, assumindo que há existência de múltiplas camadas, o que a diferencia da equação de Langmuir (GOLDANI, 2007).

A equação 5 representa o modelo de Freundlich (1906) que é dado por:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad \text{Equação (5)}$$

Em que, K_F é a constante de Freundlich ou o coeficiente de adsorção em que indica a capacidade de um adsorvente em reter o adsorbato ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e o expoente (n) depende das características da adsorção de modo que reflete a intensidade de adsorção (DI BERNARDO & DANTAS, 2005; DENG *et al.*, 2012). Assim, quanto maior for o valor de K_F e maior o valor de (n), maior será a adsorção do adsorbato pelo adsorvente.

Em geral, a adsorção em multicamadas é considerada favorável à remoção do adsorbato quando este se encontra inicialmente em solução (MCCABE *et al.*, 2001) quando (n) é maior que 1 (AYGÜN *et al.*, 2003) ou quando tende a um valor entre 1 e 10 (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Além disso, quanto maior for o valor de (n) mais heterogênea será a superfície do adsorvente (SPOSITO, 1980).

3.6.3 Estudo termodinâmico de adsorção

O estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção se baseia na determinação das grandezas de calor de adsorção ($\Delta H^\circ_{\text{ads}}$), entropia do sistema ($\Delta S^\circ_{\text{ads}}$) e energia livre de Gibbs ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$), sendo considerada muito importante, pois estas grandezas denotam características do estado final de um sistema. Além disso, é possível prever se o processo é espontâneo ou não, favorável ou não do ponto de vista termodinâmico, se o processo é exotérmico ou endotérmico e sobre a natureza física ou química da adsorção.

A variação de energia de Gibbs (ΔG°) indica o grau de espontaneidade de um processo de adsorção, de modo que quando um sistema fechado alcança um valor negativo significa que a adsorção foi considerada energeticamente favorável (LIU, 2009), sob uma determinada temperatura. Segundo a lei da termodinâmica, ΔG° de adsorção é calculado segundo a Equação 6.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad \text{Equação (6)}$$

Em que, T (K) é a temperatura absoluta, R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e K_a é a constante de equilíbrio termodinâmico. Como o adsorbato estudado

consiste em uma molécula fracamente carregada a neutra, então o coeficiente de atividade (γ_E) torna-se igual a 1,0, permitindo assumir que K_L , a constante de Langmuir ($L \text{ mol}^{-1}$) é numericamente igual a K_a (Liu, 2009). Isso também vale para quando os dados experimentais se ajustam bem à isoterma de Langmuir (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A partir do valor estimado para a constante de equilíbrio de adsorção, e da utilização da equação de Vant'Hoff (Equação 7) é possível estimar os valores do calor de adsorção (ΔH°) e da entropia do sistema (ΔS°) por meio de uma relação linear que envolve os dados experimentais de adsorção a partir de diferentes temperaturas, como será determinado neste estudo.

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Equação (7)}$$

Um gráfico ($\ln K_L$) versus ($1/T$) (K^{-1}) fornece uma relação linear, com coeficiente angular igual a $(-\Delta H^\circ_{\text{ads}}/R)$ e coeficiente linear ($\Delta S^\circ_{\text{ads}}/R$). Quando se obtém um aumento no valor de K_L com o aumento da temperatura, o processo é caracterizado como de natureza endotérmica (WANG & JIAN, 2013).

Após a obtenção dos valores de entalpia e entropia, determina-se a variação de energia de Gibbs pela Equação 8.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + \Delta S^\circ \quad \text{Equação (8)}$$

Para $\Delta H^\circ_{\text{ads}} > 0$, o processo é considerado endotérmico que ocorre com absorção de energia e, quando $\Delta H^\circ < 0$, o processo é exotérmico, pois denotam liberação de energia (LIU, 2009).

Para $\Delta G^\circ < 0$, o processo é termodinamicamente espontâneo e favorável (ZOLGHARNEIN *et al.*, 2011), de modo que o adsorbato apresenta alta afinidade pelo adsorvente (DAI, 1998). Contrariamente, quando a energia sai do sistema ($\Delta G > 0$), o processo é dito não espontâneo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para $\Delta S^\circ > 0$ sugere-se que há um aumento da aleatoriedade na interface líquido-sólido durante a adsorção (LIU, 2009) originada devido algumas mudanças estruturais tanto no adsorvente como no adsorbato (MAHMOODI *et al.*, 2012). E valores baixos de

ΔS° indicam que não houve nenhuma mudança notável na entropia durante adsorção (LIU, 2009).

3.7 Carvão ativado e sua produção

O carvão ativado é um material carbonáceo quimicamente inerte com área superficial e porosidade altamente desenvolvidos, o que lhe confere alto poder adsorvente, tanto na adsorção em fase líquida como gasosa (COUTINHO *et al.*, 2000).

A capacidade de adsorção do carvão ativado depende da forma de ativação e da natureza do precursor, além do tamanho das partículas envolvidas, o tempo de ativação e sua temperatura (KURODA *et al.*, 2005; BRUM *et al.*, 2008; BHATNAGAR *et al.*, 2013). Para Pelekani e Snoeyink (2000) as duas propriedades mais importantes nesta capacidade de adsorção são a superfície química, que consiste na presença de grupos funcionais na superfície do material além da distribuição de tamanho de poros, responsável por determinar o volume de poros que a fração adsorvida de um dado tamanho pode acessar. Dural *et al.* (2011) ainda acrescentam a área específica como fator determinante.

Segundo a IUPAC, a abertura ou diâmetro dos poros do carvão ativado segue uma classificação, como é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Classificação dos poros quanto ao diâmetro (PELEKANI & SNOEYINK, 1999).

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\phi < 20$
Mesoporo	$20 < \phi < 50$
Macroporo	$\phi > 50$

Entre os microporos também há uma classificação, sendo de microporos secundários (entre 0,8 e 2 nm) e microporos primários (menores que 0,8 nm) (PELEKANI & SNOEYINK, 1999).

O carvão ativado é considerado um dos adsorventes mais antigos devido sua ampla aplicação, principalmente nas áreas químicas, farmacêuticas, medicina e ambiental, sendo muito útil na remoção de vários poluentes orgânicos e inorgânicos dissolvidos em meio aquoso ou gasoso (YIN *et al.*, 2007) como íons metálicos, agrotóxicos, corantes, fenóis, substâncias húmicas, entre outros (BHATNAGAR & SILLANPÄÄ, 2010).

A adsorção em carvão ativado possui algumas vantagens como uma alta eficiência na remoção em baixa concentração inicial bem como um baixo custo de energia durante o processo, o que viabiliza sua utilização (BENKHEDDA *et al.*, 2000). No entanto, dependendo de qual precursor for usado para a sua produção, pode apresentar um alto custo (ZOLGHARNEIN *et al.*, 2011), necessitando de uma gestão apropriada. Outras restrições consistem na necessidade de regeneração após sua saturação em larga escala e apresenta perdas de eficiência durante o processo de recuperação, o que acaba tornando sua utilização, muitas vezes onerosa (SRIVASTAVA *et al.*, 2007).

A fim de contribuir com a sustentabilidade, aumentou-se o interesse em utilizar materiais alternativos para a produção de carvão ativado que apresentam um baixo custo de mercado, estejam dispostos na agricultura em grande quantidade e que apresentem pouca ou nenhuma aplicabilidade industrial. Desta forma, a utilização dos diferentes precursores para a produção de carvão ativado apresenta como vantagem adicional proporcionar uma forma de eliminação para os mais diversos tipos de resíduos agrícolas (SUAREZ *et al.*, 2002), contribuindo para a minimização do descarte destes no meio ambiente.

Destes materiais alternativos, destacam-se aqueles que são carbonáceos e rígidos, como os oriundos de resíduos industriais e agrícolas, especialmente resíduos de borracha de pneu (ROMBALDO *et al.*, 2005; GUPTA *et al.*, 2011), sementes, como de uva (BAHRI *et al.*, 2012), caroços, como de azeitona (BAÇAOUNI *et al.*, 2001), coco de babaçu (KURODA *et al.*, 2005; BHATNAGAR & SILLANPÄÄ, 2010; GOMES, 2013), bagaço de cana (JAGUARIBE *et al.*, 2005), grãos de café (BRUM *et al.*, 2008), osso animal (CIONEK, 2013), carvão mineral (SILVEIRA, 2014), entre outros.

Muitas vezes o carvão ativado antes de ser utilizado passa por dois tipos de ativação, a química e a física. A ativação química se dá pela presença de agentes químicos, a partir de oxidação, que pode ser originada por modificação ácida ou básica, eletroquímica, plasma ou ultrassom, ar e/ou tratamento por ozônio (BHATNAGAR *et al.*, 2013) ou por

impregnação de compostos orgânicos ou inorgânicos (GUPTA & SUHAS, 2009), em temperaturas acima de 400°C (DI BERNARDO & DANTAS, 2005), os quais são responsáveis por adicionar grupos funcionais à superfície do material adsorvente.

E a ativação física envolve a carbonização de um material carbonáceo, submetido a temperaturas acima de 200°C (DI BERNARDO & DANTAS, 2005), seguida de ativação do carvão resultante na presença de agentes ativantes como CO₂, vapor d'água ou oxigênio (CLAUDINO, 2003), em altas temperaturas entre 800 e 1000°C (DI BERNARDO & DANTAS, 2005), desenvolvendo uma estrutura porosa, com alta área específica. Dependendo de como é efetuado essas etapas de produção, o carvão ativado apresentará diferentes características de estrutura, textura e propriedades superficiais.

As principais formas encontradas de carvão ativado estão dispostas na forma em pó, granular, fibras ou como tecido de carbono (AYRANCI & HODA, 2005), embora, as duas primeiras formas são as mais usuais e, todas elas apresentam uma vasta aplicação em tratamento de água e efluentes (DABROWSKI *et al.*, 2005; SRIVASTAVA *et al.*, 2009).

Os carvões pulverizados (em pó) são geralmente mesoporosos, usados preferencialmente na purificação de águas de abastecimento e tratamento de águas residuárias, bem como na remoção de compostos que dão gosto e odor à água (NAJM *et al.*, 1991; PETRIE *et al.*, 1993), podendo atingir tamanhos de até 100 µm (ABNT – MB3410). Enquanto que os carvões granulares (microporos) são frequentemente usados em adsorção em fase gasosa no tratamento de água após filtração ou como meio filtrante (colunas de leito fixo) para remoção de compostos que dão cor e sabor à água e subprodutos de desinfecção, compostos orgânicos sintéticos com baixa volatilidade como herbicidas, cor e trihalometanos em baixas concentrações (<10 µg L⁻¹) (NAJM *et al.*, 1991; CRITTENDEN *et al.*, 2005), atingindo um tamanho que varia entre 0,5 a 2,0 mm (ABNT – MB3410).

3.8 Caracterizações relevantes do carvão ativado granular de coco de babaçu e do diuron

Algumas técnicas de caracterização do carvão ativado granular de coco de babaçu tornam-se importantes, como a obtenção da área superficial, porosidade e ponto de carga zero, bem como outras, tais como a espectroscopia com absorção no infravermelho

(FTIR) (CIONEK, 2013) e cargas totais de superfície ácidas e básicas pelo método de Boehm (CIONEK, 2013) a fim de verificar o comportamento da sua superfície.

Assim, a espectroscopia no infravermelho consiste na determinação das frequências de vibrações dos diferentes grupos funcionais que estão presentes na superfície de um material sólido, como o do carvão ativado, sendo utilizado amplamente em diferentes trabalhos de adsorção. Com isso, o espectro de leitura para o adsorvente em questão (carvão ativado granular de coco de babaçu) ocorreu na faixa entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$, sendo apresentado na Figura 6. Para sua realização, secou-se o respectivo carvão em estufa durante 12 h a 100°C , sendo posteriormente triturado e misturado com Brometo de Potássio sólido (KBr) na proporção de 5% do adsorvente coco de babaçu (CIONEK, 2013).

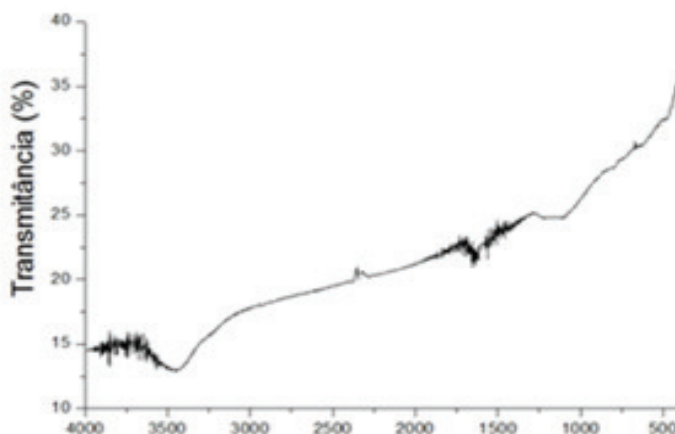


Figura 6: Espectroscopia de absorção no infravermelho do carvão ativado de coco de babaçu (CIONEK, 2013).

Mediante a Figura 6 é possível verificar que o carvão ativado de coco de babaçu apresentou bandas de estiramento proveniente de grupos hidroxilas (-OH) e também de hidroxilas na forma de grupos carboxílicos na faixa compreendida de números de onda de $3500\text{ a }3200\text{ cm}^{-1}$, os quais devem provavelmente à presença de água adsorvida na amostra. No intervalo entre $1750\text{ e }1630\text{ cm}^{-1}$ houve também presença de um pico importante referente ao grupo cetona (C=O) (CIONEK, 2013). E entre $1250\text{ e }1000\text{ cm}^{-1}$, encontrou-se uma pequena presença do grupo funcional éter (C-O-C) originado por fracas vibrações, sendo compatível ao encontrado por Vieira *et al.* (2011).

Outra análise importante que avalia os grupos ácidos e básicos da superfície do carvão em questão consiste no método de Boehm por meio da neutralização das cargas

(BOEHM, 1966), o qual utiliza titulação com solução padrão básica (NaOH) para determinação da carga superficial ácida ou por meio de titulação com solução padrão ácida (HCl) para determinação da carga superficial básica (MORENO-CASTILLA, 1993). Cionek (2013) realizou este método para o carvão ativado granular de coco de babaçu, obtendo para ácidos carboxílicos um valor de $0,030 \text{ meq g}^{-1}$, enquanto que para grupos fenólicos alcançou um valor de $0,090 \text{ meq g}^{-1}$, sem presença de lactonas, além de um total de sítios ácidos de $0,12 \text{ meq g}^{-1}$ e um total de sítios básicos de $0,15 \text{ meq g}^{-1}$, indicando que o respectivo carvão ativado apresentou características levemente básicas, estando de acordo com o pH_{PCZ} encontrado de 7,4.

Enquanto que para o adsorbato diuron, a análise de titulação potenciométrica é responsável por avaliar a distribuição das diferentes formas de um soluto (adsorbato) quanto às suas espécies neutras, catiônicas ou aniônicas em meio aquoso sob influência de diferentes valores de pH corrigido com 0,1 M KCl a 25°C (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2006a, 2006b, 2007; DENG *et al.*, 2012). Esta análise dispõe os resultados na forma de um diagrama de especiação em função do pH, o qual é apresentada na Figura 7.

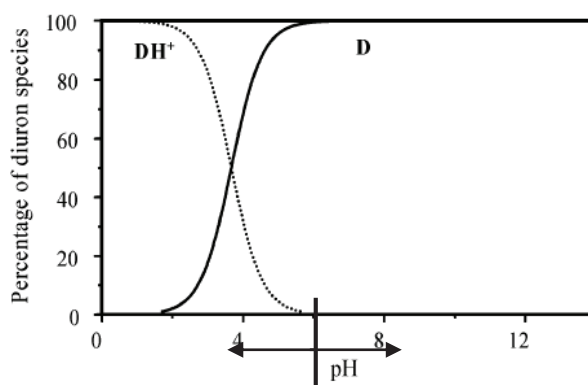


Figura 7: Diagrama de especiação do diuron em diferentes pH (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2007).

Como resultado, pode-se verificar que o contaminante avaliado existe como espécies neutras (D) em valores de pH acima de 6 e como espécies catiônicas (DH^+) abaixo deste valor de pH (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2007; DENG *et al.*, 2012).

Além desta, outras caracterizações do diuron são importantes e devem ser levados em consideração, como o seu tamanho que foi determinado a partir do arquivo da CIF depositado no Cambridge Structural Database (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2007), bem como da sua área molecular e momento dipolar, os quais foram determinados por

meio do método semi-impírico SC AM1 - do programa de Gauss 03 (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2006b, 2007).

Na Figura 8 é apresentada o tamanho molecular do diuron. Além disso, este contaminante possui uma área de $0,75 \text{ (nm}^2 \text{ molécula}^{-1}\text{)}$ e um momento dipolar de $7,55 \text{ (D)}$ (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2006b, 2007), sendo que 1 Debye corresponde a $1 \times 10^{-18} \text{ (eu cm)}$.

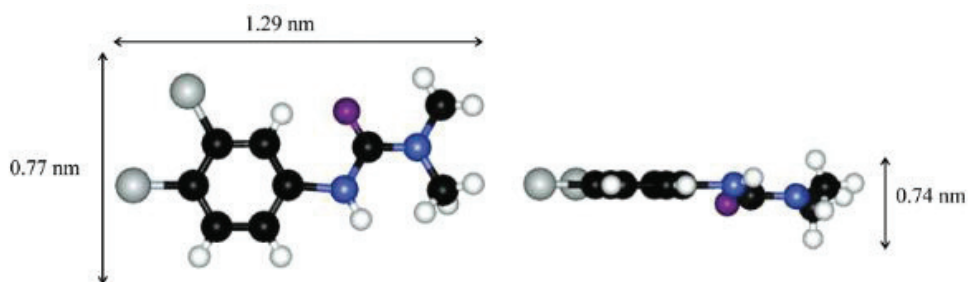


Figura 8: Dimensões da molécula de diuron. Esferas cinza-escuro: Cl, esferas cinza-claro: H, esferas pretas: C, esferas azuis: N e esferas roxas: O (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2006b).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e reagentes

O adsorvente utilizado foi o carvão ativado granular proveniente do coco de babaçu, fornecido pela empresa Tobasa Bioindústria de Babaçu S/A. Este material passou por ativação física em altas temperaturas (500 a 700°C) em vapor d'água para fins de melhoramento do processo adsorativo. E o adsorbato utilizado foi o produto comercial de 500 g L⁻¹ de diuron, da marca (Nortox 500 SC, Brasil) em suspensão concentrada com 50% do composto ativo (m/v).

O padrão analítico de diuron, da marca (Pestanal[®], referência 45463) foi obtido pela empresa Sigma-Aldrich Chemical (USA) com teor de 99,5% de pureza. Os reagentes utilizados foram o álcool metílico (grau HPLC) com teor de 99,7% de pureza, acetonitrila (ACN) (grau HPLC), peróxido de hidrogênio (PA), ácido clorídrico (PA) e hidróxido de sódio (PA). Para o preparo das soluções sintéticas, utilizou-se água ultrapura, obtida do sistema de purificação Millipore[®] Milli-Q.

4.2 Lavagem das vidrarias e materiais

Todas as ponteiros, vials, vidrarias e os frascos de plástico utilizados nos experimentos contaminados com o herbicida diuron foram submetidos ao processo de lavagem com a mistura de solução de Peróxido de Hidrogênio 10%, detergente Extran 10% e água destilada durante um período de 6 a 12 horas. Após este tempo, as vidrarias e os potes plásticos foram lavados com mais detergente e em seguida, enxaguadas abundantemente com água corrente e posteriormente, com água destilada. Enquanto que as ponteiros ficaram 1 hora sob ultrassom nesta solução de limpeza, seguido de 30 minutos em água destilada e por fim, secas em estufa com circulação de ar durante 2 horas.

A fim de impedir que qualquer resíduo de diuron estivesse presente nos vials referentes aos ensaios de adsorção, estes foram submetidos ao processo de lavagem com a fase móvel acetonitrila/água ultrapura Milli-Q na relação (65/35) (v/v) por 1 hora em

ultrassom, seguidos de 30 minutos em água ultrapura, passando por secagem em estufa de circulação de ar durante 4 horas.

4.3 Preparo das soluções de diuron

As soluções utilizadas nos ensaios de adsorção foram preparadas utilizando água ultrapura Milli-Q contaminada com o diuron comercial. A concentração utilizada para os ensaios cinéticos e também para os ensaios isotérmicos de adsorção foi de aproximadamente 25 mg L⁻¹. Considerou-se como adsorbato de todos estes ensaios, o diuron comercial.

4.4 Adsorvente e suas caracterizações

O carvão ativado granular de coco de babaçu (CAGCB) foi o adsorvente utilizado em todos os ensaios realizados. Para isso, o mesmo não passou por nenhuma modificação em sua estrutura química, sendo usado na sua forma *in natura* a partir de um diâmetro médio de 0,400 e 0,500 mm.

As caracterizações realizadas foram quanto ao ponto de carga zero, a fim de determinar o pH em que as cargas da superfície do material adsorvente (carvão ativado) são nulas e também quanto às isotermas de adsorção/dessorção a N₂ na temperatura de 77K, as quais permitiram calcular a área específica, o volume de microporos e o diâmetro médio dos poros.

4.4.1 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero corresponde ao equilíbrio das cargas totais da superfície do material adsorvente o qual consiste em um parâmetro interfacial muito importante no processo de adsorção (KHAN & SARWAR, 2007).

A metodologia para este procedimento experimental seguiu Regalbuto e Robles (2004), consistindo na mistura de 50 mg do carvão de coco de babaçu (CAGCB) em 50 mL de água deionizada sob 11 diferentes condições de pH inicial: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12, obtidos com ajuste de HCl e NaOH 0,1 M e 1 M. Os experimentos foram

realizados em duplicata sob agitação de 200 rpm em incubadora refrigerada com agitação, modelo Tecnal (TE-421), sob temperatura controlada de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. O pH final foi medido após 4 horas de agitação. A diferença entre o pH inicial e final ($\Delta\text{pH} = \text{pH inicial} - \text{pH final}$) foi expressa graficamente em relação ao pH inicial. O valor referente ao PCZ corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante independente do pH inicial. Utilizou-se o software Microsoft Excel, versão 2013 para a geração do gráfico.

4.4.2 Isotermas de adsorção/dessorção a N_2

As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas a partir de adsorção física utilizando o $\text{N}_{2(\text{g})}$ como adsorbato a 77 K pelo método BET, por meio do uso do equipamento QuantaChrome, modelo da Nova 1000 Séries. Esse método é o mais conhecido na determinação da área específica (GREGG & SING, 1982) de materiais sólidos, como o carvão ativado.

Para isso, limitou-se a faixa de P/P_0 entre 0,05 e 0,35, pois é a região onde a equação BET apresenta uma curva linear para a maioria dos sólidos quando se usa o $\text{N}_{2(\text{g})}$ (TEIXEIRA *et al.*, 2001). A amostra adsorvente foi pré-tratada a 105°C sob vácuo durante 2 horas.

A partir da determinação destas isotermas foi possível calcular as propriedades texturais do CAGCB, determinando-se a área específica por meio do cálculo segundo o método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), o diâmetro médio dos microporos, pelo método DA, a área e o volume de microporos, pelo método *t-plot*. Para o cálculo da área, volume e o diâmetro médio de mesoporos foram utilizados o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.5 Metodologia analítica

Todas as concentrações de diuron avaliadas foram quantificadas usando a técnica analítica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), marca Gilson, com bomba (modelo 307), controlado pelo Software Born, com injeção manual, válvula Rheodyne e detector UV/Vis (modelo 151).

A metodologia utilizada foi mediante Deng *et al.* (2012) a partir do uso de uma coluna C18 Microsorb – MV (5 μm , 100 \AA e 4,6x250 mm) mantida em 35°C, volume de injeção de 20 μL em sob condição isocrática e fase móvel de ACN/H₂O ultrapura Milli-Q na relação (65/35) (v/v). O fluxo foi de 0,75 mL min⁻¹ e o comprimento de onda de 247 nm. O tempo total de corrida foi de 12 minutos e o tempo de retenção de 8 minutos.

4.5.1 Curva de calibração

Para a obtenção da curva de calibração do diuron, utilizou-se o padrão analítico de diuron com pureza de 99,5% (item 4.1). A solução padrão de diuron foi preparada na concentração de 1000 mg L⁻¹, pesando 0,01g do contaminante em 10 ml de álcool metílico (grau HPLC) (item 4.1), mantendo-se armazenada sob freezer. A partir desta solução, a curva de calibração foi preparada por diluição com a fase móvel (acetonitrila/água ultrapura Milli-Q (65/35) (v/v) nas seguintes concentrações: 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 2,50; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 mg L⁻¹.

4.6 Ensaios de adsorção

Para os ensaios de adsorção, realizou-se o estudo da cinética de adsorção, seguido pelas isotermas de adsorção, com todas as equações usadas na forma não linear, finalizando com a determinação dos parâmetros termodinâmicos da adsorção.

A cinética é responsável por determinar o tempo necessário para remover determinado poluente em solução, como também da quantidade adsorvida em cada tempo e do momento em que o equilíbrio é alcançado (tempo de residência do poluente (adsorbato) na interface sólido-líquido) permitindo calcular, conseqüentemente, a velocidade de adsorção (HO & McKAY, 1999).

As isotermas de adsorção permitem avaliar a capacidade máxima adsorvida em diferentes temperaturas de um material adsorvente no tempo de equilíbrio definido. Além disso, é possível definir a heterogeneidade do adsorvente utilizado.

Por fim, os parâmetros termodinâmicos da adsorção (entalpia do sistema, entropia do sistema e energia livre de Gibbs), os quais permitem avaliar, respectivamente a relação de calor do sistema, bem como se necessita estar ordenado ou não, bem como a determinação do grau de espontaneidade do mesmo.

Todos os resultados alcançados serviram como base para verificar se o uso do CAGCB era eficiente ou não para a remoção do herbicida diuron em solução sintética contaminada.

A escolha da concentração de diuron a ser trabalhada no presente estudo (em torno de 25 mg L^{-1}) foi determinada a partir de estudos similares ao proposto, baseados na sua moderada solubilidade em água ($36,4 \text{ mg L}^{-1}$). Assim, Bahri *et al.* (2012) estudaram a adsorção de diuron utilizando sementes de uva tratadas física e quimicamente por meio da concentração em 15 mg L^{-1} . Fontecha-Cámara *et al.* (2008) estudaram a cinética de adsorção do diuron em soluções aquosas usando carvão ativado sob duas granulometrias diferentes: granular e em fibras a partir de uma concentração inicial de 25 mg L^{-1} e 40 mg L^{-1} . Gomes (2013) estudou a influência da dureza e pH na capacidade de adsorção do diuron usando carvão ativado granular de coco de babaçu em soluções aquosas a partir de uma concentração de 25 mg L^{-1} . E Ayranci e Hoda (2005) avaliaram em seu estudo, a utilização de carvão ativado na remoção de diuron em água a partir de uma concentração de 30 mg L^{-1} .

Em relação ao preparo do pH da solução sintética contaminada com o herbicida diuron em todos os ensaios de adsorção, o mesmo manteve-se em torno de 6 (pH natural da solução), não sendo ajustado.

Após a realização de cada experimento, todas as amostras foram filtradas em membrana de celulose $0,45 \mu\text{m}$ e armazenadas em vials, devidamente limpos (item 4.3). Na sequência, todas as amostras foram quantificadas em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) no comprimento de onda de 247 nm (metodologia descrita item 4.5).

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA), do Departamento de Engenharia Química (DEQ), da Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, Paraná, Brasil.

4.6.1 Cinética de adsorção

O método de estudo consistiu em manter dois erlenmeyers de capacidade de 1 litro com 0,5 L da solução preparada (item 4.2) a $25,72 \text{ mg L}^{-1}$ em uma dose de CAGCB a (0,01g/25 mL) em relação à solução contaminada, no pH natural da solução (em torno de 6 e com os recipientes devidamente fechados).

Para isso, as amostras foram mantidas em temperatura controlada ($25 \pm 2,0^\circ\text{C}$) sob agitação de 200 rpm em incubadora refrigerada, modelo Tecnal (TE-421). Os ensaios foram avaliados em intervalos de tempo predeterminados de 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330 e 360 minutos. O controle inicial foi determinado pela adição do diuron em água ultrapura no instante zero. Alíquotas de 1 ml de cada amostra foram coletadas para a determinação da concentração remanescente de diuron em CLAE (item 4.5).

A quantidade adsorvida de diuron de cada amostra ($q_{(t)}$) foi calculada mediante à Equação 9, em que as médias das duplicatas foram utilizadas como resultado. E a % de remoção do diuron na adsorção é apresentada na Equação 10.

$$q_{(t)} = \frac{(C_0 - C_{(t)}) * V}{m} \quad \text{Equação (9)}$$

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_0 - C_{(t)}) * 100}{C_0} \quad \text{Equação (10)}$$

Sendo que, $q_{(t)}$ corresponde à quantidade de diuron adsorvido em cada tempo (mg g^{-1}), C_0 é a concentração inicial do adsorbato (diuron) (mg L^{-1}), enquanto que $C_{(t)}$ é a concentração remanescente de diuron num tempo t (mg L^{-1}), V é o volume da solução de diuron em contato com o adsorvente (CAGCB) (L) e m é a massa do adsorvente de estudo (CAGCB) (g).

4.6.1.1 Ajustes dos modelos

Para representar a cinética de adsorção do diuron em CAGCB e ajustar os dados experimentais foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem representada na literatura (Equação 1, item 3.6.1.1) (LAGERGREN, 1898) e de pseudo-segunda ordem representada na literatura (Equação 2, item 3.6.1.2) (HO & McKAY, 1998).

Todos os seus parâmetros (k_1 , k_2 , $q(t)$ e R^2) foram estimados a partir do software Statistica Windows[®] versão 7.0 (programa de regressão não linear), seguindo a metodologia de mínimos quadrados com função erro absoluto. Este programa foi utilizado a fim de minimizar os erros advindos da linearização dos dados.

4.6.2 Isotermas de adsorção

O método de estudo consistiu em colocar variações de massa de CAGCB entre 0,01 e 0,055 gramas (0,005g de intervalo cada) em contato com 25 mL da solução sintética contaminada a 23,77 mg L⁻¹ (item 4.3) em pH natural da solução (em torno de 6) e dispostos em frascos plásticos devidamente vedados de capacidade de 100 mL. As amostras foram mantidas em temperaturas controladas a 25°C, 35°C e 45°C ± 2,0°C sob agitação de 200 rpm em incubadora com banho termostatizado e agitação (Banho Dubnoff – Nova Ética) até que o equilíbrio fosse atingido.

Em testes preliminares, o tempo de equilíbrio estipulado foi de 5 horas (300 minutos). Para garantir que o tempo de equilíbrio fosse devidamente atingido nas isothermas, manteve-se todos os experimentos em um período de 600 minutos, retirando cada frasco em duplicata do banho nos intervalos de massa pré-definida. Ayranci e Hoda (2005) e Gomes (2013) também mantiveram as isothermas de adsorção de diuron no dobro do tempo alcançado e estipulado durante o ensaio da cinética de adsorção.

A determinação do tempo necessário para atingir o equilíbrio entre a solução de diuron e o CAGCB foi feita a partir do cálculo de q_{eq} , conforme a equação 11.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{(t)}) * V}{m} \quad \text{Equação (11)}$$

4.6.2.1 Ajuste dos modelos

Para representar a isoterma de adsorção de diuron e ajustar os dados experimentais a fim de verificar a influência da temperatura foram utilizados dois modelos sendo o de Langmuir, representada na literatura (Equação 3, item 3.6.2.1) (LANGMUIR, 1918) e o de Freundlich representada na literatura (Equação 4, item 3.6.2.2) (FREUNDLICH, 1906).

Todos os seus parâmetros (K_L , $q_{máx}$ e R^2 ; K_F , n e R^2) foram estimados a partir do software Statistica Windows[®] versão 7.0, seguindo a metodologia dos mínimos quadrados com função erro absoluto. Este programa foi utilizado a fim de minimizar os erros advindos da linearização dos dados.

4.6.3 Estudo termodinâmico de adsorção

O equilíbrio termodinâmico para o processo de adsorção do diuron no carvão ativado granular de coco de babaçu foi descrito pela utilização da constante de afinidade de Langmuir (K_L), efetuando o cálculo para as três temperaturas avaliadas (25°C, 35°C e 45°C). Por meio da equação de Van't Hoff, construiu-se um gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$. Assim, os valores das propriedades termodinâmicas ΔH° e ΔS° foram devidamente calculados por meio da Equação 7 e a ΔG° foi determinada pela Equação 8.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterizações do carvão ativado granular de coco de babaçu

5.1.1 Ponto de carga zero (PCZ)

O pH é um parâmetro importante a ser estudado porque pode ter um efeito significativo nas características da adsorção, uma vez que determina as interações entre os agentes desse processo, podendo ser eletrostáticas ou não-eletrostáticas (MORENO-CASTILLA, 2004).

As superfícies dos carvões ativados são influenciadas pelo pH quando se encontram imersas em uma dada solução (DABROWISKI *et al.*, 2005). Desta forma, se o pH da solução estiver acima do valor do pH_{pcz} , a superfície do material adsorvente estará predominantemente carregada negativamente, pois a solução terá excesso de cargas negativas (OH^-), o que irá favorecer a capacidade de troca catiônica. Enquanto que, se o pH da solução estiver abaixo do pH_{pcz} , então a superfície do material irá apresentar-se carregada positivamente, de modo que a solução em contato com ela terá um excesso de prótons, favorecendo a capacidade de troca aniônica (MORENO-CASTILLA, 2004; KHAN & SARWAR, 2007). Mas se o pH da solução for igual ao pH_{pcz} , então o comportamento da espécie será neutro.

Com isso, o resultado obtido para o ponto de carga zero do CAGCB é apresentado na Figura 9.

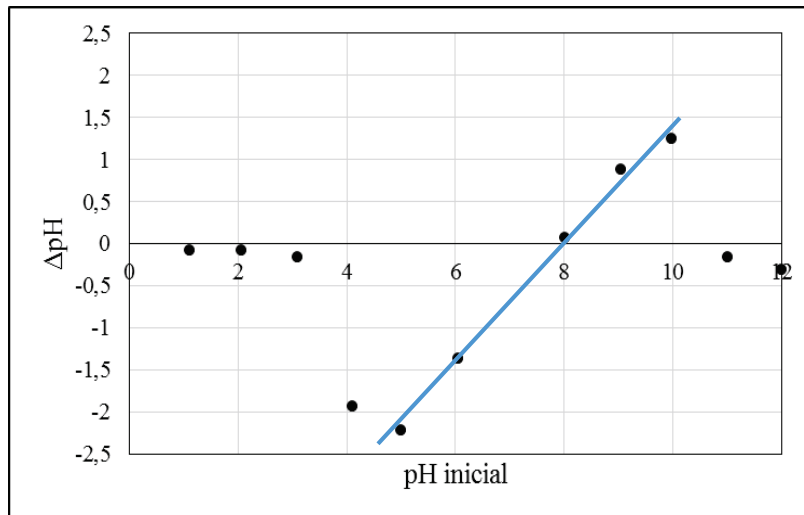


Figura 9: Determinação do ponto de carga zero.

Diante da Figura 9 é possível verificar uma linha azul entre alguns pontos de pH. Esta linha indica o momento em que o pH final se manteve constante independente do pH inicial. A faixa constante, entre 5 e 10, corresponde ao valor do ponto de carga zero (PCZ), onde as cargas da superfície do CAGCB encontram-se nulas.

O cálculo do pH_{PCZ} foi obtido por meio da média aritmética dos pontos que ficaram constantes para o pH final, obtendo um valor correspondente de 7,88. Portanto, a superfície do CAGCB apresentou características ligeiramente alcalinas, o que coincide com o efeito combinado dos grupos funcionais encontrados no método de Boehm e na análise de FTIR para o mesmo adsorvente no estudo de Cionek (2013), apresentado na literatura.

O valor do pH_{PCZ} encontrado no presente estudo manteve-se muito próximo do obtido no trabalho de Cionek (2013), presente na literatura, de 7,4 para o coco de babaçu, 7,6 para o coco de dendê e de 7,5 para o osso animal.

Entretanto, em outro trabalho utilizando carvão ativado granular que não foi relatado a origem do precursor da matéria-prima, alcançou-se um pH_{PCZ} de 8,5 (LÓPEZ-RAMÓN *et al.*, 2007). Isso indica que, dependendo da escolha da matéria-prima para a produção do carvão ativado, bem como da forma com o qual o mesmo é tratado, seja física ou quimicamente, e com ou sem impregnação de uma série de agentes químicos e temperaturas (DI BERNARDO, 2005; GUPTA & SUHAS, 2009) estes podem influenciar no valor obtido de pH_{PCZ} .

5.1.2 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂

Na Tabela 5 estão os parâmetros da caracterização textural (física) da amostra de carvão vegetal ativado (coco de babaçu), submetidos à adsorção em fase gasosa (método BET).

Tabela 5: Parâmetros texturais obtidos pelo método BET para o carvão ativado granular de coco de babaçu.

Amostra	Microporos				Mesoporos		
	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{micro} (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	d _{micro} (Å)	S _{meso} (m ² g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	d _{meso} (Å)
CAGCB Puro	517,4	385	0,276	3,66	20,38	0,029	34,12

Segundo Pelekani e Snoeyink (2000) e Dural *et al.* (2011), as análises mais importantes para identificar a real capacidade de adsorção do carvão ativado consiste na determinação da área específica, bem como na distribuição dos poros deste material adsorvente. Uma área específica alta sugere uma estrutura carbonosa com grande número de microporos que abrangem uma faixa de diâmetro onde moléculas pequenas são, em sua maioria, facilmente adsorvidas (TEIXEIRA *et al.*, 2001; COELHO e VAZZOLER, 2005), o que indica um aumento na capacidade de adsorção do material adsorvente.

Assim, o carvão ativado estudado (CAGCB) apresentou uma área total específica relativamente alta de 517,4 m² g⁻¹, indicando a presença de uma distribuição heterogênea de poros com quase 75% correspondente à região de microporos. Em relação ao tamanho dos poros, houve predomínio para os microporos com 3,66 Å, cuja dimensão de tamanho consiste à faixa dos microporos primários (< 0,8 nm) (PELEKANI & SNOEYINK, 1999). Isso indica então que o carvão ativado de coco de babaçu pode apresentar considerável capacidade de adsorção, no entanto, outras informações sobre as características do adsorbato utilizado (diuron) precisam ser analisadas a fim de saber a real capacidade de adsorção deste material adsorvente.

Além disso, houve uma pequena contribuição de mesoporos (cerca de 3,94%) atribuída a mesoporosidade secundária, apresentando um tamanho médio de 34,12 Å, realizada segundo o método BJH. Em relação ao total da área encontrada do CAGCB, 112,02 m² g⁻¹ correspondem à área de macroporos, os quais apresentam tendência a afetar

a capacidade de moléculas de diuron difundirem nos sítios ativos dos microporos do adsorvente estudado (CAGCB) (MORENO-CASTILLA, 2004).

De acordo com o estudo de Droste (1997), o valor limite recomendado para carvões ativados comercialmente é de $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Com isso, observa-se na Tabela 5 que o carvão estudado (CAGCB) apresentou um valor de área BET um pouco acima, mas razoável para esta matéria-prima. Outros estudos usando carvão ativado vegetal, também alcançaram uma área BET na mesma faixa do carvão estudado, isto é, de $560 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para carvão ativado granular (COELHO & VAZZOLER, 2005), $521,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para carvão ativado de café (BRUM *et al.*, 2008), entre 500 e $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para carvão ativado granular de casca de coco (ZAHOOR, 2013), $575,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para carvão ativado de casca de dendê (SILVEIRA, 2014) e de $551,34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o mesmo adsorvente do presente estudo (GOMES, 2013), sendo que a pequena diferença entre os carvões deve-se possivelmente estar atrelada à mudanças nos lotes de fabricação das matérias-primas.

Em relação aos valores de diâmetro de mesoporos e volume de microporos para o CAGCB, o presente estudo apresentou semelhança quanto aos resultados obtidos para o mesmo adsorvente no trabalho de Cionek (2013), com $30,79 \text{ \AA}$ e um volume de microporos de $0,31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Comparando com outros adsorventes vegetais do mesmo autor, houve também uma similiaridade com os resultados alcançados para a casca de coco, com $29,91 \text{ \AA}$ e $0,294 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, além do coco de dendê, com $31,66 \text{ \AA}$ e um volume de microporos de $0,219 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Portanto, verifica-se que o CAGCB apresentou coerência com a maioria dos carvões ativados vegetais quanto à área BET, bem como quanto ao volume de microporos e distribuição de mesoporos. Além disso, seu valor está dentro do valor limite recomendado para carvões ativados comerciais (DROSTE, 1997).

5.2 Curva de calibração

A curva de calibração com concentrações de diuron entre 0 e 20 mg L^{-1} é apresentada na Figura 10.

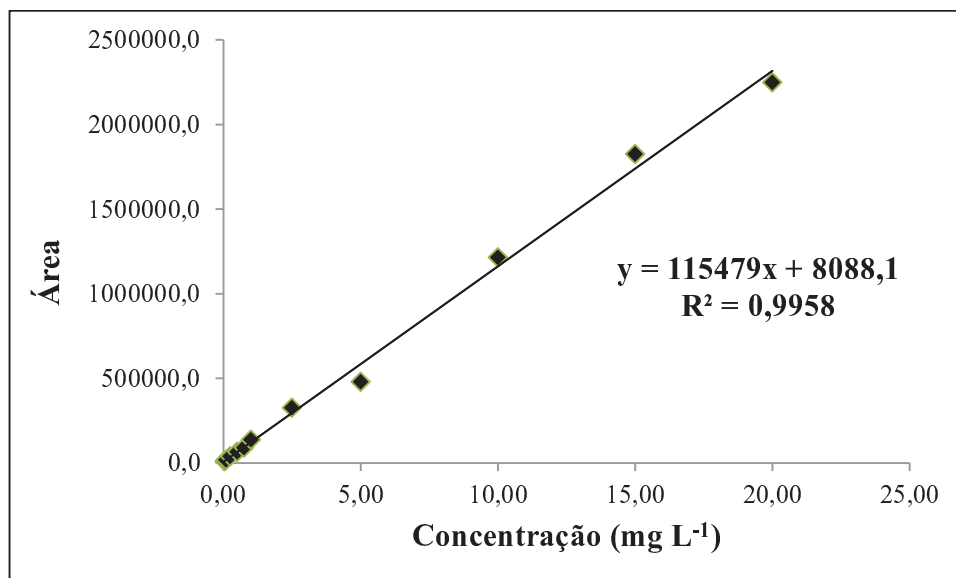


Figura 10: Esquematização da curva de calibração para o diuron.

Conforme a Figura 10 é possível verificar que houve o alcance de um coeficiente de correlação (R^2) superior a 0,99, indicando que o ajuste foi bastante satisfatório para o herbicida estudado. Com isso, as concentrações utilizadas no presente estudo, em torno de 25 mg L^{-1} , apresentam uma garantia de confiança, uma vez que, o equipamento da CLAE sempre ajustava a concentração inicial lida para mais perto do último ponto medido da curva de calibração (20 mg L^{-1}).

5.3 Ensaio de adsorção

O pH da solução sintética contaminada com diuron utilizada nos ensaios cinéticos e isotérmicos de adsorção não sofreu nenhum ajuste por reagentes químicos, mantendo-se em torno de 6, isto é, em um valor abaixo do pH_{PCZ} do adsorvente estudado (CAGCB).

Considerando que o pH da solução se manteve muito próximo da região em que as moléculas de diuron encontram-se como espécies catiônicas ($\text{pH} < 6$) (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2007) e que a superfície do carvão estudado apresentou características parcialmente básicas (pH_{PCZ}), com presença de grupos fenólicos e carboxílicos em sua estrutura química, pode-se então inferir que as interações predominantes entre as moléculas de diuron e as partículas do carvão ativado de babaçu (CAGCB) são eletrostáticas e, portanto, correspondem à forças atrativas, como as interações de hidrogênio e ligações covalentes.

No entanto, outras interações com menor intensidade também podem ocorrer, pois o pH da solução também se aproxima da região em que as moléculas de diuron se mantêm neutras. Com isso, prevalecem interações não-eletrostáticas, como as forças de van der Waals (forças de London) entre as partículas do carvão estudado e as moléculas adsorvidas de diuron. Mas, vale lembrar, que há também interações de hidrogênio entre o adsorbato (diuron) e o solvente e, entre o adsorvente (CAGCB) e o solvente, por meio de forças atrativas de dipolo-dipolo.

Portanto, a condição do pH inicial da solução de diuron torna-se parcialmente apropriada para a realização do processo de adsorção, uma vez que podem ocorrer tanto interações eletrostáticas como não-eletrostáticas entre todas as moléculas envolvidas na adsorção.

No entanto, outros fatores referentes às características do diuron devem ser levados em conta na eficiência de adsorção, como serão apresentados no próximo tópico (item 5.4.1), os quais poderão explicar com mais propriedade o comportamento de adsorção do adsorbato escolhido.

5.3.1 Cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado para determinar o tempo de contato necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção entre o carvão ativado (CAGCB) e a solução sintética de diuron. Os dados experimentais estão apresentados na Figura 11, o qual relaciona a quantidade adsorvida do diuron com o tempo. Para efetuar seus cálculos, utilizaram-se equações não lineares de pseudo-primeira ordem e também de pseudo-segunda ordem, a fim de auxiliar o possível mecanismo de adsorção.

A preferência pela utilização das equações na sua forma original deve-se ao fato de que a linearização pode gerar erros tanto para a análise de regressão como para a estimativa dos parâmetros dos modelos (HOUNG & LEE, 1998).

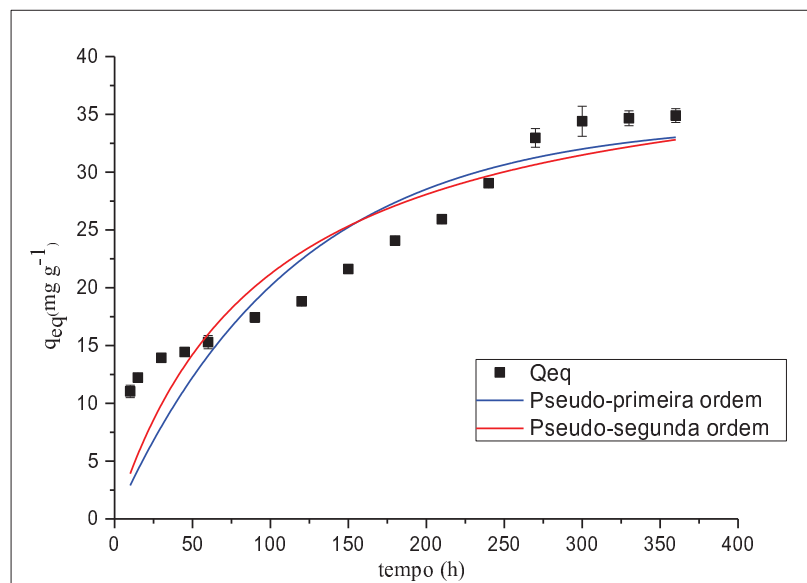


Figura 11: Representação do comportamento cinético de estudo (sob pH em torno de 6, temperatura ambiente, concentração inicial de 25,72 mg L⁻¹ e agitação de 200 rpm).

Para analisar o comportamento da cinética de adsorção do diuron devem-se considerar algumas características químicas deste adsorbato, como o seu tamanho molecular, área molecular e momento dipolar (LÓPEZ-RÁMON *et al.*, 2007), pois influenciam diretamente na capacidade de adsorção (DABROWSKI, 2001). Somado a isto, o tamanho dos poros do adsorbente e sua área específica também são importantes e devem ser levados em consideração durante a eficiência do processo de adsorção (MORENO-CASTILLA, 2004) quando ocorre adsorção de moléculas adsorvidas em soluções diluídas de materiais de carvão ativado.

Em relação às características químicas do diuron, este possui um momento dipolar relativamente alto de 7,55 D, o que caracteriza a molécula como sendo polar, além de apresentar muitas interações fortes entre seus átomos (ligações covalentes ordinárias).

Considerando as características acima com o fato de que o diuron possui uma maior solubilidade em água quando se encontra na forma de suspensão concentrada (utilizada neste estudo), então isso indica que as interações de hidrogênio (forças atrativas) prevalecem entre as moléculas de diuron e o solvente da reação (água ultrapura), porém, por apresentar uma moderada hidrofobicidade (Log Kow=2,85) (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2006, 2007), conduz a uma ligeira dificuldade destas interações ocorrerem.

No entanto, essas interações de hidrogênio que hidratam as moléculas de diuron são responsáveis por afetar a geometria da conformação mais estável destas moléculas que ocorre na forma trans (DOS SANTOS *et al.*, 1998 *apud* FONTECHA-CÂMARA *et al.*, 2006b), em temperatura ambiente, o qual está apresentada na Figura 12.

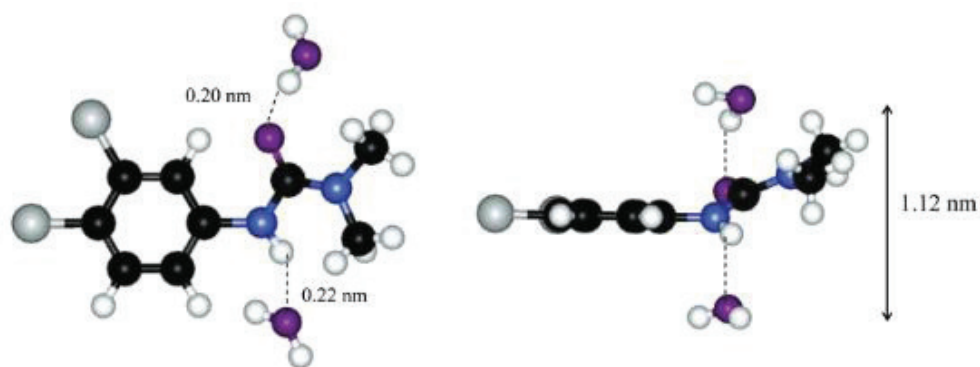


Figura 12: Conformação trans mais estável da molécula de diuron ligada à água. Esferas cinza-escuro: Cl, esferas cinza-claro: H, esferas pretas: C, esferas azuis: N e esferas roxas: O (FONTECHA-CÂMARA *et al.*, 2006b).

Como resultado, a molécula acima sofre uma torção de 31° em relação ao grupo fenila (grupo de átomos ligado ao anel aromático) e o grupo da uréia, provocando uma perda na estrutura planar, como também eleva a altura da molécula, diminuindo o seu momento dipolar (DOS SANTOS *et al.*, 1998 *apud* FONTECHA-CÂMARA *et al.*, 2006b). Além disso, o sistema ainda está sujeito a ter outras interações de hidrogênio e forças atrativas dipolo-dipolo entre as partículas do carvão (CAGCB) e o solvente utilizado.

Na Figura 11 é possível verificar que os dados experimentais apresentaram um comportamento senoidal. Moreno-Castilla (2004) explica que isso pode ocorrer devido à presença de macroporos na superfície externa de um carvão ativado granular que aumenta a resistência de difusão de moléculas do adsorbato nos microporos do carvão em questão. Logo, pode-se concluir que a considerável presença de $112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de macroporos na superfície do carvão estudado (CAGCB) são responsáveis por dificultar o acesso das moléculas de diuron no interior dos sítios ativos de seus microporos, isto é, daqueles que se encontram disponíveis na superfície interna para sofrer o processo de adsorção.

Outras contribuições à essa limitação das moléculas de diuron nos microporos do carvão estudado, devem-se à outras características do diuron, como seu tamanho

molecular de (1,29x0,77x0,74) (nm) e sua área molecular de (0,75 nm² molécula⁻¹) que são bem maiores que o diâmetro médio dos microporos primários do carvão de estudo (0,366 nm) (LÓPEZ-RAMÓN *et al.*, 2007). Este fenômeno explica porque o equilíbrio de adsorção foi alcançado em uma faixa de tempo mais longa, a partir de 300 minutos (Figura 11). Podem ter ocorrido também interações não-eletrostáticas, como as forças de van der Waals (forças de London) entre as partículas do carvão estudado e as moléculas adsorvidas de diuron, que afetam o poder da adsorção.

A partir de todas as considerações feitas, é possível inferir que a adsorção ocorre, porém, não é tão satisfatória com o tempo (comportamento senoidal). Além disso, ela alcançou uma baixa quantidade adsorvida de diuron de apenas 34,401 mg g⁻¹, referente ao equilíbrio alcançado em 300 minutos. A taxa de remoção de diuron foi de 62,33% a partir da diluição com materiais de carvão ativado granular (CAGCB). A fim de justificar esta taxa relativamente favorável alcançada em temperatura ambiente, vale ressaltar que carvões ativados granulares tendem a apresentar uma menor adsorção frente aos carvões ativados pulverizados (MORENO-CASTILLA, 2004).

Na Tabela 6 estão apresentados os parâmetros cinéticos para os respectivos modelos. Um modelo cinético é descrito com êxito quando se alcança um valor relativamente alto do coeficiente de correlação (R²), o qual deve estar próximo a 1,0 para prever uma maior qualidade no processo de adsorção (AGWE & ABIA, 2007). Neste caso haverá uma conformidade entre os dados experimentais e os modelos avaliados.

Tabela 6: Parâmetros e correlações obtidos a partir dos ajustes dos modelos de cinética de adsorção do diuron a partir do carvão ativado granular de coco de babaçu.

Modelo	Parâmetros				
	K*	p	q _{eq calc.} (mg g ⁻¹)	p	R ²
Pseudo-primeira ordem	0,009	0,002	34,476	3,359	0,756
Pseudo-segunda ordem	0,015	1,089x10 ⁻⁴	41,567	4,722	0,807

K* = k₁ pseudo-primeira ordem (h⁻¹), k₂ pseudo-segunda ordem (mg g⁻¹ h⁻¹); p (erro quadrático médio).

Por meio da Tabela 6 e da Figura 11, pode-se observar que a remoção do diuron em solução aquosa sintética após o período de 6 horas de reação não foi significativamente satisfatória, uma vez que os dois modelos cinéticos escolhidos para avaliar o comportamento cinético alcançaram um coeficiente de correlação (R^2) abaixo de 1,0, o que corresponde a uma adsorção relativamente favorável.

Comparando os erros quadráticos médios dos dois modelos avaliados, ambos apresentaram um valor muito baixo, em torno de 1% da quantidade adsorvida de diuron ($q(t)$), bem como quanto à taxa de adsorção (k). Porém, é possível verificar que o modelo de pseudo-segunda ordem alcançou uma maior remoção deste contaminante com um $q(t)$ de 41,586 mg g⁻¹ em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem. Isso significa que o modelo de pseudo-segunda ordem foi mais favorável no ajuste aos dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção do presente estudo, embora o modelo de pseudo-primeira ordem tenha obtido um valor de $q(t)$ mais próximo da quantidade adsorvida experimental (34,401 mg g⁻¹).

Segundo Ho e McKay (1998, 1999) quando o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta um melhor ajuste da cinética de adsorção, pressupõe-se que a etapa limitante que controla o processo de adsorção é governada por um mecanismo de quimissorção, em que envolve o rearranjo de elétrons entre o adsorvente e adsorbato. Porém, vale ressaltar que, para confirmar esta informação, dados dos parâmetros termodinâmicos da adsorção precisam ser calculados e avaliados.

Comparando o tempo de equilíbrio do diuron do presente estudo (a partir de 300 minutos) com outros trabalhos, foi possível verificar que, em sua maioria, apresentaram um resultado menor, em torno de 120 minutos, devido à presença de uma maior área específica do carvão ativado utilizado em cada estudo (entre 1700 e 2500 m² g⁻¹), o qual permitiu reduzir o tempo de contato com o contaminante diuron (AYRANCI & HODA, 2005; FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2006a), bem como alcançar uma maior colisão entre as moléculas de diuron e as partículas de cada carvão. Assim, apesar do carvão do presente estudo ter apresentado uma área específica menor comparado com os demais carvões pesquisados, que é coerente para um material granular, seu maior tempo de equilíbrio era esperado para a adsorção do diuron.

Em relação ao coeficiente de correlação, no estudo de Cionek (2013), o carvão ativado de coco de babaçu alcançou um melhor R^2 também para o modelo de pseudo-

segunda ordem, com valor de 0,973. No entanto, a quantidade adsorvida foi bem menor a partir de uma concentração inicial de corante de 60 mg L^{-1} e uma agitação de 80 rpm, alcançando um valor de $6,7 \text{ mg g}^{-1}$. Esses resultados foram alcançados após 18 horas, num tempo de equilíbrio bem maior ao encontrado para o estudo presente.

5.3.2 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção indica como que as moléculas do adsorbato se distribuem entre a fase líquida e a fase sólida (superfície do adsorbente) quando o processo de adsorção atinge o estado de equilíbrio em temperatura constante. Conforme Crittenden (1987), essa isoterma consiste no melhor método para se avaliar a adsorção em carvão ativado, pois reduz o tempo necessário para se encontrar o equilíbrio, bem como estabelece a possibilidade de degradação da molécula do adsorbato durante o ensaio de adsorção.

Na Figura 13 está apresentado o gráfico para a adsorção de diuron a partir do uso do CAGCB sob diferentes temperaturas com concentrações semelhantes (25°C com $22,87 \text{ mg L}^{-1}$; 35°C com $23,73 \text{ mg L}^{-1}$ e 45°C com $24,71 \text{ mg L}^{-1}$).

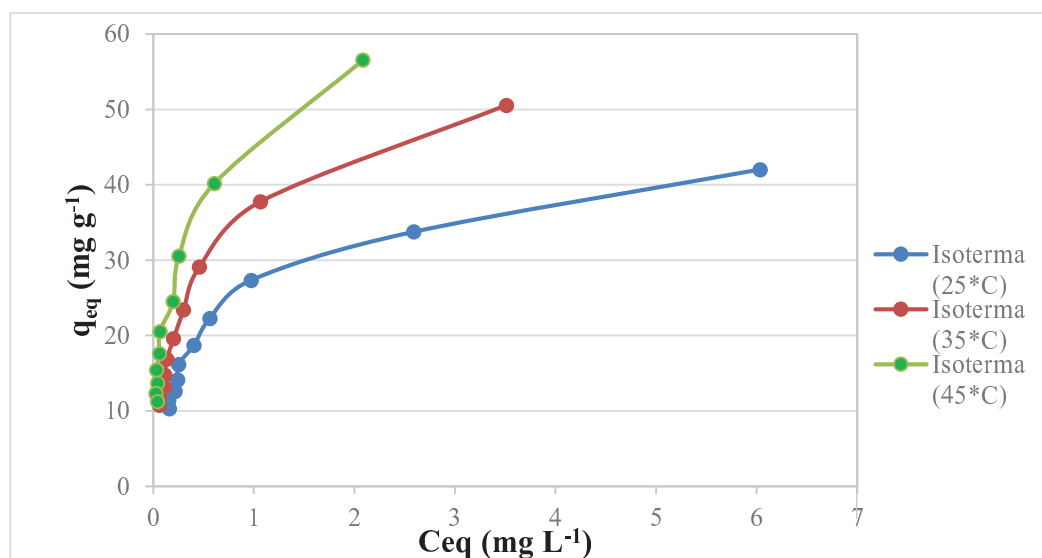
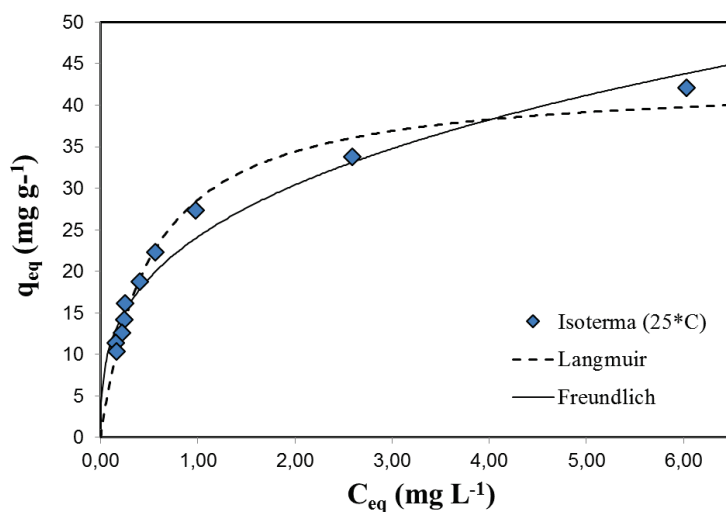


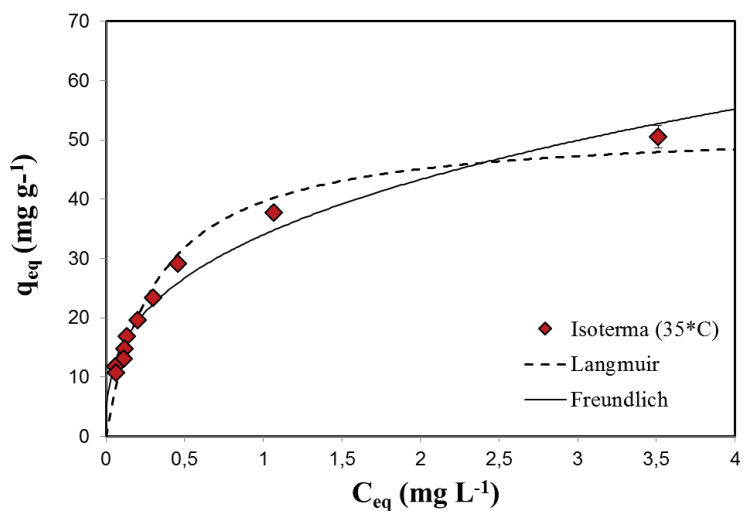
Figura 13: Comportamento das isotermas de adsorção do diuron em diferentes temperaturas.

É possível verificar que as três isotermas obtiveram um comportamento crescente com o aumento da temperatura e que todas elas se aproximaram da fase de atingir a saturação do diuron na superfície do CAGCB.

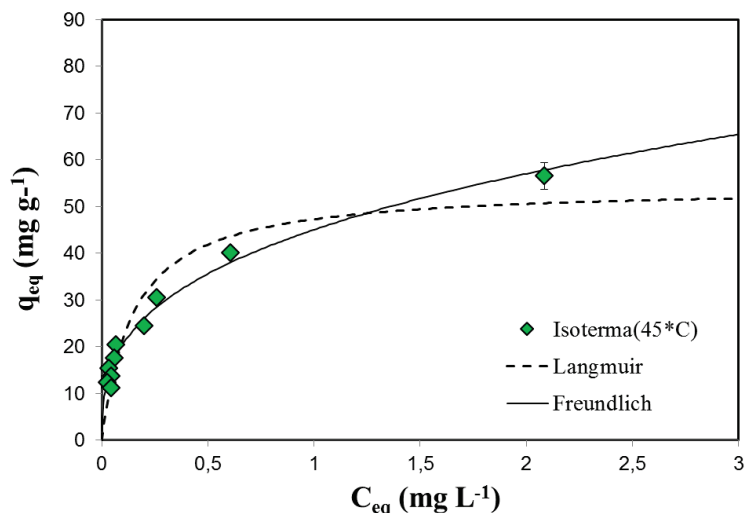
Na Figura 14 são apresentadas as isotermas e também os ajustes em relação aos dois modelos de isotermas estudados (Langmuir e Freundlich) em meio aquoso, pH 6 e após avaliação de 10 horas, a fim de assegurar o equilíbrio durante todo o processo de adsorção.



(a)



(b)



(c)

Figura 14: Ajuste dos dados experimentais quanto aos modelos de Langmuir e Freundlich. Isotermas de adsorção (a) T=25°C; (b) T=35°C; (c) T=45°C.

Os valores dos parâmetros de ambos os modelos avaliados são apresentados na Tabela 7, com os resultados experimentais de equilíbrio alcançados.

Tabela 7: Parâmetros e correlações obtidos a partir dos ajustes dos modelos de isotermas de adsorção do diuron a partir do carvão ativado granular de coco de babaçu.

Modelo	Parâmetros	Temperaturas (°C)		
		25	35	45
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	43,115	52,351	54,286
	K_L	1,977	3,101	6,754
	R^2	0,991	0,986	0,952
Freundlich	K_F ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	24,167	34,006	45,059
	n	3,020	2,861	2,946
	R^2	0,981	0,987	0,989

Mediante análises da Figura 14 e dos parâmetros apresentados na Tabela 7 é possível verificar que na temperatura de 25°C, o modelo de Langmuir se ajustou um pouco melhor aos dados experimentais, pois apresentou um coeficiente de correlação quase igual a 1,0, indicando que sua isoterma foi mais favorável na remoção do diuron.

Este comportamento sugere que a natureza do adsorvente é homogênea e que a adsorção das moléculas de diuron ocorreu na forma de monocamada sob a superfície do CAGCB, com um número fixo de sítios ativos definidos e localizados sob mesma energia e com forças de interação desprezíveis entre as moléculas adsorvidas (LANGMUIR, 1918).

Outros resultados que corroboram com a informação dada acima, consiste no fato de que, em relação às isotermas de Langmuir (Tabela 7), os coeficientes de correlação (R^2) diminuíram com o aumento da temperatura. Isso significa que em temperaturas mais elevadas (35°C e 45°C), sugere-se que as interações entre as moléculas adsorvidas de diuron e as partículas do carvão tornam-se mais fracas, o que pode favorecer a adsorção por meio da formação de multicamadas sob o carvão estudado (CAGCB). Portanto, somente em baixas temperaturas (25°C), foi possível alcançar um melhor ajuste do modelo de Langmuir, favorecendo a adsorção de diuron em monocamadas sob a superfície do CAGCB.

Este dado ainda é confirmado perante à realização do cálculo do parâmetro R_L (fator de separação), que revela que a isoterma de Langmuir em 25 °C foi a única considerada favorável, pois alcançou um valor de cerca de 0,022, dentro da faixa recomendada ($0 < R_L < 1$). Ayranci e Hoda (2005) também encontrou um valor próximo de R_L de 0,055 para o diuron, o que se aproxima do encontrado para o presente estudo.

Já na temperatura de 35°C, tanto o modelo de Langmuir como de Freundlich apresentaram um ajuste satisfatório, com coeficientes de correlação na mesma ordem (0,98). Neste caso, fica difícil saber qual isoterma de adsorção representou melhor os dados experimentais alcançados. Entretanto, como explicado anteriormente de que, possivelmente a isoterma de Langmuir nesta temperatura tenha apresentou aparentemente interações mais fracas, isso significa que em 35°C, possivelmente a adsorção de diuron ocorreu com formação de multicamadas sob a superfície do adsorvente (CAGCB), indicando que o modelo de Freundlich possa ter ajustado melhor os dados experimentais nesta temperatura.

E na temperatura de 45°C, o modelo de Freundlich foi o que melhor ajustou os dados experimentais, descrevendo uma isoterma de adsorção com alto coeficiente de correlação (0,989). Isso sugere uma diminuição da energia de adsorção à medida que ocorreu o recobrimento da superfície pelas moléculas de diuron, caracterizando a presença de superfícies heterogêneas nesta temperatura. Esse mesmo comportamento foi

também observado por Rodrigues *et al.* (2009), o qual avaliou o efeito da temperatura na remoção do mesmo contaminante em solução aquosa a partir de um carvão ativado granular, cuja matéria-prima não foi relatada.

Comparando somente as temperaturas do modelo de Langmuir na Tabela 7, pode-se verificar que o aumento deste parâmetro, aumentou a capacidade máxima de diuron adsorvida no CAGCB, indo de 43,115 mg g⁻¹ a 54,286 mg g⁻¹. Esse mesmo comportamento também foi encontrado para os dados referentes ao modelo de Freundlich, de 24,167 mg g⁻¹ a 34,005 mg g⁻¹. Demais pesquisadores também evidenciaram este mesmo comportamento em seus estudos (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2006b; RODRIGUES *et al.*, 2009).

A partir de todas as considerações já realizadas, pode-se inferir que em baixas temperaturas, a interação foi mais forte entre a superfície do carvão de ativado de coco de babaçu e as moléculas de diuron, apresentando características de monocamada. E, à medida que a temperatura foi aumentando, essas características sofreram uma mudança, de modo que assumiram características de multicamada, proporcionando interações mais fracas entre a superfície do CAGCB e as moléculas adsorvidas de diuron.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), o parâmetro (K_F) da isoterma de Freundlich indica qual é a capacidade do adsorvente em reter o adsorbato (mg g⁻¹). Assim, quanto maior for este parâmetro, maior será sua capacidade de adsorção. Com isso, pode-se verificar na Tabela 7 que a temperatura de 45°C obteve capacidade máxima de adsorção frente às demais temperaturas com um valor correspondente a 45,059 mg g⁻¹.

No estudo de Cionek (2013), as isotermas de adsorção para o carvão ativado de coco de babaçu também se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich em todas as temperaturas (20°C, 30°C e 40°C), apresentando R² maiores que 0,95. Entretanto, apresentou valores bem menores de quantidade adsorvida que o presente estudo, sendo de 5,0 mg g⁻¹ (20°C), 3,1 mg g⁻¹ (30°) e de 12,0 mg g⁻¹ (40°C).

Sposito (1980) observou que existe uma relação qualitativa entre o parâmetro (K_F) e a distribuição dos sítios energéticos do adsorvente, de modo que se (n) for igual a 1, então todos os sítios energéticos se equivalem e os dados, conseqüentemente, podem ser ajustados ao modelo de Langmuir. Entretanto, se (n) for diferente de 1, então a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a densidade de adsorção, de modo que quanto maior for o valor de (n), maior será a heterogeneidade dos sítios de adsorção.

A partir disto, com base no que já foi discutido anteriormente quanto ao possível tipo de modelo mais apropriado para cada temperatura, bem como na análise da Tabela 8 que, como a adsorção em 45°C foi melhor ajustada pelo modelo de Freundlich, então considera-se que o valor experimental do (n) obtido para a temperatura de 25°C esteja associado a um pequeno erro experimental, pois nessa temperatura, a adsorção foi melhor ajustada pelo modelo de Langmuir, logo, não deveria ter apresentado o maior valor para este parâmetro.

Foi possível verificar também que em todas as temperaturas avaliadas nas isotermas de Freundlich, a adsorção foi considerada favorável, pois o parâmetro (n) ficou entre 0 e 10. Entretanto, a maior heterogeneidade do material adsorvente se aplicou à temperatura de 45°C, atingindo sítios mais energéticos frente às demais temperaturas, pois obteve um (n) um pouco maior (2,946), bem como uma maior capacidade de adsorção (K_F) correspondente a 45,059 mg g⁻¹.

E baseado na classificação de Giles *et al.* (1974), os dois modelos de adsorção avaliados para o diuron em todas as temperaturas deste estudo foram melhor representadas pela mesma classe de isotermas do tipo L (Langmuir), com predominância para o tipo L2 para as isotermas de Langmuir e do tipo L1 para as isotermas de Freundlich. Essas isotermas do tipo L caracterizam-se por apresentar uma inclinação que não aumenta com a concentração do soluto em solução devido a uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção. Desta forma, este comportamento gera uma alta afinidade relativa do CAGCB pelo diuron quando o mesmo atinge a saturação, sugerindo que não há competição entre os sítios ativos na adsorção em solução.

5.3.3 Estudo termodinâmico de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos referentes ao processo de adsorção do diuron a partir de uma solução diluída com o carvão ativado CAGCB foram calculados mediante o uso da equação de Van't Hoff e da constante de afinidade de Langmuir, sob variação de temperatura (25°C, 35°C e 45°C). A partir desta equação, os valores dos parâmetros termodinâmicos de ΔH° , ΔS° do sistema e a ΔG° foram obtidos, os quais são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros termodinâmicos da adsorção do diuron em relação às três temperaturas avaliadas.

ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)			R ²
		298	308	318	
166,98	48,23	-49,71	-51,38	-53,05	0,971

Segundo Fontecha-Cámara *et al.* (2006b), a adsorção de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas de materiais de carvão ativado é dependente da temperatura. Isso conduz a um processo de adsorção espontâneo e por isso, pode-se esperar que a mesma seja conduzida por uma diminuição na absorção de energia quando a temperatura aumenta, evidenciando um processo exotérmico.

No entanto, como pode-se verificar na Tabela 8, o valor positivo (48,23 J mol⁻¹) para a entalpia do sistema (ΔH°) sugere que a adsorção é possivelmente endotérmica (SOLOMONS & FRYHLE, 2005), pois houve absorção de energia à medida que as moléculas de diuron e as partículas de carvão reagiram quimicamente entre si para formar um aglomerado de carvão adsorvido com o contaminante. Este comportamento foi também observado no estudo de Fontecha-Cámara *et al.* (2006b) para o mesmo adsorbato, porém com carvões ativados diferentes. Entretanto, vale lembrar que no caso do presente estudo, não ocorrem somente interações entre o diuron e o carvão no sistema considerado, mas também são influenciadas pelas interações de cada componente com o solvente (água ultrapura), os quais também influenciam no resultado obtido da adsorção de espécies hidratadas sob diferentes temperaturas (CORKILL *et al.*, 1996 *apud* FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2006b).

Com isso, parte-se do pressuposto de que as interações entre todas as moléculas envolvidas na adsorção são moderadamente mais fracas (SOLOMONS & FRYHLE, 2005), o que reforça o que foi dito anteriormente na cinética de adsorção (item 5.3.1) de que as interações predominantes entre as moléculas são as de hidrogênio (mais fracas que as ligações covalentes ordinárias).

Como foi relatado anteriormente no tópico das isotermas de adsorção (item 5.3.2) que um aumento na temperatura contribuiu para o aumento da capacidade de adsorção, este fenômeno pode ser explicado da seguinte forma. O aumento na temperatura do

sistema aquoso corresponde a uma diminuição da resistência à transferência de massa, o que conduz a um enfraquecimento das interações de hidrogênio entre todas as moléculas envolvidas no processo de adsorção, já indicadas anteriormente (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2006a, 2006b), ou seja, é necessário que o poder de força de todas as interações de hidrogênio formadas sofra uma diminuição com o aumento da temperatura. Outros pesquisadores também observaram este mesmo comportamento, porém, em relação à adsorção de outros compostos orgânicos em solução diluída de carvões ativados (TERZIK *et al.*, 2000, 2003, 2004).

Com isso, o aumento da temperatura favorece a difusão e também a desidratação das moléculas de diuron em carvões ativados que apresentam alta quantidade de microporos em sua estrutura, como é o caso do presente estudo, tornando essas moléculas mais planas e com um maior momento dipolar (FONTECHA-CÁMARA *et al.*, 2006b). Como resultado, este comportamento conduz a interações mais fortes das moléculas de diuron com os microporos do CAGCB e também com a solução aquosa, permitindo com que a adsorção seja facilitada. Este comportamento reforça o que foi discutido na cinética de adsorção quanto ao comportamento senoidal observado (item 5.3.1).

Como o adsorvente utilizado no presente estudo (carvão ativado granular) apresenta um tamanho de microporos bem reduzido ($< 0,366$ nm), então espera-se que o efeito do aumento da planaridade das moléculas diuron decorrente do aumento da temperatura seja mais relevante para a adsorção do que a redução na resistência à transferência de massa. Entretanto, deve-se considerar que em temperaturas mais baixas (25°C), os efeitos referentes à planaridade e momento dipolar das moléculas de diuron são observadas de forma contrária, como foi anteriormente enfatizado na cinética de adsorção (item 5.3.1).

Portanto, na menor temperatura avaliada neste estudo, toda a superfície do carvão utilizado (CAGCB) foi recoberta por uma monocamada de diuron, enquanto que nas demais temperaturas, houve o recobrimento da superfície do material adsorvente com multicamadas de diuron. Este comportamento também corrobora com o que foi observado nos resultados das isotermas de adsorção (item 5.3.2).

Além disso, como o valor encontrado para o calor de adsorção (ΔH°) é superior a 40 J mol^{-1} , sugere-se que o processo de adsorção seja governado por uma quimissorção (FOUST *et al.*, 1982; ATKINS, 1997), indicando que as moléculas de diuron se ligam às partículas do CAGCB por meio de forças atrativas, no qual envolve a transferência de

elétrons entre eles. Este resultado enfatiza com o que foi exposto na cinética de adsorção (item 5.3.1) de que a adsorção possa ser mesmo governada pelo modelo de pseudo-segunda ordem, de acordo com Ho & McKay (1999).

Ruthven (1984) complementa dizendo que quando uma adsorção de natureza química se sobressai em relação à adsorção física, significa que a reação é irreversível, específica e ocorre lentamente. Estes comportamentos corroboram com o que se observou neste estudo, de modo que foram necessários efetuar a adsorção a partir de um tempo longo, estipulados em 5 horas por meio da utilização de um carvão ativado sem modificações.

Por meio da Tabela 8 também é possível verificar que foram alcançados valores negativos para a energia de Gibbs (ΔG°) para todas as temperaturas avaliadas, o que indica que o processo é proveniente de um sistema energeticamente favorável e espontâneo. Com isso, a formação do aglomerado de carvão adsorvido com o diuron é favorecido quando o equilíbrio é atingido (SOLOMONS & FRYHLE, 2005). Logo, este contaminante apresenta considerável afinidade pelo adsorvente estudado (CAGCB).

E por fim, obteve-se um elevado valor positivo para a variação de entropia (ΔS°) de $166,98 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, indicando que possivelmente para ocorrer a adsorção entre as moléculas de diuron e as partículas do carvão estudado foi necessário que o sistema estivesse mais desordenado na interface líquido-sólido, de modo que esta variação positiva contribuiu de forma negativa para a energia de Gibbs, tornando o sistema energeticamente favorável para as três temperaturas avaliadas (SOLOMONS & FRYHLRE, 2005).

6 CONCLUSÃO

O acúmulo do uso de agrotóxicos na agricultura vem contribuindo para o aumento da contaminação ambiental, principalmente das fontes d'águas e dos solos. Entre eles, destaca-se o diuron que consiste em um herbicida seletivo que é amplamente utilizado na produção de cana-de-açúcar. O diuron é considerado muito perigoso ao meio ambiente, pois apresenta risco potencial para animais aquáticos e terrestres, bem como uma moderada a alta capacidade de se bioacumular neste meio, favorecendo a contaminação de águas e solos.

Portanto, o tratamento de águas contaminadas com esse contaminante torna-se uma tarefa importante. A fim de garantir essa remoção, o uso do processo de adsorção com carvões ativados a partir de materiais carbonáceos rígidos, como o coco de babaçu necessita de alguns pontos que merecem destaque, os quais devem ser necessariamente avaliados.

Primeiramente está a determinação da área BET para o carvão estudado, que apresentou um valor de $517,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com uma estrutura predominantemente microporosa de $385 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Entretanto, houve também uma pequena contribuição de mesoporos ($20,38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e uma considerável presença de macroporos ($112,02 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Em relação à cinética de adsorção, observou-se um comportamento senoidal dos dados experimentais, os quais devem-se principalmente à presença considerável de macroporos no carvão ativado granular de coco de babaçu (CAGCB) que dificulta o acesso das moléculas de diuron na entrada dos microporos, uma vez que estas moléculas apresentam dimensões de tamanho superiores aos poros. Como resultado, tem-se um tempo de equilíbrio mais demorado ao longo da adsorção.

Ainda foi possível verificar sobre a cinética, que o presente estudo apresentou uma quantidade adsorvida baixa de $34,401 \text{ mg g}^{-1}$ a partir de 300 minutos, correspondente ao tempo de equilíbrio alcançado. Neste equilíbrio, obteve-se 62,33% de taxa de remoção de diuron, indicando que a adsorção foi relativamente eficiente. Quanto aos modelos utilizados, o de pseudo-segunda ordem apresentou um ajuste um pouco mais favorável que o modelo de pseudo-primeira ordem, apresentando um coeficiente de correlação de 0,807. Além disso, esse modelo é um indicativo de que o processo de adsorção seja governado por um mecanismo de quimissorção.

No estudo de equilíbrio, verificou-se que, em ambos os modelos utilizados (Langmuir e Freundlich), as melhores quantidades removidas de diuron ocorreram para uma sequência decrescente de temperatura: $45^{\circ}\text{C} > 35^{\circ}\text{C} > 25^{\circ}\text{C}$. No entanto, a maior temperatura apresentou melhor remoção de diuron, sendo de $54,286 \text{ mg g}^{-1}$ (modelo de Langmuir) e de $45,059 \text{ mg g}^{-1}$ (modelo de Freundlich).

Ainda foi possível verificar, em relação às isotermas de adsorção que, em baixas temperaturas, a interação foi mais forte entre a superfície do carvão de ativado de coco de babaçu e as moléculas de diuron, apresentando características de monocamada, ou seja, o ajuste do modelo de Langmuir foi mais favorável nesta temperatura. E, à medida que a temperatura foi aumentando, a adsorção passou a assumir características de multicamadas, proporcionando interações mais fracas entre a superfície do CAGCB e as moléculas de diuron, ou seja, o ajuste dos dados em 35°C e 45°C foi mais favorável ao modelo de Freundlich.

Quanto à determinação dos parâmetros termodinâmicos, observou-se um aumento da capacidade adsorvida com a temperatura, o qual está relacionado com o enfraquecimento das interações de hidrogênio que precedem em todas as moléculas envolvidas na adsorção. Isso significa que o aumento da temperatura permite às moléculas de diuron um acesso mais facilitado aos microporos do carvão estudado (CAGCB), favorecendo a adsorção em relação à menor temperatura avaliada (25°C).

Diante dos resultados negativos alcançados para a energia livre de Gibbs (ΔG°), o processo de adsorção foi considerado espontâneo e favorável. Além disso, o alcance de um alto valor e positivo de da entalpia do sistema (ΔH°) ($48,23 \text{ J mol}^{-1}$) indica que o sistema absorveu energia, logo, o processo pode ser considerado de natureza endotérmica. Além disso, como o resultado é maior que 40 J , pode-se inferir que a adsorção seja governada por uma quimissorção. Este fato coincide com o que foi avaliado durante o comportamento das isotermas de adsorção para as três temperaturas consideradas (25°C , 35°C e 45°C).

Para garantir que o processo de adsorção fosse considerado energeticamente favorável ($\Delta G^{\circ} < 0$), foi necessário um aumento na desordem do sistema (ΔS°) na interface sólido-líquido para as três temperaturas avaliadas.

Com base em todas as discussões realizadas, foi possível concluir que o estudo foi relevante para o meio acadêmico, bem como para o meio ambiente, indicando que o

adsorvente estudado (CAGCB) foi relativamente eficiente à remoção do contaminante diuron a partir de uma solução sintética, pois alcançou uma taxa de remoção em torno de 60% no carvão estudado.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAPAR. MAPA. Disponível em: <<http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/diuronnor tox500sc.pdf>> Acesso: mar. 2015.

AGEITEC. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. **Impactos ecológicos da cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>>. Acesso: jul. 2015.

AGWE, J. C.; ABIA, A. A. **Adsorption kinetics and intraparticulate diffusivities for bioremediation of Co (II), Fe (II) and Cu (II) ions from waste water using modified and unmodified maize cob**. *International Journal of Physical Sciences*, v. 2, n. 5, p. 119-127, 2007.

ALBANIS, T. A.; HELA, D. G.; SAKELLARIDES, T. M.; KONSTANTINOY, I. K. **Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disk and gas chromatography**. *Journal of Chromatography, Part. A*, v. 823, n. 1-2, p. 59-71, 1998.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. **Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, n. 2, p. 322-333, 2004.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Seminário sobre o mercado de agrotóxicos**. 2012. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/anvisa+portal/anvisa/sala+de+imprensa/menu+noticias+anos/2012+noticias/seminario+volta+a+discutir+mercado+de+agrototoxicos+em+2012>>. Acesso: jan. 2014.

APVMA. Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. Australian Government. **Diuron – Environment Assessment**. 1996. Disponível em: <<http://apvma.gov.au/sites/default/files/publication/15386-diuron-environment.pdf>>. Acesso: dez. 2015.

ARMAS, E. D. de; MONTEIRO, R. T. R.; AMÂNCIO, A. V.; CORREA, R. M. L.; GUERCIO, A. A. **Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica**. *Química Nova*, v. 28, n. 6, p. 975-982, 2005.

ARMAS, E. D. de; MONTEIRO, R.T.R.; ANTUNES, A. S.; SANTOS, M. A. P. F. dos; CAMARGO, P.B. de; ABAKERLI, R.B. **Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes.** *Química Nova*, v. 30, n. 30, p. 1119-1127, 2007.

ATKINS, P.W. **Físico-Química.** 6ª ed., Rio de Janeiro: LTC, v. 3, 1997.

ATKINS, Z. L. **Princípios de Química: Questionando a vida e o meio ambiente.** 3ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2006.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. **Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 66, n. 2-3, p. 189-195, 2003.

AYRANCI, E.; HODA, N. **Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth.** *Chemosphere*, v. 60, p. 1600-1607, 2005.

BACIGALUPO, M. A.; MERONI, G. **Quantitative determination of diuron in ground and surface water by time-resolved fluoroimmunoassay: seasonal variations of diuron, carbofuran and paraquat in an agricultural area.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, n. 10, p. 3823-3828, 2007.

BAÇAOUI, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; PHAN TAN LUU, R.; MALDONADO-HODAR, F. J.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C. **Optimization of conditions for the preparation of activated carbons olive-waste cakes.** *Carbon*, v. 39, n. 3, p. 425-432, 2001.

BAHRI, M. AL.; CALVO, L.; GILARRANZ, M. A.; RODRIGUES, J. J. **Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water.** *Chemical Engineering Journal*, v. 203, p. 348-356, 2012.

BAIRD, C.; **Química Ambiental**, 2ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption.** *Taylor e Francis Group*, Boca Raton-Flórida/USA, 2005.

BARBOSA, L.M. **Agroenergia, biodiversidade, segurança alimentar e direitos humanos.** *Conjuntura Internacional*, v. 4, n. 33, p. 1-6, 2007.

BARCELÓ, D.; HENNION, M. C. **Trace degradation products in water.** *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, Part. B*, v. 19, 1997.

BENITZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J.; GARCIA, C. **Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes.** *Water Research*, v. 43, n. 2, p. 267-276, 2009.

BENKHEDDA, J.; JAUBERT, J. N.; BARTH, D.; PERRIN, L.; BAILY, M. **Adsorption isotherms of m-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models.** *The Journal Chemical Thermodynamics*, v. 32, n. 3, p. 401-411, 2000.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review.** *Chemical Engineering Journal*, v. 157, n. 2-3, p. 277-296, 2010.

BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. **Overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications.** *Chemical Engineering Journal*, v. 219, p. 499-511, 2013.

BOEHM, H. P. **Advances in Catalysis.** *Academic Press*, v. 16, p. 179-287, 1966.

BOHNER, T. O. L.; ARAÚJO, L. E. B.; NISHIJIMA, T. O impacto ambiental do uso de agrotóxicos no meio ambiente e na saúde dos trabalhadores rurais. **I Congresso Internacional de Direito Ambiental e Ecologia Política – UFSM**, 2013.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. dos S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A. C. C. **Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 10, n. 4, p. 881-887, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria MS 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. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2005 (Série E, Legislação da Saúde). Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acesso: mar. 2015.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria MS nº 2914, de 12 de dezembro de 2011.** Dispõe sobre os procedimentos para controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso: mar. 2015.

BRITO, N. M.; AMARANTE Jr., O. P. de; ABAKERLI, R.; SANTOS, T. C. R. dos; RIBEIRO, M. L. **Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar.** *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 11, p. 93-104, 2001.

BRITTO, F. B.; VASCO, A. N. do; PEREIRA, A. P. S.; JÚNIOR, A. V. M.; NOGUEIRA, L. C. **Herbicidas no alto do rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos.** *Revista Ciência Agronômica*, v. 43, n. 2, p. 390-398, 2012.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L. da.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. de. **Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café.** *Química Nova*, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 2008.

CABRERA, L. C.; CALDAS, S. S.; RODRIGUES, S.; BIANCHINI, A.; DUARTE, F. A.; PRIMEL, E. G. **Degradation of herbicide diuron in water employing the Fe⁰/H₂O₂ system.** *Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso)*. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 21, n. 12, p. 2347-2352, 2010.

CAMARGO, J. R.; GODOY JR., E.; EBINUMA, C. D. **An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates.** *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 27, n. 3, p. 243-247. 2005.

CARMO, D. A.; CARMO, A. P. B.; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. **Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina.** *Ambi-Agua*, v. 8, n. 1, p. 133-143, 2013.

CARNEIRO, F. F.; PIGNATI, W.; RIGOTTO, R. M.; AUGUSTO, L. G. S.; RIZOLLO, A.; MULLER, N. M.; ALEXANDRE, V. P.; FRIEDRICH, K.; MELLO, M. S. C. **Dossiê ABRASCO – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde.** ABRASCO, Rio de Janeiro, 2012. Parte I. 98p.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química.** 1ª ed., LTC Editora. 1986.

CEC. Council of the European Community – **Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption**. *Official Journal of the European Communities*, v. L330, p. 32-54, 1998.

CERDEIRA, A. L.; SANTOS, N.; PESSOA, M. C. P.; GOMES, M. A. F.; Lanchote, V. L. **Herbicide Leaching on a Recharge Area of the Guarany Aquifer in Brazil**. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 40, n. 1, p. 159-165, 2005.

CHEN, G. C.; SHAN, X. Q.; PEI, Z. G.; WANG, H.; ZHENG, L. R.; ZHANG, J.; XIE, Y. N. **Adsorption of diuron and dichlobenil on multiwalled carbon nanotubes as affected by lead**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 188, n. 1-3, p. 156-163, 2011.

CHIRON, S.; FERNANDES-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A. **Pesticide Chemical Oxidation Processes: An analytical approach**, *Trends in Analytical Chemistry*, v. 16, p. 518-527, 1997.

CHOPRA, A. K.; SHARMA, M. K.; CHAMOLI, S. **Bioaccumulation of organochlorine pesticides in aquatic system – an overview**. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 173, n. 1-4, p. 905-916, 2011.

CIONEK, C. A. **Avaliação de carvões ativados de diferentes naturezas para adsorção de corante têxtil**. 112 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá. 2013.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção e poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H. Capacidade de adsorção frente as isoterma de Langmuir e Freundlich para a atrazina em materiais zeolíticos e carbonosos utilizados em tratamento de água na remoção de matéria orgânica natural e sintética. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2005.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Séries históricas - 2005/2006 a 2014/2015 de Cana-de-açúcar**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&t=&Pagina_objcmsconteudos=2#A_objcmsconteudos>. Acesso: jun. 2015.

COUTINHO, A.R.; BARBIERI, F.C.; PAVANI, P.A. Preparação de carvões ativados a partir de fibras de celulose. **In:** 2º Encontro brasileiro de adsorção, maio de 1998, Florianópolis, Santa Catarina. **Anais:** Leonel T. Pinto (Ed.). p. 139-144, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.

CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; SANTOS, A. de; GRANDE, M. D. **Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (Estado de São Paulo, Brasil).** *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 61-65, 2006.

CRITTENDEN, J.C.; HAND, D. W.; ARORA, H; LYKINS, B W. JR. **Design considerations for GAC treatment of organic chemicals.** *Journal American Water Works Association*, v. 79, n. 1, p. 74-82, 1987.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G. (Editors). **Water Treatment: Principles and Design.** 2ª ed. John Wiley & Sons, 2005.

DABROWSKI, A. **Adsorption - from theory to practice.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, Z.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. **Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review.** *Chemosphere*, v. 58, n. 8, p. 1049-1070, 2005.

DAI, M. **Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 198, p. 6-10, 1998.

DENG, J.; SHAO, Y.; GAO, N.; DENG, Y.; TAN, C.; ZHOU, S.; HU, X. **Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution.** *Chemical Engineering Journal*, v. 193, p. 339-347, 2012.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** Rima: Rio de Janeiro, v. 2, 2ª ed., 2005.

DJEBBAR, K. E.; ZERTAL, A.; DEBBACHE, N.; SEHILI, T. **Comparison of diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes.** *Journal of Environmental Management*, v. 88, n. 4, p. 1505-1512, 2008.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. **Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo**

humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise preliminar. *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

DPR. **Pesticide Chemistry Database.** Environmental Monitoring Branch. Department of Pesticide Regulation, 2003.

DROSTE, R. L. **Theory and practice of water and wastewater.** John Wiley & Sons: New York, 1997.

DURAL, M. U.; CAVAS, L.; PAPAGEORGIOU, S. K.; KATSAROS, F. K. **Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceanica (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies.** *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 1, p. 77-85, 2011.

EDELAHI, M. C.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A.; PADELLEC, Y.; BERMOND, A.; KACEMI, K. E. **Degradation of diuron by electro-Fenton process in aqueous solution.** *Environmental Chemistry Letters*, v. 4, p. 233-236, 2003.

EXTOXNET. Extension Toxicology Network – Pesticides active ingrediente profiles. **Diuron.** Oregon State University. Revised June 1996. Disponível em: < <http://extoxnet.orst.edu/pips/diuron.htm> >. Acesso: jul. 2015.

FERRUZZI, G. **Pesticide selection to reduce impacts on water quality.** University of California – Division of Agriculture and Natural Resources. FWQP Publication 8119, 2004. Disponível em: <<http://anrcatalog.ucdavis.edu/pdf/8119.pdf>>. Acesso: jul. 2015.

FIELD, J. A.; REED, R. L.; SAWYER, T. E.; GRIFFITH, S. M.; WIGINGTON, P. J. Jr. **Diuron occurrence and distribution in soil and surface and ground water associated with grass seed production.** *Journal of Environmental Quality*, v. 32, n. 1, p. 171-179, 2003.

FIELD, J. A.; REED, R. L.; SAWYER, T. E.; MARTINEZ, M. **Diuron and its metabolites in surfacewater and groundwater by solid phase extraction and in-vial elution.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 45, n. 10, p. 3897-3902, 1997.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. **Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaira⁽¹⁾.** *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, R.F. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FINIZIO, A.; VILLA, S. **Environmental risk assessment for pesticides: a tool for decision making**. *Environmental Impact Assessment Review*, v. 22, n. 3, p. 235-248, 2002.

FIOCRUZ. FUNDAÇÃO OSVALDO CRUZ. I - **A problemática dos agrotóxicos no Brasil**. Disponível em: <http://www.epsjv.fiocruz.br/upload/d/Apresentacao_Campanha_Agrotoxicos_Oficial_2_.pdf>. Acesso: jul. 2015.

FONTECHA-CÂMARA, M. A.; LÓPEZ-RAMON, M. V.; ÁLVAREZ-MERINO, M. A.; MORENO-CASTILLA, C. **About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber**. *Carbon*, v. 44, n.11, p. 2335-2338, 2006a.

FONTECHA-CÂMARA, M. A.; LÓPEZ-RAMON, M. V.; ÁLVAREZ-MERINO, M. A.; MORENO-CASTILLA, C. **Temperature dependence of herbicide adsorption from aqueous solutions on activated carbon fiber and cloth**. *Langmuir*, v. 22, n. 23, p. 9583-9590, 2006b.

FONTECHA-CÂMARA, M. A.; LÓPEZ-RAMON, M. V.; ÁLVAREZ-MERINO, M. A.; MORENO-CASTILLA, C. **Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber**. *Langmuir*, v. 23, n. 3, p. 1242-1247, 2007.

FONTECHA-CÂMARA, M. A.; LÓPEZ-RAMON, M. V.; PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; MORENO-CASTILLA, C. **Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, n. 1-3, p. 472-477, 2008.

FOSTER, D. M.; RACHWAL, A. J.; WHITE, S, L. **New treatment process for pesticides and chlorinated organics control in drinking water**. *Water and Environmental Journal*, v. 5, n. 4, p. 466-477, 1991.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; GOMES, D.; D'ELIA, M.; PARIS, M. **Proteção da qualidade da água subterrânea: guia para empresas de abastecimento de água, órgãos municipais e agências ambientais**. São Paulo: SERVIMAR, 2006.

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª ed., Rio de Janeiro: Editora AS, 1982.

FREUNDLICH, H. M. F. **Über die adsorption in losungen**. Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig), v. 57, p. 385-470, 1906.

FREUNDLICH, H. **Colloid and Capillary Chemistry**. E. P. Dutton and Co., 1928.

GALLARD, H.; DE LAAT, J. **Kinetic of oxidati on of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe (II)/H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe (II) and Fe (III)**. *Chemosphere*, v. 42, n. 1, p. 405-413, 2001.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. **Environmental impact of diuron transformation: a review**. *Chemosphere*, v. 56, n. 11, p. 1021-1032, 2004.

GILES C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. **A general treatmnet and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GOLDANI, E. **Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

GOMES, M. A. P. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. **Ocorrência do herbicida tebutiuram na água subterrânea da microbacia do córrego Espreado, Ribeirão Preto, SP**. *Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 11, p. 65-76, 2001.

GOMES, V. da C. **Influência de dureza e pH na capacidade adsortiva do diuron em carvão ativado granular**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Ribeirão Preto. 118 p. 2013.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M. **Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso**. *Revista Ciência e Agrotecnologia*, v. 31, n. 5, p. 1386- 1391, 2007.

GONZÁLEZ-PRADAS, E.; VILAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; SOCIÁS-VICIANA, M.; UREÑA-AMATE, M. D. **Sorption and**

leaching of diuron on natural and peat-amended calcareous soil from Spain. *Water Research*, v. 32, n. 9, p. 2814-2820, 1998.

GOSS, D. W. **Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts.** *Weed Technology Lawrence*, v. 6, n. 3, p. 701-708, 1992.

GREGG, S. I.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity.2.** *Academy Press*, 2ª ed., v. 86, n. 10, 957 p. 1982.

GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R. **Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no Sul do Brasil.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 12, n. 6, p. 632-637, 2008.

GUPTA, V. K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review.** *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

GUPTA, V. K.; GUPTA, B.; RASTOGI, A.; AGARWAL, S.; NAYAK, A. **Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste water rubber tire.** *Water Research*, v. 45, p. 4047-4755, 2011.

HAMILTON, D.J.; AMBRUS, Á.; DIETERLE, R. M.; FELSOT, A.S.; HARRIS, C. A.; HOLLAND, P. T.; KATAYAMA, A.; NURIHARA, N.; LINDERS, J.; UNSWORTH, J.; WONG, S. S. **Regulatory limits for pesticides in water. IUPAC Technical Report.** *Pure and Applied Chemistry*, v. 75, n. 8, p. 1123-1155, 2003.

HAYES, Jr., W. J. **Pesticides studied in man.** Williams and Wilkins, Baltimore, MD, 672 p. 1982.

HIGASHI, K. **Relatório do XV Encontro Nacional de Analistas de Resíduos de Pesticidas.** São Paulo, 1991.

HO, Y. S.; McKAY, G. **Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents.** *Process Safety Environmental Protect*, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.

HO, Y. S.; McKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes.** *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HO, Y. S.; McKAY, G. **The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat.** *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.

HO, Y. S. **Review of second-order models for adsorption systems.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006.

HORNSBY, A. G.; WAUCHOPE, R. D.; HERNER, A. E. **Pesticide properties in the environment.** New York: Springer, 227 p. 1996.

HOUNG, K. H.; LEE, Y. D. **Comparisons of linear and nonlinear Langmuir and Freundlich curve-fit in the study of Cu, Cd and Pb adsorption on Taiwan soils.** *Soil Science*, v. 163, n. 2, p. 115-121, 1998.

HU, H.; KIM, N. K. Drinking-water pollution and human health. **In: CHIVIAN, E. et al. (Ed.).** Critical condition: human health and the environment. 2^a ed. EUA: MIT Press, p. 31-45, 1994.

INOUE, M. H.; OLIVEIRA Jr., R. S. de; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D. G.; SANTANA, D. C. de. **Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante.** *Acta Scientiarum. Agronomy*, v. 30, n. 5, p.631-638, 2008.

IPARDES. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Paraná em números.** 2011. Disponível em:< http://www.ipardes.gov.br/index.php?pg_conteudo=1&cod_conteudo=1>. Acesso: jun. 2015.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAUJO, L. P. **The performance of activated carbons from sugarcane bagase, babassu, and cononut shells in removing residual chlorine.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 22, n. 1, 2005.

JÚNIOR, A. C. G. **Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas.** *The Society Inc*, v. 6, n. 2, p. 105-113, 2013.

KHAN, M. N.; SARWAR, A. **Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents.** *Surface Review and Letters*, v. 14, n. 3, p. 461-469, 2007.

KONSTANTINOOU, I. K.; HELA, D. G.; ALBANIS, T. A. **The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels.** *Environmental Pollution*, v. 141, n. 03, p. 555-570, 2006.

KURODA, E. K.; ALBUQUERQUE JR., E. C.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J. C. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2005.

LAGERGREN, S. **Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe**. Bihang TillKungligaSvenskaVetenskaps-akademiens. *Handlingar*, Band, 24, afd.II, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LAVORENTI, A.; LANÇAS, F. M. **Monitoramento de hexazinona e diuron de águas de superfície (rios) em regiões canavieiras do Estado de São Paulo**. ESALQ/USP. 2003.

LAVORENTI, F.P.; REGITANO, J.B. **Comportamento de pesticidas em solos**. Tópicos em Ciência do Solo – Fundamentos, v. 3, 2003.

LENNARTZ, B.; LOUCHART, X.; VOLTZ, M.; ANDRIEUX, P. **Diuron and simazine losses to runoff water in Mediterranean vineyards**. *Journal of Environmental Quality*, v. 26, n. 6, p. 1493-1502, 1997.

LIU, Y. **Is the free energy change of adsorption correctly calculated?** *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 54, p. 1981-1985, 2009.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. **Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.

LOURENCETTI, C. **Herbicidas mais empregados no cultivo de cana-de-açúcar no município de Araraquara (SP): desenvolvimento e validação de método de quantificação e avaliação do potencial de lixiviação em solos argiloso e arenoso (área de recarga do Sistema Aquífero Guarani)**. 155 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, 2006.

MAHMOODI N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. **Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies**. *Desalination*, v. 268, n. 1-3, p.117–125, 2012.

MALATO, S.; BLANCO, J.; CACERES, J.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; AGUERA, A.; RODRIGUEZ, A. **Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy.** *Catalys Today*, v.76, n. 2-4, p. 209–220, 2002.

MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. C.; GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; CERDEIRA, A. L.; MARIN, G. C. **Lixiviação dos herbicidas tebutiuron e diuron em colunas de solo.** *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 13, p. 83-90, 2003.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** McGraw Hill International. 6ª th., 2001.

McKAY, G. **Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 32, n. 7-12, p. 759-772, 1982.

MILHOME, M. A.; SOUZA, D. de O. B. de; LIMA, F. de A. F.; NASCIMENTO, R. P. de. **Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE.** *Revista Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 14, n. 3, p. 363-372, 2009.

MITCH, W.A.; SHARP, J. O.; TRUSSELL, R. R.; VALENTINI, R. L.; COHEN, L. A.; SEDLAK, D. L. **Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review.** *Environmental Engineering Science*, v. 20, n. 5, p. 389-404, 2003.

MONQUERO, P. A.; BINHA, D. P.; AMARAL, L. R.; SILVA, P. V.; SILVA, A. C.; INÁCIO, E. M. **Lixiviação do clomazone + ametryn, diuron + hexazinone e isoxaflutole em dois tipos de solo.** *Planta daninha*, v. 26, n. 3, 2008.

MOREIRA, J. C.; JACOB, S. C.; PERES, F.; LIMA, J. S.; MEYER, A.; SILVA, J. J. O.; SARCINELLI, P. N.; BATISTA, D. F.; EGLER, M.; FARIA, M. V. C.; ARAÚJO, A. J.; KUBOTA, A. H.; SOARES, M. O.; ALVES, S. R.; MOURA, C. M.; CURI, R. **Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ.** *Revista Ciência e Saúde Coletiva*, v.7, n. 2, p.299- 311, 2002.

MOREIRA, L. F. **Agrotóxicos e meio ambiente**. Belo Horizonte: EMATER, MG. 20 p. 2003.

MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARÍN, F.; UTRERA-HIDALGO, E.; RIVERA-UTRILLA. **Activated carbons as adsorbents of SO₂ in flowing air. Effect of their pore texture and surface basicity**. *Langmuir*, v. 9, n. 5, p. 1378–1383, 1993a.

MORENO-CASTILLA, C. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials**. *Carbon*, v. 42, p. 83-94, 2004b.

MORESHI, H. **Controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. USAÇUCAR**. 2010. Disponível em: <<http://www.dag.uem.br/pet/home/simposio/Simp%C3%B3sio%20CANA/PLANTAS%20DANINHAS.pdf>>. Acesso: jul. 2015.

NAJM, I.N.; SNOEYINK, V.L.; LYKINS Jr., B. W.; ADAMS, J. Q. **Using powdered activated carbon: a critical review**. *Journal American Water Works Association*, v. 83, n.1, p. 65-76, 1991.

NASCIMENTO, R. F. do.; LIMA, A. C. A. de.; VIDAL, C. B.; MELO, D. de. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Universidade Federal do Ceará – Estudos de Pós-Graduação, 2014.

NCIBI, M. C.; ALTENOR, S.; SEFFEN, M.; BROUERS, F.; GASPARD, S.; **Modelling single compound adsorption onto porous and non-porous sorbents using a deformed Weibull exponential isotherm**. *Chemical Engineering Journal*, v. 145, n. 2, p. 196–202, 2008.

NETO, M. de L. F.; SARCINELLI, P. de N. **Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira**. *Revista Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 14, n. 1, p. 69-78, 2009.

NEWMAN, A. **Ranking pesticides by environmental impact**. *Journal of Environmental Science Technology, Part A*, v. 29, p. 324-326, 1995.

NG, C.; LOSSO, J. N.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. **Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in geosmin-water system**. *Bioresource Technology*, v. 85, n. 2, p. 131-135, 2002.

OLIVEIRA, M. F. Comportamento de herbicidas no ambiente. **IN: OLIVEIRA Jr., R. S.; CONSTANTIN, J. (Ed.).** Plantas daninhas e seu manejo. Guaíra: Agropecuária, p. 315-362, 2001.

OXENFORD, J. L.; LYKINS, W. Jr. **Conference summary: Pratical aspects of the design and the use of CAG.** *Journal American Water Works Association*, v. 83, n. 1, p. 58-64, 1991.

OZTURK, N.; KAVAK, D. **Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 127, n. 1-3, p. 81-88, 2005.

PARSONS, B.; WITT, J.M. **Pesticides in groundwater in the USA.** A report of a 1988 survey of US states. Oregon: Oregon State University Extension Service, 1989.

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. **Competitive adsorption in natural water: Role of activated carbon pore size.** *Water Research*, v. 33, n. 5, p. 1209-1219, 1999.

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. **Competitive adsorption between atrazina and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution.** *Carbon*, v. 38, n. 10, p. 1423-1436, 2000.

PESSOA, M.C.P.Y.; GOMES, M. A. F.; NEVES, M. C.; CERDEIRA, A. L.; SOUZA, M. D. **Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebuthiuron.** *Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 13, p. 111-122, 2003.

PETRIE, A.J.; MELVIN, M. A. L.; PLANE, N. H.; LITTLEJOHN, J. W. **The effectiveness of water treatment processes for removal of herbicides.** *The science of the Total Environment*, v. 135, n. 1-3, p. 161-169, 1993.

PETRÓVIC, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. **Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water.** *Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 10, 2003.

PINHEIRO, M. H. T.; LEMOS, V. P.; DANTAS, K. das G. F.; VALENTIN, T. L. **Especiação e quimissorção de Pb (II) em rejeito de caulim.** *Química Nova*, v. 36, n. 2, 2013.

PIRBAZARI, M.; BADRIYHA, B.; MILTNER, R. J. **GAC adsorber design for removal of chlorinated pesticides**. *American Society of Civil Engineers*, v. 117, n.1, p. 80-100, 1991.

PPDB. Pesticide Properties DataBase. IUPAC. **DIURON**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/260.htm>>. Acesso: ago. 2015.

PROCÓPIO, S. de O.; da SILVA, A. A.; VARGAS, L.; FERREIRA, F. A. **Manejo de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar**. 150 p. 2003.

REBELO, R. R.; VASCONCELOS, R. A.; BUYS, B. D. M. C.; REZENDE, J. A.; MORAES, K. de O. C. de; OLIVEIRA, R. de P. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), Brasília, Brasil, 2010.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM)**. *Catalysis Laboratory*, 2004.

RIBEIRO, D. H. B.; VIEIRA, E. **Avaliação do potencial de impacto dos agrotóxicos no meio ambiente**. *Centro de P&D de Proteção Ambiental*, n. 124, 2010.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. de. **Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar**. *Química Nova*, v. 30, n. 3, 2007.

RITTER, W. F. **Pesticide contamination of ground water in the United States – a review**. *Journal of Environmental Science and Health, Part. B.*, v. 25, n. 1, p. 1-29, 1990.

RODRIGUES, A.; GARCÍA, J.; SOTELO, J. L.; OVEFERO, G.; MESTANZA, M. **Removal of the pesticides diuron and carbofuran in aqueous solutions by activated carbons**. *Journal Fresenius Environmental Bulletin*, v. 18, n.1, p. 2093-2101, 2009.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. L. S. **Guia de herbicidas**. Londrina: IAPAR, 5ª ed. 2005.

ROSA, I. D. A. **Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial no tratamento em ciclo completo com adsorção em carvão ativado**

granular. 87 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto, 2008.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley and Sons, 1984.

SABIK, H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B. **Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters**. *Journal of Chromatography A*, v. 885, n. 1-2, p. 217-236, 2000.

SAKKAS, V. A.; ALBANIS, T. A. **Photocatalyzed degradation of the biocides chlorothalonil and dichlofluanid over aqueous TiO₂ suspensions**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, n. 1, p. 175-188, 2003.

SALVESTRINI, S., CERBO, P. Di, CAPASSO, S. **Kinetics of the chemical degradation of diuron**. *Chemosphere*, v. 48, n. 1, p. 69-73, 2002.

SCHWARZENBACH, R.P.; GIGER, W.; HOEHN, E.; SCHNEIDER, J. K. **Behaviour of organic compounds during infiltration of river water to groundwater: field studies**. *Environmental Science and Technology*, v. 17, n. 8, p. 472-479, 1983.

SINDIVEG. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal. **Vendas de defensivos agrícolas** (a) por culturas de destinação e classes (2011 a 2013); (b) por estados e classes (2010 a 2013); (c) por classes de genéricos x especialidades (2013). 2013. Disponível em: <<http://www.sindiveg.org.br/estatisticas.php>>. Acesso: nov. 2014.

SILVA, C. L. **Análise da vulnerabilidade ambiental aos principais pesticidas recomendados para os sistemas de produção de algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, citros, milho e soja**. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, 2004.

SILVA, D. R. O.; da AVILA, L. A.; AGOSTINETTO, D.; MAGRO, T. D.; de OLIVEIRA, E.; ZANELLA, R.; NOLDIN, J. A. **Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil**. *Ciência Rural*, v. 39, n. 9. Santa Maria, 2009.

SILVEIRA, C. **Avaliação de materiais adsorventes para remoção de íons fluoretos presentes em águas subterrâneas**. 73 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, 2014.

SLEJKO, F. L. **Adsorption Technology – A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application.** *Marcel Dekker INC*, 1985.

SNOEYINK, V. L. **Adsorption of organic compounds in water quality and treatment: a handbook of community water supplies.** *American Water Works Association*. 4ª ed., Ed. McGraw-Hill, 1990.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica 1.** Ed. LTC, 8ª ed. 2005.

SPADOTTO, C. A. **Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos.** Jaguariúna: *Embrapa Meio Ambiente*, 2006.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. de. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações.** Jaguariúna: *Embrapa Meio Ambiente*, 2004.

SPADOTTO, C.A.; MORAES, D.A.C.; BALLARIN, A.W.; LAPERUTA FILHO, J.; COLENCI, R.A. **Araquá: software para avaliação de risco ambiental de agrotóxico.** Campinas: *Embrapa Monitoramento por Satélite*, 2010.

SPOSITO, G. **Derivation of the Freundlich Equation for Ion Wxchange Reactions in Soil.** *Soil Science Society y America Journal*, v. 44, n.3, p. 652-654, 1980.

SPURLOCK, F.; BIGGAR, J. W. **Thermodynamics of organic chemical partition in soils. II: Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution.** *Environmental Science and Technology*, v. 28, n. 6, p. 996-1002, 1994.

SRIVASTAVA, B.; JHELMUM, V.; BASU, D. D.; PATANJALI, P. K. **Adsorbents for pesticide uptake from contaminated water: a review.** *Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 68, n. 10, p. 839-850, 2009.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D; MISHRA I. M. **Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA).** *Department of Chemical Engineering and Technology*, v.132, n. 1-3, p. 267-278, 2007.

STEHLE, S.; SCHULZ, R. **Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale.** *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 112, n. 18, p. 5750-5755, 2015.

SUAREZ, F. G.; MARTINEZ, A. A.; TASCÓN, J. M. D. **Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 63, n. 2, p. 283-301, 2002.

TAHMASSEB, L. A.; NÉLIEU, S.; KERHOAS, L.; EINHORN, J. **Ozonation of chlorophenylurea pesticides in water: reaction monitoring and degradation pathways.** *Science of The Total Environment*, v. 291, n. 1-3, p. 33-44, 2002.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de devinilbenzeno.** *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TERZIK, A. P.; RYCHLICKI, G. **The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: The temperature dependence of adsorption at the neutral pH.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 163, n. 2-3, p. 135-150, 2000.

TERZYK, A. P.; RYCHLICKI, G.; BINIAK, S.; ŁUKASZEWICZ, J. P. **New correlations between the composition of the surface layer of carbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol is adsorbed at different temperatures and pH.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 257, n. 1, p. 13-30, 2003.

TERZIK, A. P. **Molecular properties and intermolecular forces—factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 275, n. 1, p. 9-29, 2004.

TREYBAL, R. E. **Mass transfer operations.** Ed. McGraw Hill International, 3th, 1980.

TROIANO, J.; WEAVER, D.; MARADE, J.; SPURLOCK, F.; PEPPLER, M.; NORDMARK, C.; BARTKOWIAK, D. **Summary of well water sampling in California to detect pesticide residues resulting from nonpoint-source applications.** *Journal of Environmental Quality*, v. 30, n. 2, p. 448-459, 2001.

URICCHIO, V. F.; GIORDANO, R.; LOPEZ, N. **A fuzzy knowledge-based decision support system for groundwater pollution risk evaluation.** *Journal of Environmental Management*, v. 73, n. 3, p.189-197, nov. 2004.

US EPA. Office of Pesticide Programs, Health Effects Division. Tox Oneliners, **EPA chem code 035505 – diuron**, 2003. Acesso ago. 2015.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P. de; FILHO, E. C. da. S.; AIROLDI, C. **Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babaçu coconut mesocarp.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2-3, p. 1272-1278, 2011.

VIRARAGHAVAN, T. D. **Removal of copper, nickel and zinc from wastewater by adsorption using peat.** *Journal of Environmental Science and Health, Part. A*, v. 28, n. 6, 1993.

VIVIAN, R.; QUEIROZ, M. E. L. R.; JAKELAITIS, A.; GUIMARÃES, A. A.; REIS, M. R.; CARNEIRO, P. M.; SILVA, A. A. **Persistência e lixiviação de ametryn e thifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar.** *Planta daninha*, v. 25, n. 1, p. 111-124, 2007.

VEIGA, M. M. **Agrotóxicos: eficiência econômica e injustiça socioambiental.** *Ciência e Saúde Coletiva*, v. 12, n. 1, p. 145-152, 2007.

WANG, L.; JIAN, L. **Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flash shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics.** *Industrial Crops and Products*, v. 42, p. 153-158, 2013.

WATTS, D. W.; NOVAK, J. M.; JOHNSON, M. H.; STONE, K. C. **Storm flow export of metolaclor from a coastal plain watershed.** *Journal of Environmental Science Health, Part B*, v. 35, n. 2, p. 175-186, 2000.

WAUCHOPE, R.D. **The pesticide content of surface water draining from agricultural fields.** *Journal of Environmental Quality*, v. 7, n. 4, p. 459-472, 1978.

WAUCHOPE, R. D.; BUTTLER, T. M.; HORNSBY, A. G.; AUGUSTIJN-BECKERS, P. W. M.; BURT, J. P. **SCS/ARS/CES pesticides properties database for environmental decision making.** *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 123, n. 1, p. 157, 1992.

WEBER, W. J.; SMITH, J. M. **Simulation and Design Models for Adsorption Processes.** *Environmental Science and Technology*, v. 21, n.11, p. 1040-1050, 1987.

WINTERLIN, W.; SEIBER, J. N.; CRAIGMILL, A.; BAIER, T.; WOODROW, J.; WALKER, G. **Degradation of pesticide waste taken from a highly contaminated soil evaporation pit in California.** *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 18, p. 734-747, 1989.

YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. **Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions.** *Separation and Purification Technology*, v. 52, n. 3, p. 4013-415, 2007.

YOSHIDA, H.; OKAMOTO, A.; KATAOKA, T. **Adsorption of acid dye on cross-linked chitosan fibers: equilibria.** *Chemical Engineering Science*, v. 48, n. 12, p. 2267–2272, 1993.

YOUNES, M.; GALAL-GORCHEV, H. **Pesticides in Drinking Water - A Case Study.** *Food and Chemical Toxicology*, v. 38, p. S87-S90, 2000. Suplemento.

ZAHOOR, M. **Removal of pesticides from water using granular activated carbon and ultrafiltration membrane – a pilot plant study.** *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, v. 3, n. 3, p. 71-76, 2013.

ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G.; GONÇALVES, F. F.; KURZ, M. H. S.; MISTURA, C. M. **Development and validation of a high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of herbicide residues in surface and agriculture waters.** *Journal of Separation Science*, v. 26, n. 9-10, p. 935-938, 2003.