

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO ASSOCIADO**

TESE DE DOUTORADO

**Carvão ativado de caroço de pêssego, uma alternativa para adsorção de
compostos contaminantes em água de abastecimento público**

Graziella dos Santos Portes Silva

GUARAPUAVA

2020

GRAZIELLA DOS SANTOS PORTES SILVA

Carvão ativado de caroço de pêsego, uma alternativa para adsorção de compostos contaminantes em água de abastecimento público

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química, Programa de Pós-Graduação em Química – Doutorado associado. Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Sueli Pércio Quináia (UNICENTRO)

Coorientadora: Dra Liliane Schier de Lima

GUARAPUAVA

2020

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dados internacionais de catalogação

“Ainda que as dificuldades venham, minhas forças acabem, o cansaço
sussurre em meus ouvidos...

Ainda que o medo, as circunstâncias e a falta de fé tentem
impedir. Eu irei continuar lutando, irei persistir.

Acredito que Deus não permite que sonhos impossíveis de
realizar sejam tão permanentes em meu coração, e é por isso que não
posso desistir, ainda que seja difícil, sei que consigo, Ele me fez como
uma flor selvagem do deserto, nos momentos mais difíceis, em meio às
adversidades e das formas mais inesperadas, irei florescer!

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial à minha mãe, que sempre acreditou na minha capacidade de conclusão e nunca desistiu de me incentivar.

A Prof^ª. Dra. Sueli Pércio Quináia, pela oportunidade, pela orientação, por toda a dedicação no desenvolvimento deste projeto, pela paciência e compreensão e por ter contribuído tanto com o meu crescimento profissional.

À minha coorientadora e amiga Liliane Schier de Lima, por todo o apoio e disponibilidade nos diversos momentos, por disponibilizar as amostras de carvão e o laboratório de pesquisa, durante todo o desenvolvimento do projeto. Obrigada pelo incentivo de sempre! Você será sempre um exemplo!

À Prof^ª Dra. Yohandra Rejes pelas contribuições na banca de qualificação.

As contribuições de todos os professores na banca de qualificação foram muito importantes para a finalização deste documento e para o meu conhecimento e formação acadêmica.

A todos do Laboratório de Química Analítica, estagiários, IC, mestrados e doutorandos. Aprendi um pouco com cada um.

À equipe de coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química.

À CAPES, pela bolsa concedida.

A todos que apoiaram, participaram e compartilharam um pouco de seu tempo comigo, muito obrigada.

RESUMO

O desenvolvimento de novos métodos de remoção de contaminantes (2 metil isoborneol, geosmina e atrazina) em águas de abastecimento público têm sido constantemente testados. Uma tecnologia completamente aceita que possa ser eficiente e utilizada a qualquer estação de tratamento de água potável ainda não há. A busca por diferentes técnicas associadas têm demonstrado um aumento na remoção dos contaminantes, sendo a adsorção o método mais eficiente. Carvão ativado é um material adsorvente de grande importância para o uso da adsorção de contaminantes em águas. O caroço de pêssego, um resíduo agroindustrial mostrou-se relevante e com potencial para utilização como material precursor de carvão ativado para processos adsorptivos. O material precursor foi caracterizado, apresentando porosidade e área superficial compatível com a capacidade adsorptiva dos compostos estudados. A eficiência de adsorção foi conduzida em experimentos com diferentes massas de carvão, variando os tempos de contato, e comparada com carvões comerciais. Para amostras contendo 3000 ng L^{-1} de MIB e geosmina obteve-se índices de remoção acima de 90% usando o carvão ativado de caroço de pêssego, para atrazina, observou-se excelente remoção em condições próximas a do meio ambiente, buscando sempre um menor custo de energia e tempo. A aplicação por sistemas de batelada foi sugerida como versátil para aplicação em problemas sazonais como a contaminação em águas de abastecimento público.

Palavras-chave: Adsorção. Remoção. MIB. Geosmina. Atrazina.

ABSTRACT

The development of new methods for removing contaminants (2 methyl isoborneol, geosmin and atrazine) in public water supplies has been constantly tested. A completely accepted technology that can be efficient and used in any drinking water treatment plant is not yet available. The search for different associated techniques has shown an increase in the removal of contaminants, with adsorption being the most efficient method. Activated carbon is an adsorbent material of great importance for the use of contaminant adsorption in water. The peach kernel, an agro-industrial residue, proved to be relevant and with potential for use as a precursor material for activated carbon for adsorptive processes. The precursor material was characterized, presenting porosity and surface area compatible with the adsorptive capacity of the studied compounds. The adsorption efficiency was carried out in experiments with different masses of coal, varying the contact times, and compared with commercial coals. For samples containing 3000 ng L⁻¹ of MIB and geosmin, removal rates above 90% were obtained using activated peach stone carbon for atrazine, excellent removal was observed in conditions close to the environment, always looking for a lower energy and time costs. The application by batch systems has been suggested as versatile for application in seasonal problems such as contamination in public water supply.

Keywords: Adsorption. Remotion. MIB. Geosmine. Atrazine.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – MOLÉCULA DE MIB (a) E MOLÉCULA DE GEOSMINA (b)	19
FIGURA 2 – FÓRMULA ESTRUTURAL DA ATRAZINA	23
FIGURA 3 – CAROÇO DE PÊSSEGO IN NATURA (a); CAROÇO DE PÊSSEGO CARBONIZADO (b); CAROÇO DE PÊSSEGO ATIVADO (c)	33
FIGURA 4 – IMAGENS DO CAROÇO DE PÊSSEGO EM PEDAÇOS (A), IMAGEM DO CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO DO CAROÇO DE PÊSSEGO (B) E IMAGEM AMPLIADA DO CARVÃO ATIVADO DE CAROÇO DE PÊSSEGO (C).....	40
FIGURA 5 – IMAGENS POR MEV. CAROÇO DE PÊSSEGO IN NATURA (a). CAROÇO DE PÊSSEGO ATIVADO (b). PINUS ATIVADO (c). BETUME ATIVADO (d). BABAÇU ATIVADO (e). HL D8.3 x500 200 μ m.....	44
FIGURA 6 – CROMATOGRAMA DA SOLUÇÃO MISTA MIB-GEOSMINA A 5000 ng L ⁻¹	46
FIGURA 7 – ESPECTROS DE MASSA DOS ÍONS SELECIONADOS (SIM). RELAÇÃO MASSA/CARGA (m/z) DE 95 E 107 PARA O MIB (a). RELAÇÃO MASSA/CARGA (m/z) DE 112 E 125 PARA GEOSMINA (b)	47
FIGURA 9 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE MIB EM CACP	51
FIGURA 10 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE GEOSMINA EM CACP	52
FIGURA 11 – CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE ATZ E A ABSORBÂNCIA A 222nm	55
FIGURA 12 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE ATZ EM CACP	56
FIGURA 13 – GRÁFICO DE PARETO OBTIDO A PARTIR DOS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³	57
FIGURA 14 – REMOÇÃO DE ATRAZINA (400 μ g L ⁻¹) EM SOLUÇÃO USANDO CACP (0,0025 g)	58

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO MIB E GEOSMINA	19
TABELA 2 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO HERBICIDA ATRAZINA	23
TABELA 3 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ PARA ADSORÇÃO DE ATZ EM CACP	38
TABELA 4 - ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA DOS CARVÕES ATIVADOS ORIUNDOS DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS	41
TABELA 5 - CARACTERIZAÇÕES DOS CARVÕES ATIVADOS EM FUNÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME DOS POROS	45
TABELA 6 - RESULTADOS DO ESTUDO DE PRECISÃO (REPETITIVIDADE)	49
TABELA 7 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE MIB E GEOSMINA APÓS CONTATO COM O CACP.....	50
TABELA 8 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS CARVÕES CACP, CABe E CABa PARA MIB E GEOSMINA (3000 ng L-1) EM DIFERENTES DOSAGENS (g).....	50
TABELA 9 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CACP PARA AMOSTRAS DE ÁGUA NATURAL BRUTA	53
TABELA 10 - ESTUDO DA VARIAÇÃO DA MASSA DE CACP EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ATZ	55
TABELA 11 - ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CACP (m = 0,00250 g)	56

LISTA DE ABREVIATURA, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	- Agência Nacional de Águas
ANVISA	- Agência nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	- American Society for Testing and Materials
ATZ	- Atrazina
b	- Distância percorrida pelo feixe através da amostra
BET	- Brunauer-Emmett-Teller
c	- Concentração do adsorvato
CA	- Carvão ativado
CABa	- Carvão ativado de babaçu
CABe	- Carvão ativado betuminoso
CACP	- Carvão ativado de caroço de pêsego
CAG	- Carvão ativado granulado
CAP	- Carvão ativado de pulverizado
CAPP	- Carvão ativado de pinus
Ce	- Concentração de equilíbrio
GC-MS	- Cromatografia gasosa e espectrometria de massa
Co	- Concentração inicial
COV	- Compostos orgânicos voláteis
CV	- Coeficiente de variação
E	- Absortividade molar
ELL	- Extração líquido-líquido
ETA	- Estação de tratamento de água
FAO	- Food and Agriculture Organization of the United Nations
HPLC	- High performance liquid chromatography
HS	- Static headspace
IBGE	- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICH	- International Conference on Harmonisation
LD	- Limite de detecção
Log	- Logaritmo
LQ	- Limite de quantificação

MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MIB	- 2-metilisoborneol
m/z	- Relação massa-carga
pKa	- Constante de dissociação ácida
P	- Potência da radiação que emerge da amostra
Po	- Potência da radiação monocromática que incide a amostra
POA	- Processos oxidativos avançados
q	- Capacidade de adsorção
r	- Coeficiente de correlação
RSD	- Reproducibility Standart Deviation
SANEPAR	- Companhia de Saneamento do Paraná
SEBRAE	- Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SIM	- Select Ion Monitoring
SPME	- Solid Phase Micro Extration
VMP	- Valor máximo permitido
X/M	- Quantidade de constituintes adsorvido por massa de carvão

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
1.1.	OBJETIVOS.....	16
1.1.1.	<i>Geral</i>	16
1.1.2.	<i>Específicos</i>	17
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1.	CONTAMINANTES MIB E GEOSMINA.....	18
2.2.	CONTAMINANTE ATRAZINA	22
2.3.	TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO.....	26
2.3.1.	<i>Carvão ativado</i>	26
2.3.2.	<i>Material precursor</i>	27
2.3.3.	<i>Carbonização e Ativação do Material precursor</i>	28
2.3.4.	<i>Fenômeno da Adsorção</i>	30
2.4.	CAROÇO DE PÊSSEGO	31
3.	METODOLOGIA.....	33
3.1.	OBTENÇÃO E ATIVAÇÃO DO CAROÇO DE PÊSSEGO.....	33
3.2.	ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES MIB E GEOSMINA	34
3.3.	REMOÇÃO DO CONTAMINANTE ATRAZINA	37
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE CAROÇO DE PÊSSEGO.....	40
4.2.	DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE MIB E GEOSMINA	46
4.2.1.	<i>Remoção de MIB e Geosmina em água bruta</i>	53
4.3.	REMOÇÃO DO CONTAMINANTE ATRAZINA	54
4.3.1.	<i>Remoção de Atrazina em água bruta</i>	58
5.	CONCLUSÃO.....	60
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS	61
7.	RECONHECIMENTOS	62
8.	BIBLIOGRAFIA	63
9.	ANEXOS	69
9.1.	ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA VIRTUAL DE QUÍMICA.....	69
9.2.	ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA AMBIENTE & ÁGUA.....	70
9.3.	LAUDO DA ÁGUA BRUTA – SANEPAR	71

1. INTRODUÇÃO

A água é um bem de domínio público, natural e limitado, dotado de valor econômico, e que em situações de escassez, torna-se prioritária o seu uso para consumo humano e dessedentação de animais.

No mundo, a água existente está distribuída em 97 % de água salgada, não adequada ao consumo direto, 3 % em água doce. A maior parte da água doce é de difícil acesso (69 % em geleiras) e 30 % são subterrâneas, sendo estimado apenas 1% em rios. Assim o seu uso para consumo e manutenção da vida humana precisa ser estrategicamente pensada (AUGUST, et al, 2012).

A água na superfície terrestre é conformada por bacias hidrográficas de rios compartilhados por dois ou mais países e não está limitada às fronteiras políticas dos mesmos. Esse cenário se traduz em diferentes e oportunas possibilidades para o seu uso, criando a necessidade de uma eficaz gestão dos recursos hídricos. Uma gestão eficaz deve assegurar a disponibilidade hídrica, uso integrado e racional dos recursos hídricos, manutenção da qualidade da água e sustentabilidade ambiental desses recursos (ANA,2019).

O crescimento populacional, a industrialização, uso e ocupação do solo e o processo de urbanização intensivo das últimas décadas afetam diretamente a qualidade da água, e são inversamente proporcionais à sua disponibilidade. Assentamentos humanos ou atividades produtivas em áreas de mananciais são considerados um fator de risco de perda da qualidade da água para o consumo humano (PÁDUA, 2009).

As alterações das características das águas naturais e poluição decorrem de atividades antrópicas ou causas naturais. As causas naturais podem ser arroladas ao clima, a topografia e a geologia, a intrusão da água do mar, incêndios e estratificações térmicas em lagos.

Dentre as mesmas merecem destaque a ocorrência e o volume das precipitações, favorecendo o excesso de nutrientes, o que causa a eutrofização das águas. A eutrofização dos mananciais contribui para a floração de algas e cianobactérias. Em condições ambientais convenientes, as cianobactérias apresentam um acelerado crescimento e associado a este fenômeno está a produção de compostos orgânicos que conferem gosto e odor à água, sendo os mais preocupantes o MIB (2-metil isoborneol) e a geosmina (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

Uma segunda vertente de alterações da qualidade de água é ocasionada pela lixiviação dos solos agricultáveis carreando diversos biocidas aos corpos d'águas. A aplicação de agroquímicos tem gerado grandes complicações ambientais, e o descarte inadequado desses compostos orgânicos na natureza tende a aumentar sua concentração já existente no solo e em meios aquosos, tornando-o tóxico para todos os seres vivos (GHOSH P.; PHILIP L., 2006). Nesse contexto, o Brasil é um dos países que mais utiliza pesticidas, como resultado da expansão agrícola adotada no país (FAO, 2014).

A atrazina (ATZ) está entre os herbicidas mais amplamente utilizados no mundo e foi detectada em altas concentrações na superfície e no lençol freático, com ampla utilização na agricultura e possíveis efeitos adversos à saúde, tornando-se importante realizar uma avaliação do risco de contaminação da água destinada ao consumo humano (GHOSH P.; PHILIP L., 2006).

Os tratamentos de água existentes não contam com tecnologias apropriadas, restringindo-se apenas aos processos de desinfecção, e as estações de tratamento (ETA's) não são dimensionados para evitar as intoxicações por contaminantes químicos (metais, hormônios, toxinas e agrotóxicos).

A busca de solução para estes problemas nas companhias de saneamento e abastecimento é permanente, uma vez que o sistema tradicional composto por coagulação, floculação, filtração e sedimentação tem se mostrado ineficaz para remoção dos compostos mencionados (FERREIRA FILHO; MARCHETTO, 2006).

Embora a adoção de novas tecnologias de tratamento tenha sido incorporada em função do estabelecimento de padrões de potabilidade cada vez mais restritivos, novos quesitos foram impostos com respeito aos padrões estéticos mínimos exigidos para uma água de abastecimento, o atual desafio dos sistemas de tratamento convencionais é encontrar uma tecnologia de remoção e inativação dos contaminantes que se encaixem nas estruturas atuais sem a necessidade de grandes investimentos e alterações.

Um dos métodos frequentemente utilizados para remoção de tais contaminantes, tanto as toxinas quanto aos herbicidas, é a utilização de carvão ativado. Os carvões ativados são reconhecidos pelo seu poder de adsorção de contaminantes devido a sua grande área superficial e ao grande volume de micro e mesoporos em sua estrutura.

O carvão é o material que apresenta a maior capacidade de adsorção (GONÇALVES, 2007; AUTA E HAMEED, 2011), entretanto, suas características são influenciadas, principalmente, pelo material precursor escolhido e pelo método utilizado na sua preparação. Além disso, a capacidade de adsorção do carvão é extremamente dependente da sua área superficial, distribuição de poros e a existência de grupos funcionais na superfície do material adsorvente (DURAL *et al*, 2011).

O tratamento de água potável utilizando carvão ativado sob a forma de CAP (carvão ativado pulverizado) ou CAG (carvão ativado granulado) depende da Estação de Tratamento de Água (ETA) e das condições da água bruta. Há disponível no mercado diversas variedades de carvões sendo fabricados e comercializados (BRANDÃO E SILVA, 2006), sendo sua escolha baseada em fatores como funcionalidade operacional da ETA, aspectos cinéticos envolvidos no processo de adsorção e técnico-econômicos (FERREIRA FILHO, 1996).

Uma tecnologia completamente aceita que possa ser eficiente e utilizada a qualquer estação de tratamento de água potável ainda não há. Assim a possibilidade de um polimento inicial, com o uso de um carvão ativado pulverizado oriundo de resíduos disponíveis torna-se um excelente trabalho que possa resolver questões operacionais nas estações de tratamentos e garantir água potável de melhor qualidade aos consumidores.

Desta forma, este trabalho visa avaliar o carvão ativado de caroço de pêssigo, como alternativa para remoção de compostos orgânicos contaminantes, oriundos de processos de cianobactérias, conhecidos como MIB e geosmina e o herbicida atrazina, em águas de abastecimento.

1.1. Objetivos

1.1.1. Geral

Avaliar a capacidade de redução da concentração de compostos orgânicos voláteis, que conferem odor e gosto, tais como 2-metilisoborneol (MIB) e trans-1, 10 dimetil-trans-9-decalol (geosmina) e redução da concentração de atrazina (ATZ) em águas de abastecimento público com aplicação de carvão ativado de caroço de pêssigo.

1.1.2. Específicos

- Produzir e caracterizar o carvão ativado pulverizado de caroço de pêssego.
- Comparar as características físico-químicas dos diferentes carvões (vegetais e minerais) comerciais utilizados na adsorção dos compostos orgânicos voláteis e comparar esses parâmetros com o carvão de caroço de pêssego.
- Avaliar a capacidade de adsorção (ng g^{-1}) do carvão de caroço de pêssego para redução dos teores de MIB e geosmina.
- Avaliar a capacidade de adsorção ($\mu\text{g g}^{-1}$) do carvão de caroço de pêssego para redução da concentração de atrazina em solução aquosa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Contaminantes MIB e Geosmina

O interesse crescente por uma maior eficiência no tratamento da água potável provém, principalmente, pelo aumento da demanda de consumo de água em virtude do crescimento da população.

Nos últimos anos, o aumento da população em enormes conglomerados urbanos tem sido responsável pelo aumento da contaminação de águas superficiais e subterrâneas (PÁDUA, 2009).

Segundo Gonçalves (2009), a escassez pode ser de origem quantitativa, ou qualitativa, resultante, em alguns casos, de modificações na qualidade da água pela poluição. Diversas regiões encontram-se sob estresse hídrico, embora haja grande disponibilidade de recurso hídrico.

Dos ambientes aquáticos continentais, cerca de 30 a 50 % possuem excesso de nutrientes o que causa a Eutrofização de suas águas. Os maiores registros de mananciais eutrofizados situam-se em locais próximos a centros urbanos e áreas agrícolas, onde as descargas de nutrientes essenciais aos organismos são mais intensas (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

A principal preocupação com o aumento da ocorrência de florações de cianobactérias em mananciais é a capacidade de esses microrganismos produzirem e liberarem para o meio líquido toxinas (cianotoxinas) que podem afetar a saúde humana, tanto pela ingestão de água como por contato em atividades de recreação no ambiente, ou ainda pelo consumo de pescado contaminado.

As cianotoxinas não são removidas pelo tratamento convencional de águas, necessitando de tecnologias efetivas e de custos elevados. O crescimento acelerado da floração de cianobactérias pode causar obstruções e entupimento de canalizações e filtros nas ETA's, sendo o efeito de dificultar o tratamento da água, o mais maléfico, gerando espécies químicas que proporcionam gosto e odor mesmo após o tratamento (CHORUS E BARTRAM, 1999).

Dentre os compostos orgânicos naturais responsáveis por conferir sabor e odor às águas oriundas dos mananciais, destacam-se o MIB (1,2,7,7-tetrametilbicyclo- [2.2.1] heptan-2-ol, ou

simplesmente 2-metilisorborneol) e a geosmina (Trans-1,10-Dimethyl-trans-9-decalol). Algumas propriedades físico-químicas do MIB e geosmina são apresentadas na Tabela 1. Os valores de pressão de vapor e da Constante de Henry nos fornecem informações sobre a solubilidade desses compostos em soluções aquosas.

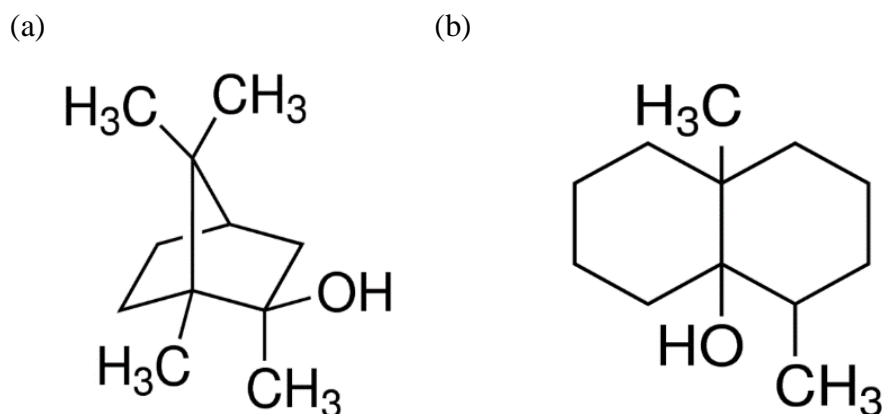
TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO MIB E GEOSMINA

Propriedade	MIB (2-metilisorborneol)	Geosmina (1,10-Dimethyl – trans-9-decalol)
Odor / Sabor	Mofo	Terra
Fórmula molecular	C ₁₁ H ₂₀ O	C ₁₂ H ₂₂ O
Massa molecular (g mol ⁻¹)	168	182
Solubilidade a 25°C (mg L ⁻¹)	194,5	150,2
Pressão de Vapor (atm)	6,68 x 10 ⁻⁵	65,49 x 10 ⁻⁵
Constante de Henry (atm m ³ mol ⁻¹)	5,76 x 10 ⁻⁵	6,66 x 10 ⁻⁵

FONTE: Adaptado de YONG (1998)

De acordo com Freitas (2008), inúmeros tratamentos convencionais para a remoção total de MIB e geosmina (Figura 1) dissolvidos na água, têm se apresentados ineficientes. De acordo com suas fórmulas moleculares, tratam se de álcoois terciários, de baixa reatividade, portanto, muito resistentes ao cloro, cloramina e dióxido de carbono.

FIGURA 1 – MOLÉCULA DE MIB (a) E MOLÉCULA DE GEOSMINA (b)



FONTE: WESTERHOFF *et al.*, 2005

As instalações de Estações de Tratamento de Águas (ETA's) tradicionais consideram como objetivos principais a remoção de material particulado e cor aparente, juntamente com a produção de água segura vinculada ao ponto microbiológico e químico. Na sua maioria não contemplam tratamentos específicos para compostos orgânicos voláteis presentes na água que causam gosto e odor, como MIB e geosmina.

Os parâmetros de qualidade de água encontram-se estabelecidos em valores máximos permissíveis, regulamentados pela Lei de Potabilidade 2914/2011, já as análises de sabor e odor apresentam dificuldades, relacionadas a ausência de regulamentação, à variedade de compostos químicos que não causam malefícios à saúde, porém consistem em recorrentes reclamações dos consumidores. São passíveis de serem percebidos sensorialmente (olfato e paladar) a concentrações inferiores a 5 ng L⁻¹ (BENDATI *et. al.*, 2005).

Há uma série de tratamentos, com diversos esquemas possíveis e propostos por diversos autores, que visam cumprir com as exigências em termos dos parâmetros de potabilidade, como de disponibilidade de água tratada, a fim de distribuir às populações águas com qualidade e quantidade necessária. Porém, os tratamentos tradicionais têm se apresentado ineficazes para a redução e remoção das concentrações de MIB e geosmina (DI BERNARDO E PAZ, 2008).

Segundo Kim *et al* (1997) os tratamentos convencionais (coagulação/floculação/sedimentação/filtração) têm indicado remoções mínimas de 12 % e 21 %, respectivamente para geosmina e MIB. Assim, os processos que constituem o sistema convencional, em geral, garantem água potável segura considerando a forma microbiológica e sanitária. Porém, a presença de odor e gosto tem causado problemas e rejeição por parte dos consumidores, tornando isso um dos grandes problemas atuais de tratamento de água.

Para remoção de MIB e geosmina em estações de tratamento inúmeros estudos têm sido investigados, entre os métodos mais utilizados estão os tratamentos biológicos, processos por adsorção com carvão ativado a partir de diversos materiais precursores e processos de oxidação, com oxidantes fortes como ozônio (SRINIVASAN; SORIAL, 2011).

Processos oxidativos avançados (POA's) com a utilização de ozônio, UV e H₂O₂ têm sido aplicados para remoção de MIB e geosmina, entretanto MIB e geosmina foram persistentes à reação com ozônio e não houve redução das concentrações aos níveis de limite sensoriais (SRINIVASAN; SORIAL, 2011).

Nesse mesmo estudo, foi demonstrado que a remoção de MIB e geosmina por POA's é dependente em vários parâmetros, pH e concentração de matéria orgânica natural. O estudo também concluiu que é necessário um tratamento inicial, como polimento, durante a ozonização de MIB. Ainda é saliente os custos de investimentos e energia com estas tecnologias, principalmente em grandes escalas.

Em tratamentos biológicos com biofiltração, utilizando biorreator com areia, demonstraram resultados satisfatórios de remoção de MIB e geosmina. Porém nesses tratamentos, houve biodegradação muito mais rápida de MIB e lenta da geosmina, ainda uma taxa de reação dependente da concentração inicial do inóculo e não dos contaminantes (ZAT *et al*, 2011).

As tecnologias envolvendo POA's e biofiltros tem apresentado dificuldades quanto a remoção da concentração quando há níveis elevados de MIB e geosmina, bem como em relação aos custos operacionais, dimensionamento e infraestrutura das ETA's.

Inúmeras pesquisas avaliaram a possibilidade de combinar diferentes tecnologias com o intuito de aumentar a taxa de remoção de MIB e geosmina. Todos os processos de técnicas combinadas sugerem uma etapa de polimento ou remoção completa dos contaminantes.

Esses compostos orgânicos, constituem parâmetros organolépticos de potabilidade da água, assim a identificação, qualificação e quantificação MIB e geosmina na água são indispensáveis uma vez que afetam a aceitação pelos consumidores de água potável e excedem o limiar de percepção humana.

Os métodos qualitativos ou sensoriais normalmente são simples e não apresentam dificuldades de implantação, o que leva a ampla difusão entre as companhias de abastecimento, todavia, considerando que são perceptíveis em concentrações extremamente baixas, a detecção e análise quantitativa requerem técnicas aprimoradas e métodos analíticos complexos que demandam muito tempo (WATSON, *et al*, 2000).

Existem diversos métodos analíticos para quantificação de MIB e geosmina, no entanto esses exigem técnicas de pré-concentração, extração de amostras e detecção por instrumento com cromatógrafo a gás e espectro de massa (CG-MS).

Métodos de extração líquido-líquido (ELL), purga e armadilha (P&T) e extração em fase gasosa, os quais quantificam em níveis de ng L^{-1} , exigem grandes volumes de amostras, possuem baixo rendimento de amostras e apresentam altos custos, investimentos em equipamentos e mão de obra qualificada.

A combinação da técnica de microextração em fase sólida (SPME) e CG-MS, fornece uma extração rápida, sem extrações subsequentes e procedimento analítico simples usando *headspace*, tornando o método padrão para detecção de MIB e geosmina (LLOYD *et al*, 1998). Lloyd *et al* (1998) também realizaram inúmeros experimentos para otimização desse método, variando tamanho do frasco, tempo de exposição à fibra SPME, e temperatura de amostragem.

Uma contribuição valiosa foi realizada por Saito *et al* (2008), conhecida por HS-SPME-GC-MS, metodologia de análise de MIB e geosmina, que realiza análise usando amostragem no *headspace* estático, atingindo limites de detecção abaixo de 1 pg L^{-1} .

A utilização do *headspace* estático HS-GC-MS permite analisar inúmeras amostras automaticamente e é considerada uma técnica simples e robusta. Nakamura *et al* (2005) aperfeiçoou o método *staticheadspace*-GC-MS, usando o modo de pressão em rampa, conseguindo alta sensibilidade em amostras aquosas.

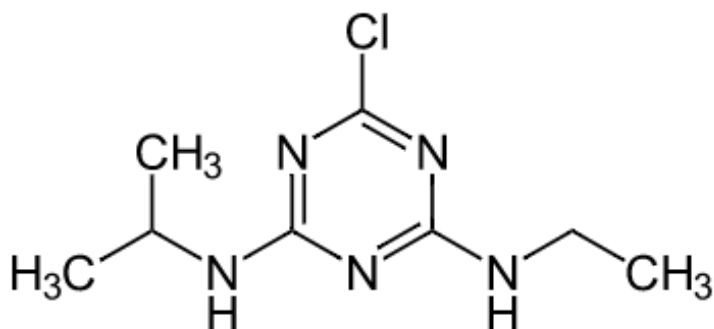
2.2. Contaminante Atrazina

A atrazina (2-cloro-4-(etilamino)-6-isopropilamino-s-triazina) representa um agroquímico da classe das s-triazinas, largamente utilizado no Brasil, muito utilizadas no controle de ervas daninhas, especialmente em culturas de milho, sorgo, cana-de-açúcar, abacaxi, nozes de macadâmia e soja, devido ao seu mecanismo de ação na inibição do crescimento destas plantas pela interferência no funcionamento normal da fotossíntese, e caracteriza-se como um composto medianamente tóxico.

Suas propriedades foram descobertas no ano de 1952, sendo aplicadas primeiramente na Europa em 1954. Sua ação seletiva e suas propriedades químicas foram reportadas pela primeira vez em 1955 (COELHO, 2002; GHOSH; PHILIP, 2006; GRAYMORE; STAGNITI; ALLINSON, 2001; KONEVA, 2004; MARECIK *et al.*, 2008; RODRIGUEZ; HARKIN, 1997).

A atrazina corresponde a um composto estranho a natureza e de difícil degradação, podendo ser associado a poluição ambiental, as propriedades físico-químicas da atrazina podem ser observadas na Tabela 2 e sua estrutura molecular está apresentada na Figura 2.

FIGURA 2 – FÓRMULA ESTRUTURAL DA ATRAZINA



FONTE: Adaptado de COELHO (2012)

TABELA 2 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO HERBICIDA ATRAZINA

Propriedade	
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Massa molecular (g mol ⁻¹)	215,69
Solubilidade a 25°C (mg L ⁻¹)	33
Pressão de Vapor (MPa)	0,04
pKa (21°C)	1,7

FONTE: Adaptado de COELHO (2012)

A atrazina é um herbicida acessível e eficaz, por isso é muito utilizado em relação a outros herbicidas. Sua presença nos ambientes aquáticos tem sido detectada devido aos problemas que tem causado a biota. Ela apresenta alta toxicidade em populações de peixes, anfíbios, e fitoplâncton, além de haver um número crescente de relatos indicando uma relação entre a contaminação ambiental por atrazina e aumento da incidência de muitas doenças humanas (GRAYMORE; STAGNITI; ALLINSON, 2001; MARECIK *et al.*, 2008).

Segundo a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, a atrazina é classificada como toxicidade III, considerado mediamente tóxicos, sendo o valor máximo permitido (VMP) em águas de abastecimento $2 \mu\text{g L}^{-1}$. Diversos estudos relatam níveis acima de $10,4 \mu\text{g L}^{-1}$ em água potável no estado de São Paulo (SANTOS, 2013).

Por ser altamente solúvel em água (pK_a 1,7), a ATZ tem elevado potencial de lixiviação, principalmente em solos porosos. Assim, a contaminação deste agroquímico, depende também da intensidade de chuvas, o que contribui no aumento do carreamento dessa substância para mananciais superficiais e subterrâneos (GRAYMORE; STAGNITI; ALLINSON, 2001).

O desafio da remoção de substâncias químicas e microcontaminantes, impôs o desenvolvimento e emprego de outras técnicas de tratamento, como carvão ativado, oxidação, precipitação química e volatilização, além de processos de separação por membranas, como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (PROSAB 5, 2009).

A utilização desses métodos em série contempla etapas de oxidação – coagulação – adsorção, apresentando excelentes resultados, porém demandam investimentos altos e alterações nas instalações das ETA's.

No caso dos pesticidas, muitas são as tecnologias para remoção destes da água para consumo humano, entretanto, ainda que existam processos eficazes para remoção desses compostos, sua presença na água a ser tratada é indesejável. É importante, todavia, considerar a viabilidade técnica, econômica e possibilidade de geração de subprodutos tóxicos durante esses processos.

É importante a identificação e quantificação da atrazina em águas de abastecimento, devido principalmente ao seu amplo uso como herbicida e reações adversas à saúde. Para a detecção e quantificação da atrazina há inúmeros procedimentos analíticos desde a voltametria até técnicas mais complexas como espectrométricas e cromatográficas. A escolha do método depende do tempo para realizar as análises, quantidade de amostras, sensibilidade necessária e custos.

Dentre as técnicas mais utilizadas para qualificação e quantificação de atrazina estão cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida de alta performance (HPLC), espectrofotometria UV e métodos eletroquímicos.

Armas *et al* (2007) utilizaram de técnicas cromatográficas, especificamente a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), com UV-vis acoplado, para determinar vários herbicidas, entre eles a atrazina. Martinazzo *et al* (2011), determinaram a quantidade de atrazina adsorvida por latossolos em seus estudos utilizando a técnica de cromatografia gasosa.

A atrazina, assim como outros compostos da classe das s-triazinas, são melhores detectadas por cromatografia gasosa com detector de nitrogênio-fósforo, devido à presença de nitrogênio na molécula, entretanto essas moléculas podem ser detectadas por HPLC, com uma sensibilidade menor (DURAND, *et al*, 1992).

Na busca por procedimentos com maior simplicidade, rapidez e de menor custo as técnicas espectroscópicas se apresentam como alternativas viáveis, muitas vezes com limites de quantificação compatíveis com a concentração desses compostos.

Coelho (2012) aplicou a espectrofotometria UV para a análise do comportamento do carvão proposto em seu estudo, em relação a adsorção de ATZ, posteriormente a cromatografia gasosa para validar seus experimentos.

A espectrofotometria UV-vis é um procedimento analítico fundamentado na lei de Lambert-Beer (equação 1) que utiliza a luz para medir as concentrações químicas. Quando a luz é absorvida por uma amostra, a energia radiante do feixe de luz diminui. O espectro é a representação gráfica de energia radiante, ou espectro eletromagnético. A equação de Beer é um fundamento matemático para medidas de absorção de radiação por amostras nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético.

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -Ebc \quad \text{equação 1}$$

Onde:

A = absorvância;

P₀ = potência da radiação monocromática que incide a amostra

P = potência da radiação que emerge da amostra

E = Absortividade molar (característico do adsorvente)

b = distância percorrida pelo feixe através da amostra

c = concentração do adsorvato

2.3. Tecnologia de produção de carvão ativado

2.3.1. Carvão ativado

Na busca de solucionar problemas relacionados a cianotoxinas, a fim de produzir água potável segura ao consumo, muitas tecnologias de tratamento têm sido avaliadas. Os métodos de tratamento podem ser controlados com diferentes graus de efetividade, por meio do controle operacional e avaliação da eficiência na remoção dos contaminantes. Vários processos, tais como métodos oxidativos avançados associados a adsorção com filtração em carvão ativado granular e processos biológicos são mais comumente estudadas para remoção de compostos orgânicos naturais e sintéticos (BENTAMA *et al.*, 2004).

A eliminação de espécies voláteis vinculada a processos físicos não são efetivos para contaminantes como geosmina e MIB, uma vez que o baixo valor da constante de Henry (Tabela 1), parâmetro que indica a solubilidade dos gases a uma determinada pressão parcial, desfavorece o processo.

O uso do carvão ativado, tanto na forma pulverizada (CAP) quanto na forma granular (CAG), tem sido utilizado frequentemente em muitas plantas de tratamento como alternativa a remoção dos compostos orgânicos voláteis. Justamente pela sua elevada capacidade de remoção de matéria orgânica solúvel, houve uma grande expansão no seu consumo na Europa e América do Norte nas últimas três décadas.

A eficácia da adsorção do carvão ativado na remoção da concentração de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento é diretamente dependente da concentração de compostos orgânicos voláteis presentes na fase líquida, uma vez que o processo de adsorção não apresenta seletividade.

Assim, ambas as classes de compostos são adsorvidas competitivamente pelos mesmos sítios de adsorção do carvão ativado e a remoção de MIB e geosmina passa pela maximização da remoção de compostos orgânicos voláteis (COV's) em águas de abastecimento (FERREIRA FILHO, 2006).

O carvão ativado é um material carbonáceo com boa área superficial específica, de estrutura porosa, apresentando uma pequena presença de heteroátomos, principalmente oxigênio, ligados aos átomos de carbono. Proporciona uma área superficial interna que se

estende de $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (PERUZZO, 2003). Por possuir uma elevada área superficial específica e porosidade altamente desenvolvida, lhe confere a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto em fase líquida quanto gasosa (MACEDO, 2005).

A estrutura do carvão ativado é basicamente constituída por uma base gráfitica, em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, tais quais, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais. A estrutura de um carvão ativado pode ser visualizada como faixas de compostos aromáticos, ligadas entre si, assemelhando-se a uma mistura de “raspas de madeira” com espaços vazios de dimensões variáveis entre as camadas, constituindo os poros (COUTO, 2009).

A primeira aplicação em grande escala ocorreu em 1854, quando o prefeito de Londres ordenou a instalação de filtros de carvão vegetal em todos os sistemas de ventilação de esgotos para eliminar os odores desagradáveis. Em 1872, máscaras gasosas com filtros de carvão foram usadas em indústrias químicas para impedir a inalação de vapores de mercúrio (BRANDÃO, 2006). Já o termo adsorção foi utilizado pela primeira vez em 1881 por Kayser para descrever a captação de gases por carvões.

O carvão ativado é definido por características como a forma, tamanho da partícula, volume do poro, área superficial, estrutura do microporo, distribuição de tamanho do poro e características físicas e químicas da superfície. A partir das modificações de todos esses parâmetros obtém-se diferentes tipos de carvão e de características melhoradas, o que lhes confere maior capacidade adsortiva (tanto em fase líquida quanto gasosa).

A porosidade é dada pelo grau de desordem das camadas e espaços ou poros (interstícios) que se abrem no processo de pirólise do material carbonáceo.

2.3.2. Material precursor

Chama-se material precursor a matéria prima a ser utilizada para a fabricação do material adsorvente. Qualquer material com alto teor de carbono pode ser transformado em carvão ativado, como, por exemplo, lignina, madeira, hulha, carvões minerais (antracito, betuminoso, linhito), cascas de coco, de arroz, de nozes, ossos de animais, caroços de frutas, grão de café, entre outros.

Os precursores do carvão ativado são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico, sem que haja fusão ou abrandamento que impeça a formação de microporos. Caso a porosidade dos precursores seja baixa, é necessário ativá-los (CLAUDINO, 2003).

Os principais precursores do carvão ativado produzido em escala comercial são as madeiras do pinus e do eucalipto. Sendo que a principal utilização das madeiras do pinus e do eucalipto é na produção de papel e celulose, o Brasil encontra-se, atualmente, em falta de matéria prima para a produção de carvão ativado. Embora este insumo venha desempenhando um papel muito importante, ele possui uma produção inferior à sua crescente demanda. Dessa forma, estudos referentes à preparação de carvão ativado produzidos a partir de resíduos podem nos trazer, além de benefícios ambientais, soluções na busca por matérias-primas mais baratas e abundantes (NUNES, 2009).

Pode ser produzido a partir de matérias primas mais duras, como casca de coco e babaçu, resultando um produto de estrutura mais rígida, proporcionando alta dureza, permitindo regenerações sucessivas, que podem ser realizadas através de vapor, solventes ou ar comprimido.

A ativação do carvão se processa em duas etapas: a carbonização (queima) do material carbonáceo, e pela ativação propriamente dita. Suas características químicas e estrutura porosa definem seu desempenho. Embora as condições de processamento possam ter alguma influência na estrutura e propriedade do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor (CLARK, 2010).

2.3.3. Carbonização e Ativação do Material precursor

Carbonização consiste na pirólise, tratamento térmico com temperaturas entre 200 °C e 700 °C, da matéria carbonácea em atmosfera inerte, visando à eliminação de materiais voláteis, gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄) e elementos que não constituem o arranjo carbônico. Resulta em uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação (CLARK, 2010). Isso é realizado de tal forma que esse aquecimento contínuo possibilita a obtenção de uma estrutura parcialmente ordenada de cadeia curta com formação de lamelas gráficas distorcidas.

Durante esse tratamento térmico, biopolímeros do material precursor, se decompõem e perdem constituintes como N_2 , O_2 e H_2 , os quais escapam como produtos voláteis. Simultaneamente há perda de moléculas orgânicas de diferentes tamanhos de cadeia (álcoois, ácidos, cetonas, etc.). O carvão obtido pela carbonização do material celulósico é essencialmente microporoso, contudo essa microporosidade pode tornar-se preenchida ou parcialmente bloqueada pelos produtos de decomposição. Então, para aumentar o volume dos microporos torna-se necessário fazer a ativação (CLARK, 2010).

A ativação envolve alguma forma de ataque físico ou químico, após a etapa de carbonização. Os processos de ativação visam à obtenção de um carvão microporoso, pela retirada de componentes orgânicos como o alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos que possam obstruir os poros. Estas técnicas levam a formação de sítios eletricamente instaurados, com intensificada capacidade adsortiva (ROCHA *et al*, 2006).

A ativação física é o processo pelo qual o precursor desenvolve uma estrutura porosa, aumentando sua área superficial, pela ação de um tratamento térmico a uma temperatura que pode variar na faixa de 700 °C a 1000 °C sob o fluxo de um apropriado gás oxidante, vapor de água, CO_2 ou ar atmosférico, usados individualmente ou combinados.

Já na ativação química o precursor é impregnado com um agente ativador, podendo este ser o ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco ($ZnCl_2$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de sódio (NaOH) e outros, seguido de aquecimento na ordem de 600 °C. Nesse processo, no entanto, todos os agentes químicos utilizados são desidratados, o que influencia na decomposição pirolítica e desta forma ocorre a inibição da formação de piche na entrada dos poros (SILVA, 2006).

O caroço de azeitona foi utilizado por Alvim-Ferraz e Gaspar (2004) como matéria prima de carvão ativado, o processo de ativação foi conduzido sob fluxo de CO_2 a 800 °C, o que caracteriza ativação física. O produto da ativação apresentou uma área superficial BET de $1190 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Qi *et al* (2004) produziram carvão ativado a partir do uso de cascas de arroz, submetendo o material à carbonização e posteriormente a ativação química. A faixa de temperatura de 300 °C a 500 °C foi utilizada para a carbonização desse material em presença de nitrogênio (N_2).

Na ativação química utilizou-se hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH) como agentes ativantes, sob fluxo de nitrogênio elevou se a temperatura a 700 °C por 1 h. Em seguida o produto foi lavado com água destilada e seco a 120 °C, apresentando uma área superficial máxima de 2721 m²g⁻¹.

A busca pelo desenvolvimento e produção de novos carvões a partir de matérias primas alternativas, objetiva minimizar a relação custo/benefício. Assim, inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de se obter os adsorventes de matérias primas de baixo custo originada, sobretudo, de resíduos agrícolas e/ou rejeitos industriais.

2.3.4. Fenômeno da Adsorção

Consiste em adsorção o fenômeno onde um componente é transferido da fase líquida para a superfície de um sólido. Essa transferência pode se dar de forma física ou química.

O fenômeno pelo qual as moléculas de um fluido (gás, vapor ou líquido) migram espontaneamente para a superfície do sólido, sem que haja uma reação química é chamada de adsorção física ou fisissorção. A adsorção física atinge rapidamente o equilíbrio (reversível), ocorre por uma diferença de energia ou força de atração, que tornam as moléculas fisicamente presas ao sólido. Essas forças são chamadas Forças de Van de Waals, a energia liberada é considerada baixa e as moléculas podem se sobrepor uma sobre as outras formando multicamadas (VALENCIA, 2007).

Na adsorção química (ou quimissorção) ocorre transformação química da molécula. Na maioria das vezes apresenta irreversibilidade na reação com altos valores de entalpia. Segundo Valencia (2007), corresponde a uma interação química, onde os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido sofrem reordenamento de orbitais e mudança de forma, similarmente a uma reação química.

O termo adsorbato se refere as espécies químicas retidas na superfície e o termo adsorvente à fase sólida sobre o qual os adsorbatos são retidos. O tempo de residência da molécula sobre a superfície depende diretamente da energia com a qual a molécula está sendo retida (SILVA, 2007).

Desta forma, em processos em batelada, uma agitação eficiente favorece a adsorção, ou seja, a transferência do soluto da fase líquida para a interface sólido-líquido. Segundo Inglezakis *et al* (2002), o equilíbrio da adsorção depende de fatores como temperatura, concentração inicial do adsorbato, natureza e massa do material adsorvente e principalmente do pH do sistema. Esse equilíbrio é evidenciado quando não há variação da concentração da solução em função do tempo.

O alcance do equilíbrio em estudos de adsorção em batelada se dá pela quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q) e a concentração final de soluto na solução (C_e), após o contato entre uma determinada massa (m) do material adsorvente e um volume (V) da solução de concentração inicial (C_o). A relação dos valores de q e C_e no equilíbrio fornece a isoterma de adsorção. Di Bernardo e Dantas (2005) afirmam que as isotermas são decisivas na escolha do adsorvente pois descrevem a interação desse com o adsorbato.

O carvão ativado é um dos adsorventes mais amplamente utilizados na adsorção de compostos orgânicos e moléculas inorgânicas de alto peso molecular, normalmente apresentando isotermas da classe H (“High affinity”) (PERUZZO,2003).

Isotermas de adsorção relacionam, a temperatura constante, a concentração do adsorbato na fase fluida e adsorvida, ou seja, a isoterma é a curva que relaciona a quantidade adsorvida com a massa inicial de adsorvente a partir da concentração restante na fase fluída após o equilíbrio. Fornecem informações que permitem identificar materiais adsorventes e quantidades totais necessárias para a operação de certo processo.

2.4. Caroço de pêssego

Originário da China, o pessegueiro é uma planta pertencente à família Rosaceae, cujos cultivares comerciais são da espécie *Prunus pérsica* (L.), inicialmente, era identificado como de origem Pérsia, que na verdade foi de onde originalmente se espalhou pela Europa (PELLENTIR, 2007).

O pêssego é a oitava fruta mais produzida no mundo, com 21 milhões de toneladas produzidos em uma área de 1,5 milhão de hectares e também, é uma das frutas mais consumidas in natura (FAO, 2012).

No Brasil, a cultura vem se expandindo consideravelmente nos últimos anos tendo em vista o grande potencial de mercado. Atualmente, o Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional (IBGE, 2013) responsável por cerca de 50% da produção brasileira que gira em torno de 230.000 toneladas (SEBRAE, 2007).

As perdas de processamento na indústria de pêssego em calda (cascas e caroço), consideradas como resíduos, podem variar de 10 % a 25 %, de acordo com o diâmetro da fruta, chegando seu rendimento a atingir apenas 75 % para diâmetros abaixo de 4,5 cm (PELLENTIR, 2007). Quase que a totalidade desses resíduos é constituída por sementes e caroços, ocasionando problemas tecnológicos para as indústrias de alimentos (AQUINO *et al*, 2010).

A grande distância dos principais centros consumidores, obstáculo para a comercialização do fruto in natura, levou a instalação na região de várias empresas do setor agroindustrial, como consequência, as indústrias geram uma grande quantidade de caroços de pêssegos, que atualmente são descartados e depositados em aterros sem que haja qualquer conformidade com as leis ambientais, originando problemas ao meio ambiente.

Considerando o elevado índice de desperdício e os impactos ambientais torna-se necessário a busca por alternativas de aproveitamento viáveis para redução e/ou eliminação desses resíduos da agroindústria.

De acordo com o cenário apresentado, o caroço de pêssego torna se um resíduo agroindustrial relevante e com potencial para utilização como material precursor de carvão ativado.

Gerçel *et al* (2009) realizaram estudos de remoção de corantes em solução aquosa com uso de carvão ativado a partir de caroço de pêssego como adsorvente. As capacidades máximas de adsorção encontradas foram de 427 a 667 mg g⁻¹ e apresentam conformidade com o modelo de isoterma de adsorção de Langmuir. Esses autores realizaram um comparativo da capacidade de adsorção com diversos adsorventes para remoção de corantes no qual os resultados do carvão ativado foram mais significativos, corroborando seu potencial como adsorvente para o tratamento e remoção de efluentes contaminados com corantes.

3. METODOLOGIA

3.1. Obtenção e ativação do caroço de pêsego

A matéria prima utilizada foi obtida a partir da carbonização, ativação e pulverização do caroço de pêsego in natura (Figura 3 (a)). Os processos de carbonização foram realizados utilizando queima controlada em fornos refratários convencionais, convecção de ar (oxigênio como agente oxidante) e altas temperaturas (de 260 °C a 432 °C). A ativação física do caroço de pêsego carbonizado (Figura 3 (b)) foi por meio de injeção de vapor e ar (oxigênio) em um forno refratário a altas temperaturas (acima de 600 °C), em um tempo de reação de cerca de 4 horas. A matéria-prima e estrutura foi gentilmente fornecida pela AlphaCarbo Ltda.

Foi realizada uma coleta aleatória do caroço de pêsego ativado (Figura 3 (c)), homogeneizada e armazenada em frascos plásticos em quantidade suficiente para a caracterização completa e posterior aplicação.

FIGURA 3 – CAROÇO DE PÊSEGO IN NATURA (a); CAROÇO DE PÊSEGO CARBONIZADO (b); CAROÇO DE PÊSEGO ATIVADO (c)



FONTE: O autor (2015).

Os resultados de caracterização do carvão ativado de caroço de pêsego (CACP) foi comparado com outros tipos de carvão ativado disponíveis no mercado (carvão ativado pulverizado de pinus comercial (CAPP); carvão ativado betuminoso comercial (CABe) e carvão ativado de babaçu comercial (CABa).

As caracterizações das amostras de carvões foram realizadas com base em análises padrão utilizadas para a avaliação de carvões ativados comerciais. As análises foram realizadas seguindo as metodologias documentadas pela ASTM (American Society Test Methods) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Entre elas, o teor de umidade (ASTM D2867-17), o teor de cinzas (ASTM D 2866-99), granulometria (ABNT NBR 12075), determinação do número de iodo (ASTM D 4607-99), adsorção de caramelo (JIS K 1474, 2007), determinação do pH (ASTM D 3838-99), determinação do poder calorífico (ABNT NBR 8633), porosidade (ABNT NBR 9165-85), teor de voláteis e carbono fixo (ADAD, 1982) e densidade aparente (ASTM D 2854-96).

As superfícies das amostras de carvões foram investigadas quanto a morfologia, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo TM3000, marca Hitachi, acoplado a um sistema de energia dispersiva (EDS - Electron Dispersive System), modelo SwiftED3000 instalado nas dependências da UNICENTRO. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e no suporte de amostra foi utilizado uma fita de carbono dupla face.

A área superficial B.E.T e o volume de poros dos carvões ativados foram determinados pela adsorção de N_2 à 77 K, pela aplicação da isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume total de poros foi estimado pelo volume de N_2 adsorvido em uma pressão relativa alta. O método Horvath-Kawazoe (HK) foi aplicado para determinar o volume da área superficial de microporos, que se baseia em princípios mecânicos estatísticos e termodinâmicos. O volume e área de meso e macroporos foram obtidos pela diferença entre o volume e a área de microporos em relação ao volume e área total, respectivamente (BRUNAUER; EMMETT; TELLER., 1938). As medidas foram realizadas em um equipamento QUANTACHROME AUTOSORB, pertencente às instalações da UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2. Adsorção dos contaminantes MIB e Geosmina

Para determinar a capacidade de adsorção do CACP foi utilizada a metodologia ASTM D3860-98 (2014). Amostra de CACP foi preparada e peneirada, de modo que 95 % do material passou através de uma peneira de malha US#325 por triagem úmida ou equivalente, e seca no forno de acordo o método ASTM D2867-17 (2017).

As massas dos carvões ativados (0,0025 a 0,0500 g) e dos volumes das amostras de soluções que foram utilizados para as concentrações esperadas de contaminantes (constituintes) foram baseados no procedimento ASTM D3860-98 (2014).

A avaliação da capacidade adsortiva do CACP, foi realizada em duas etapas. Inicialmente com amostras de água dopadas com MIB e geosmina, e em seguida com amostras de água bruta (laudo anexo 9.3) coletadas da ETA – SANEPAR de Guarapuava-PR.

O instrumento utilizado para simular o tempo de contato do carvão com as soluções das amostras foi um JAR-TEST JT102 da marca Milan. O padrão misto de MIB e geosmina foi adquirido da Supelco a uma concentração de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ em metanol. Foi preparada uma solução padrão em metanol na concentração de 3000 ng L^{-1} . O metanol, grau HPLC e o cloreto de sódio (NaCl) utilizado, em grau analítico, foram adquiridos da Merck.

Amostras de água, em volume de 500 mL, foram dopadas com a solução padrão em metanol e acondicionadas em JAR-TEST para agitação por 30, 60 e 120 minutos em contato com o carvão. As diferentes massas de carvão ativado 0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0 e 50,0 mg foram acondicionadas nos frascos do JAR-TEST e identificadas como V1 (vaso1), V2, V3, V4, V5 e V6, respectivamente.

Esse procedimento foi realizado em triplicata para estabelecer o melhor tempo de contato com o CACP. Após contato com o carvão, alíquotas de 30 mL, de cada vaso, foram retiradas e filtradas em membrana $0,45 \mu\text{m}$, imediatamente acondicionadas em vials de 20 mL para detecção e quantificação da concentração de MIB e geosmina remanescente.

A determinação das concentrações de MIB e geosmina foram realizadas em cromatógrafo gasoso (Agilent 7890A) acoplado à espectrometria de massa (Agilent 5975), equipado com amostrador automático para separação e detecção dos componentes em *headspace* estático (NAKAMURA *et al*, 2005). A coluna utilizada foi HP-5ms UI (30m x 0,25mm x 0,25 μm) 5 % Fenil 95 % dimetilpolissiloxano.

Para injeção no *headspace*, foram coletadas alíquotas de 3 mL de cada um dos vials citados anteriormente, acondicionados em vials próprios para amostrador automático, imediatamente fechados e aquecidos a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 min com agitação elevada a 700 rpm e então 2,5 mL de gás de espaço livre foram amostrados a 30 psi.

A interface de voláteis foi mantida em 200 °C com um índice de divisão de 2:1 (splitless) combinado com rampa de entrada do gás transportador. Utilizou-se gás hélio 6.0, com pureza de 99,9999 %, como o gás portador com uma taxa de fluxo de coluna de 1,0 mL min⁻¹ (NAKAMURA *et al*, 2005).

Na entrada, a pressão foi mantida a 30 psi (taxa de fluxo da coluna: 4,4 mL min⁻¹) durante 1,5 min, e a temperatura da coluna foi mantida a 35 °C durante 1,5 min, passando a operar em rampa de temperatura até 280 °C.

A fonte de íons foi mantida a 230 °C. O detector MS ajustado para modo SIM, os íons de monitorização foram m/z 95 e 107 para MIB e m/z 112 e 125 para geosmina (NAKAMURA *et al*, 2005).

A seletividade do método utilizando *headspace* estático foi avaliada pela comparação dos tempos de retenção dos padrões e pela relação massa/carga das substâncias conforme Nakamura *et al* 2005, com a injeção de uma solução de 5000 ng L⁻¹ de MIB e geosmina.

A linearidade foi avaliada pela construção de uma curva de calibração com concentrações de 100 a 3000 ng L⁻¹, para cada ponto da curva de calibração foram preparadas três soluções padrão (água bruta dopada – soluções verdadeiras) de MIB e geosmina e a solução foi injetada em triplicata. A linearidade foi avaliada pela técnica de regressão linear e do teste de falta de ajuste no nível de 95% de confiança. Para testar a significância dos coeficientes da equação da curva de calibração (intercepto e sensibilidade do método) foi aplicado um teste t e intervalos de confiança foram construídos no mesmo nível de confiança, para estes coeficientes foi utilizado o software Minitab®.

Os limites de detecção e de quantificação foram obtidos utilizando a equação da curva de calibração. A determinação dos respectivos valores foi realizada a partir do desvio padrão do intercepto e da inclinação da curva de calibração (ICH, 2005).

As estimativas da repetitividade e da precisão intermediária foram obtidas pela preparação diária de 03 soluções padrão de MIB e Geosmina com concentrações de 10, 100 e 1000 ng L⁻¹ e injeção de cada solução em triplicata durante 03 dias. Os dados obtidos (submetidos a análise de variância – ANOVA) foram utilizados para o cálculo dos desvios padrão relativos (RSD%) de repetitividade e da precisão intermediária.

A quantidade de MIB e geosmina adsorvida pelo carvão (ng) e a quantidade destes constituintes adsorvido por massa de carvão q (ng g⁻¹) foram calculados conforme ASTM D3860-98 (2014) pela equação 2.

$$q = (C_o - C_e) \frac{V}{m} \quad \text{equação 2}$$

Onde:

q = capacidade de adsorção de carbono (ng de constituinte g⁻¹ de carvão);

C_o = concentração inicial (ng L⁻¹);

C_e = concentração em equilíbrio (ng L⁻¹);

V = volume (L);

m = massa de carvão ativado (g).

As isotermas de adsorção foram plotadas de acordo com a equação Langmuir para obter informações sobre a capacidade de adsorção do CACP e os constituintes MIB e geosmina. A escolha pelo modelo de Langmuir prevê uma representação simples do mecanismo do processo de adsorção e fornece uma expressão matemática relativamente simples.

3.3. Remoção do contaminante Atrazina

A quantificação do ATZ foi feita usando espectrofotometria na região ultravioleta a 222 nm (Spectrum Meter, Modelo SP-2000 UV) com uma cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico (ASSAKER; RIMA, 2012. TAN; LIM; LIM, 2013). Os estudos de adsorção foram realizados usando uma mesa agitadora (Tecnal TE-420). O padrão analítico de ATZ da Sigma-Aldrich também foi utilizado.

Amostras de água natural foram coletadas e filtradas por membrana de 0,45 µm para remover o material particulado em suspensão e, em seguida, foram adicionadas diferentes concentrações de ATZ para a avaliação da capacidade adsortiva do carvão ativado de caroço de pêssego – CACP.

Foram desenvolvidos estudos envolvendo pH (pH 4, pH 6 e pH 8), temperatura (25°C, 35°C e 50°C), tempo de contato (10 min, 30 min e 60 min), massa e capacidade adsortiva do CACP, a fim de obter as melhores condições para a remoção do ATZ em meio aquoso. Para avaliar a massa necessária do CACP para remover o ATZ das soluções de água, inúmeras experiências foram realizadas conforme recomendado pelas normas da American Society for Testing and Materials (ASTM D3860-98, 2014).

Dosagens diferentes de CACP (0,001 a 0,005 g) foram adicionadas em amostras de água ultrapura (50 mL) com concentrações variadas de ATZ (200 a 600 $\mu\text{g L}^{-1}$) em contato com diferentes massas de CACP (0,001 a 0,005 g), e permaneceu sob agitação constante por 2 horas. A capacidade adsortiva do ATZ pelo CACP foi calculada de acordo com a equação 2.

As melhores condições para a adsorção de ATZ (400 $\mu\text{g L}^{-1}$) por CACP ($m = 0,0025$ g) foram investigadas por meio do planejamento fatorial 2^3 , organizado por meio das variáveis pH, temperatura e tempo de agitação, em três níveis (inferior, superior e central) conforme Tabela 3.

TABELA 3 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA ADSORÇÃO DE ATZ EM CACP

Experimento	Condições experimentais
1°	pH = 8.00; 50°C; 60 min
2°	pH = 4.00; 50°C; 60 min
3°	pH = 8.00; 25°C; 60 min
4°	pH = 4.00; 25°C; 60 min
5°	pH = 8.00; 50°C; 10 min
6°	pH = 4.00; 50°C; 10 min
7°	pH = 8.00; 25°C; 10 min
8°	pH = 4.00; 25°C; 10 min
9°	pH = 6.00; 35°C; 30 min
10°	pH = 6.00; 35°C; 30 min

FONTE: O autor (2017).

As isotermas de adsorção foram plotadas de acordo com a equação Langmuir para obter informações sobre a capacidade de adsorção do CACP e a concentração de ATZ.

Após a otimização das melhores condições (pH 6,5, temperatura ambiente 25°C e contato de 10 min) de sorção do ATZ pelo CACP, aplicou-se o mesmo na adsorção de amostras reais dopadas com a herbicida afim de calcular a capacidade de adsorção frente aos interferentes naturais presentes na amostra.

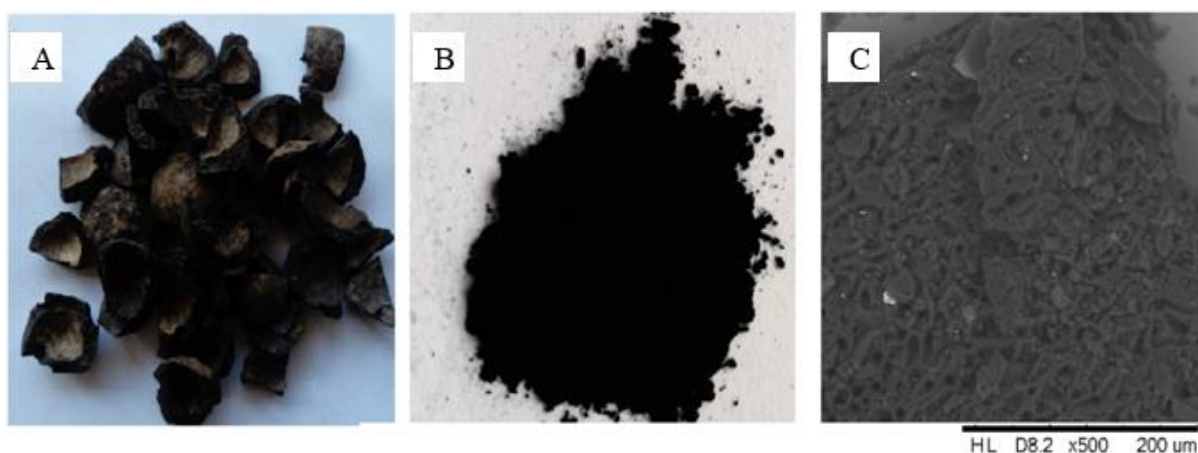
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do carvão ativado de caroço de pêsego

As características do carvão ativado dependem da matéria-prima usada, das condições de ativação e da natureza dos agentes ativantes. Com isso, cada processo terá propriedades de adsorção diferentes e usos diversificados.

A Figura 4 apresenta imagens do caroço de pêsego em pedaços (a), CACP pulverizado (b) e uma imagem de microscópio eletrônico de varredura (MEV) do CACP (c). Observa-se que o CACP apresenta uma superfície rica em poros (Fig.4(c)).

FIGURA 4 – IMAGENS DO CAROÇO DE PÊSSEGO EM PEDAÇOS (A), IMAGEM DO CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO DO CAROÇO DE PÊSSEGO (B) E IMAGEM AMPLIADA DO CARVÃO ATIVADO DE CAROÇO DE PÊSSEGO (C)



FONTE: O autor (2017).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, foi possível comparar as características do CACP proposto com carvões comerciais (pinus, betuminoso e babaçu).

O CACP apresentou o menor valor de umidade (7,01 %), e o menor valor de cinzas (2,76 %), fatores que influenciam positivamente a capacidade de adsorção, em concordância com o estudo de Alves *et al* (2005), no qual o valor de cinzas não deve exceder a 4 % e de umidade a 8 %. O CACP apresentou a menor quantidade de cinzas, indicando menor teor de compostos inorgânicos em relação aos demais carvões.

TABELA 4 - ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA DOS CARVÕES ATIVADOS ORIUNDOS DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS

Parâmetros	CACP	CAPP	CABe	CABa
Umidade (%)	7,01	12,20	10,03	13,02
Cinzas (%)	2,76	3,74	9,60	15,90
Poder Calorífico (cal kg ⁻¹)	7900	7340	6970	6058
Porosidade (%)	0,31	0,74	0,62	0,39
Teor de voláteis (%)	16,04	22,23	8,32	16,79
Carbono fixo (%)	74,18	61,83	71,89	54,94
Densidade Aparente (g mL ⁻¹)	0,68	0,26	0,30	0,63
Número de Iodo (mg g ⁻¹)	612	765	824	544
Adsorção de caramelo (%)	29,44	77,23	77,02	40,77
pH	7,71	9,46	8,02	7,94

FONTE: O autor (2017).

*CAPP: pinus; CABe: betuminoso; CABa: babaçu

Observou-se que o CAPP utilizado comercialmente apresentou valores mais altos em parâmetros como teor de voláteis e porosidade. O teor de material volátil, definido como os gases que são desprendidos durante a queima do carvão, depende da composição química da matéria-prima utilizada (material precursor), indicando que os carvões têm composição química diferente (CARMO, 1988).

O menor teor de voláteis do CACP corrobora e está de acordo com o resultado da porosidade (0,31 %), que foi aproximadamente 50 % menor do que o carvão comercial de pinus CAPP, pois quanto menor a quantidade de poros, menor o teor de voláteis. Além disso, a composição do produto residual vegetal exerce uma forte influência na porosidade do carvão ativado obtido, sendo que o alto teor de lignina tem um grande potencial para produzir estrutura de macroporos, enquanto a celulose produz materiais predominantemente microporosos (CABAL *et al*, 2009). Estima-se a partir do resultado obtido do teor de carbono fixo do CACP (74,18%), que o mesmo possui altos níveis de lignina e holocelulose (SANTOS *et al*, 2016). A imagem do CACP fornecida por MEV (Figura 4 (C)) confirma uma estrutura porosa e presença de macro e microporos.

De acordo com Trugilho e Silva (2001), o estudo de um carvão produzido a partir de eucalipto apresentou um baixo teor de materiais voláteis e altos níveis de carbono fixo, consequentemente um aumento do poder calorífico do material.

O carvão de CACP apresentou o maior valor de poder calorífico (7900 cal kg^{-1}) em relação aos demais, indicando maior quantidade de energia interna. Novamente, o CABa apresentou o menor valor calorífico frente as demais amostras (6058 cal kg^{-1}). Segundo Trugilho e Silva (2001), valores altos de poder calorífico sugerem uma grande potencialidade energética e industrial do carvão vegetal proveniente dessa matéria-prima.

No processo de ativação, o reagente de ativação e a temperatura da carbonização são fatores que podem contribuir com a magnitude de porosidade do carvão, pois influenciam a área e as características da porosidade do carvão ativado produzido (TAY e KARAGÖZ, 2009).

As características de adsorção do carvão ativado são determinadas pelas estruturas dos poros (magnitude e distribuição do volume de poros) e grupos funcionais determinantes das características ácido-base do carvão ativado (AHMEDNA *et al*, 2009; AWORN *et al*, 2008). Matérias-primas de resíduos de frutas, como sementes e cascas de avelã, quando submetidas à ativação em altas temperaturas, apresentam grande área superficial e alto desenvolvimento de microporos (TAY e KARAGÖZ, 2009). A existência de microporos é propícia para a adsorção em fase gasosa, assim como meso e macroporos são indicados para adsorção no estado líquido (TENG e LIN, 2002).

Os valores de pH para todos os carvões analisados estão em caráter neutro a alcalino. O pH é determinante na carga do adsorvente. Essa carga depende do pH do meio e das características de superfície (ALVES *et al*, 2005), sobre essa superfície uma carga proveniente da dissociação dos grupos funcionais, ou da adsorção de íons da solução, logo o pH pode interferir na troca iônica do adsorvente favorecendo o processo de adsorção.

Nos processos de aplicação em batelada, a densidade é importante porque determina o tempo que a partícula de carvão ativado leva para decantar. Carvões mais densos decantam mais rapidamente, diminuindo assim o tempo de contato com a água contaminada. Nessas condições o processo necessita de um sistema eficiente de agitação pode estabilizar esta variável (NEWCOMBE *et al*, 1997).

A densidade aparente está diretamente relacionada ao nível de ativação do adsorvente e à origem da matéria-prima. Carvões ativados que têm origem da madeira de pinus (CAPP) são produtos leves e associado ao alto número de iodo (765 mg g^{-1}), que indica uma alta área superficial desenvolvida, e apresentam baixas densidades aparente ($0,26 \text{ g mL}^{-1}$).

O CABe, apesar de ser um produto de origem mineral, apresentou baixa densidade devido à grande área superficial desenvolvida na ativação (número de iodo 824 mg g^{-1}). Já os carvões CACP e o CABa apresentaram altos valores de densidade, que são atribuídos ao menor número de iodo (612 e 544 mg g^{-1} , respectivamente) e também à origem da matéria-prima que se apresenta mais densa in natura e conseqüentemente origina carvões ativados de maiores densidades.

A capacidade de adsorção de iodo, que é uma medida comercial, e que tem uma correlação direta com a área superficial do produto, apresentou um resultado de 612 mg g^{-1} para o CACP indicando o desenvolvimento de uma área superficial e abrindo perspectivas para a otimização do processo de ativação. Este resultado é aceitável comercialmente para tratamento de águas ($> 600 \text{ mg g}^{-1}$), conforme recomendações da ABNT (ABNT NBR 11834). Das amostras avaliadas, o CABa apresentou o menor valor (544 mg g^{-1}), que está abaixo do recomendado.

O número de iodo juntamente com adsorção de caramelo pode indicar o tamanho dos poros do carvão ativado. Valores elevados dos dois parâmetros indicam que o material pode adsorver moléculas de pequeno peso molecular (por número de iodo) e grande peso molecular (por descoloração de caramelo). Outros estudos já evidenciaram tais resultados, o número de iodo está relacionado à adsorção de moléculas de pequeno peso molecular (DI BERNARD E DANTAS, 2005), sendo utilizado como índice representativo da quantidade de microporos presentes na amostra de carvão ativado (BRANDÃO E SILVA, 2006).

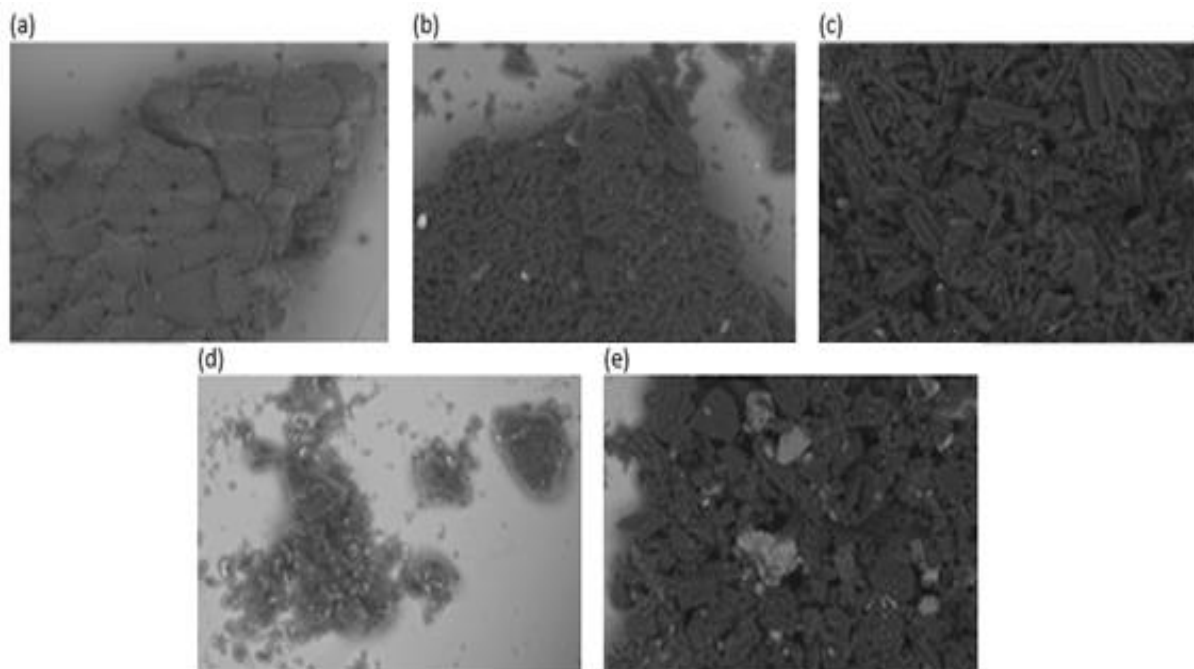
O CAPP apresentou altos valores para ambos os parâmetros, indicando que é um carvão que apresenta micro e macroporos em sua estrutura, evidenciando a sua ampla aplicabilidade, enquanto o CACP sugere a apresentação de poros intermediários (mesoporos). Segundo estudo de Donati *et al* (1994), no qual foram analisadas oito amostras de CAPP, verificou-se que os carbonos produzidos a partir da madeira apresentam os maiores volumes de microporos e mesoporos.

Após a ativação dos distintos materiais, foi possível observar as características específicas de cada matéria prima através de uma análise eletrônica micro estrutural (Figura 4 (c) e 5 (b)). As imagens de MEV dão um bom indicativo da característica de poro e partícula formados pelos diferentes materiais de partida após a etapa de ativação e moagem. Mesmo sabendo que são todos materiais carbonáceos, verificou-se diferenças nas formações da porosidade e das partículas dos carvões ativados.

Certamente, estas diferenças têm sua importância na aplicação destes produtos, já que os poros podem ser seletivos a determinadas moléculas, ou pelo tamanho do poro ou pela característica química da superfície, ou da interação entre estas duas características.

Com relação ao CACP, o desenvolvimento da porosidade foi comparado em relação a morfologia da superfície do caroço de pêssigo in natura (Figura 5 (a) e do material ativado (Figura 5 (b)). Nota-se o aumento significativo da presença de poros após a ativação do caroço de pêssigo.

FIGURA 5 – IMAGENS POR MEV. CAROÇO DE PÊSSEGO IN NATURA (a). CAROÇO DE PÊSSEGO ATIVADO (b). PINUS ATIVADO (c). BETUME ATIVADO (d). BABAÇU ATIVADO (e). HL D8.3 x500 200µm



FONTE: O autor (2017).

Como complemento de caracterização dos carvões, foi realizado análises de área de superfície por isotermas Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Lagmuir, de volume de poros e distribuição de meso e microporos. A Tabela 5 resume os resultados de área superficial e volume de poros e diâmetro médio de poros para os carvões ativados investigados.

TABELA 5 - CARACTERIZAÇÕES DOS CARVÕES ATIVADOS EM FUNÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME DOS POROS

Parâmetros	CACP	CAPP	CABe	CABa
Área superficial total BET (m ² g ⁻¹)	500,70	783,90	768,20	588,10
Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	0,2740	0,4965	0,5554	0,3386
Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	0,1746	0,3225	0,4234	0,3075
Volume de mesoporos (cm ³ g ⁻¹)	0,0994	0,1740	0,1320	0,0311
Diâmetro médio de poros (Å)	5,125	5,225	5,375	5,375

FONTE: O autor (2017).

Correlacionando-se os valores de número de iodo e à área superficial de cada carvão ativado, observou-se que existe forte correlação entre os mesmos ($r = 0,8675$). A adsorção de iodo é uma análise relativamente simples e que se utiliza de técnicas clássicas para determinação e é muito utilizada pela indústria para avaliar o grau de ativação dos carvões. Por isso, a relação direta com a área superficial em m² g⁻¹ é interessante, já que a técnica BET exige mais tempo e tem um maior custo para sua realização.

De acordo com a Tabela 5, o CACP apresentou o desenvolvimento de um grande volume de microporos correspondente a aproximadamente 64 % do volume total de poros o que contribuiu para a eficiência de adsorção de MIB e geosmina neste material.

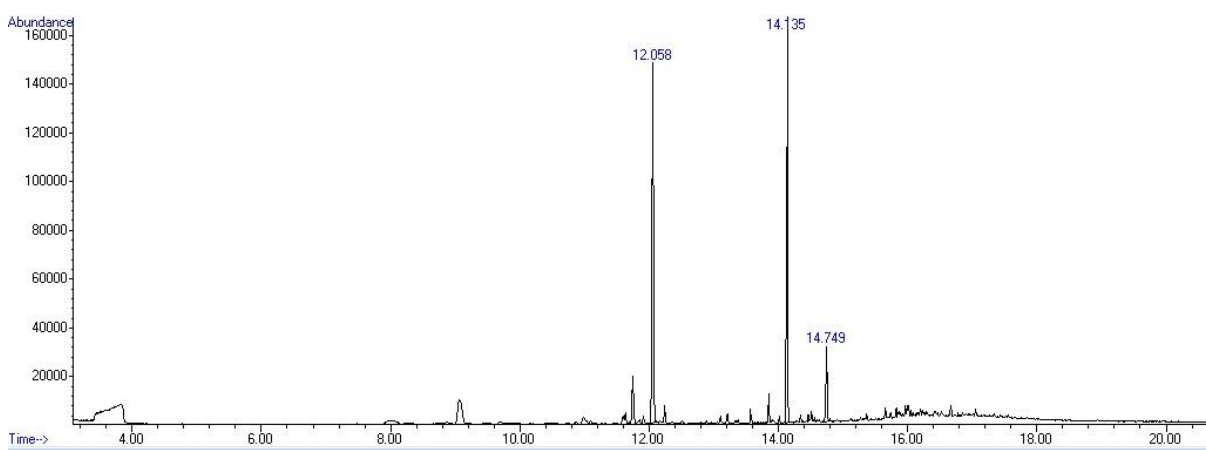
Considerando tamanho das moléculas de MIB e geosmina, a fração apresentada por todos esses materiais tanto de micro como de mesoporos influenciam no melhor efeito de adsorção os mesmos, conforme já observado em literatura (NEWCOMBE *et al*, 1997; MATTHEW, 2007).

4.2. Determinação da capacidade de remoção de MIB e Geosmina

A detecção e quantificação de MIB e geosmina por cromatografia gasosa com a utilização de *headspace* estático foi determinada segundo Nakamura *et al* (2005). Para verificação da seletividade do método foi realizada comparação dos tempos de retenção das substâncias MIB e Geosmina na solução padrão, na concentração de 5000 ng L⁻¹, também pelas relações massas/carga (m/z) dos íons selecionados, identificadas nos cromatogramas.

Na Figura 6 pode-se observar que tanto o padrão de MIB como o padrão de geosmina, na concentração de 5000 ng L⁻¹, apresentam picos bem definidos, com tempo de retenção de aproximadamente 12,05 minutos e 14,13 minutos, respectivamente. É possível verificar que não existe a presença de nenhum interferente como coeluição de picos e alargamento, o que mostra a qualidade dos padrões. Ambos os tempos de retenção foram considerados adequados, visto que permitiu a separação de cada analito em um tempo relativamente pequeno, em concordância com a literatura, o que torna o método proposto adequado para as análises.

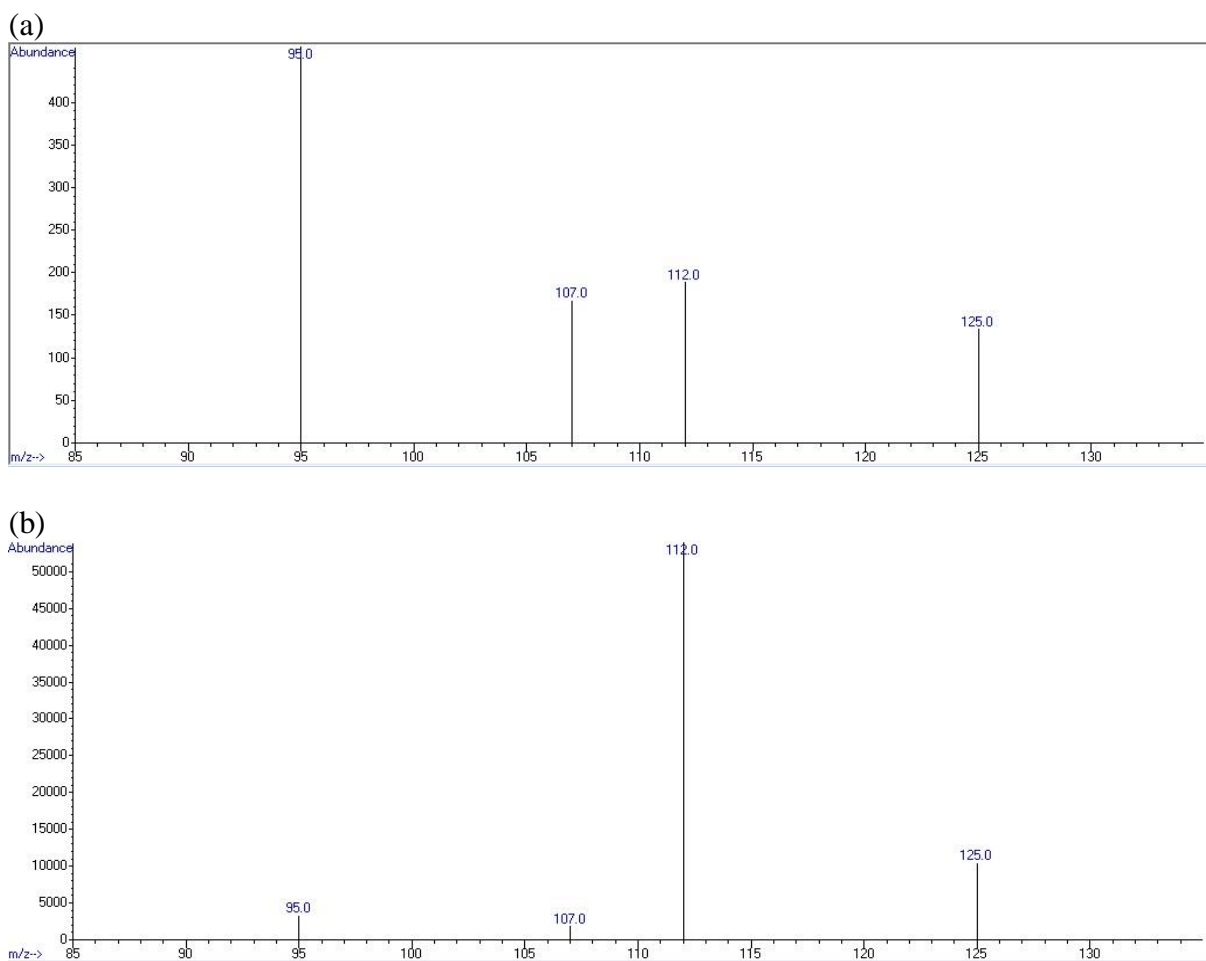
FIGURA 6 – CROMATOGRAMA DA SOLUÇÃO MISTA MIB-GEOSMINA A 5000 ng L⁻¹



FONTE: O autor (2017).

Outro parâmetro considerado para verificar a seletividade do método foi os espectros de massa para ambas as substâncias. Considerando a relação massa/carga o método utilizado também se apresentou satisfatório (Figuras 7 (a) e (b)).

FIGURA 7 – ESPECTROS DE MASSA DOS ÍONS SELECIONADOS (SIM). RELAÇÃO MASSA/CARGA (m/z) DE 95 E 107 PARA O MIB (a). RELAÇÃO MASSA/CARGA (m/z) DE 112 E 125 PARA GEOSMINA (b)



FONTE: O autor, 2017.

A quantificação foi obtida através de uma curva de calibração para cada um dos contaminantes. A curva de calibração para o MIB apresentou coeficiente de correlação de Pearson de $(r) = 0,991$ (Figura 8 (a)) conforme equação 3.

$$\text{Área C} = -34994 + 685,1[\text{MIB}] \quad \text{equação 3}$$

Onde:

Área C = área do pico cromatográfico;

[MIB] = concentração de MIB ng L⁻¹;

A equação 4 fornece a concentração para solução de geosmina, e o coeficiente encontrado foi de $(r) = 0,983$ (Fig. 8 (b)). Por meio da análise de variância, verificou se que a regressão linear foi significativa e sem falta de ajuste do modelo linear para ambas as curvas.

$$\text{Área C} = -7202 + 684,3[\text{Geosmina}] \quad \text{equação 4}$$

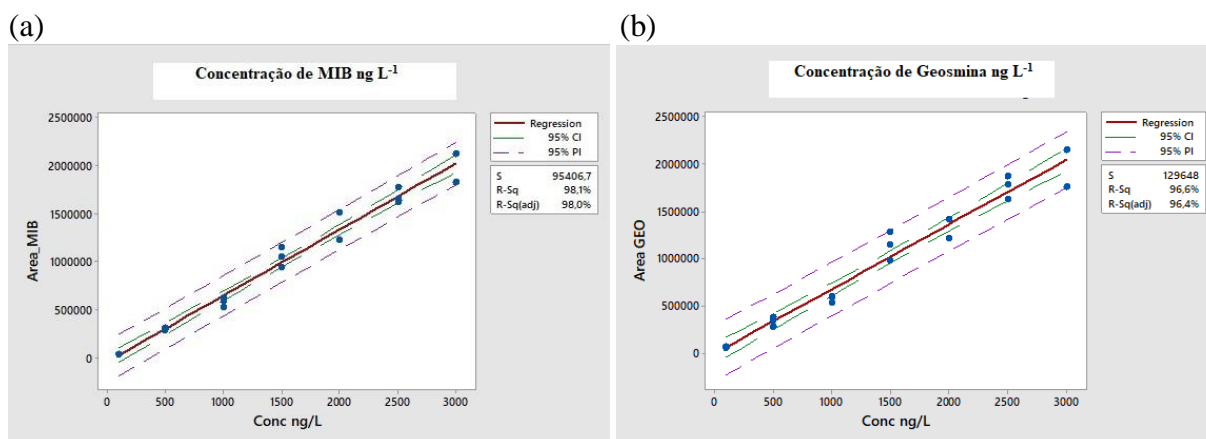
Onde:

Área C = área do pico cromatográfico;

[Geosmina] = concentração de geosmina ng L^{-1} ;

Conclui-se que os resultados indicam que o modelo linear é adequado para estabelecer a relação entre a área do pico cromatográfico de ambas as substâncias, e que o modelo está ajustado em nível de 95% de confiança.

FIGURA 7 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DE MIB (a) E CURVA DE CALIBRAÇÃO DE GEOSMINA (b)



FONTE: O autor (2017).

Os valores de LD e LQ foram obtidos utilizando os dados das curvas analíticas de MIB e geosmina (Figura 8 (a) e (b)). Os valores de LD encontrados para MIB e geosmina foram de $6,50 \text{ ng L}^{-1}$ e $33,87 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente. Os valores de LQ correspondem a $19,70 \text{ ng L}^{-1}$ e $102,65 \text{ ng L}^{-1}$ respectivamente para os compostos MIB e geosmina. Os valores encontrados para LD e LQ foram considerados satisfatórios.

Para verificar a confiabilidade do método, foi realizado o estudo de precisão avaliando-se a repetitividade, no mesmo dia e a precisão intermediária, em 3 dias diferentes. A literatura reporta que, para a precisão em cromatografia são aceitáveis valores de CV (coeficiente de variação - %) que estejam abaixo de 20 % (ANVISA, 2017). Os resultados do estudo de precisão foram utilizados para obter os desvios padrões relativos (RSD %) para a repetitividade e para a precisão intermediária das amostras investigadas (Tabela 6).

As estimativas de RSD (%) para a repetitividade foram consideradas satisfatórias considerando a técnica utilizada bem como os níveis de concentrações utilizados (Tabela 6), pois os valores de MIB foram menores que os valores recomendados e os valores de geosmina estão muito próximos ao aceitável.

TABELA 6 - RESULTADOS DO ESTUDO DE PRECISÃO (REPETITIVIDADE)

Amostras	RSD (%)	
	MIB	Geosmina
Concentração 10 ng L ⁻¹	11,74	21,69
Concentração 100 ng L ⁻¹	17,77	19,18
Concentração 1000 ng L ⁻¹	19,43	20,84

FONTE: O autor (2017).

A capacidade de adsorção de MIB e geosmina por CACP foi avaliada e comparada com os carvões comerciais (CABe e CABa), utilizando amostras de água ultrapura e amostras de água bruta da unidade de abastecimento de água (SANEPAR- GUARAPUAVA) dopadas com uma mistura dos dois compostos (3000 ng L⁻¹).

Inicialmente foram realizados testes para definir o melhor tempo de contato das soluções com o CACP. Esses testes foram realizados em triplicadas e a porcentagem média de remoção para os tempos de contato de 30, 60 e 120 minutos estão representados na Tabela 7.

TABELA 7 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE MIB E GEOSMINA APÓS CONTATO COM O CACP

Tempo de contato (min.)	% de remoção	
	MIB*	Geosmina*
30	62,57	80,15
60	70,58	87,02
120	71,33	75,34

FONTE: O autor (2017).

* 3000 ng L⁻¹

Observou-se que porcentagem de remoção do MIB não mostrou variações expressivas em relação ao tempo de contato com o CACP. A geosmina apresentou uma porcentagem de remoção menor quando houve maior tempo de contato. Isto pode ter ocorrido pela saturação dos sítios ativos do carvão ativado. Optou-se por conduzir os demais experimentos usando o tempo de 30 minutos para uma melhor frequência analítica. O tempo de 30 minutos está de acordo com a operacionalização das ETA's conforme estudo de Ferreira Filho e Marchetto (2006).

TABELA 8 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS CARVÕES CACP, CABe E CABa PARA MIB E GEOSMINA (3000 ng L⁻¹) EM DIFERENTES DOSAGENS (g)

Massa de carvão (g)	Capacidade de adsorção q (ng g ⁻¹)					
	CACP		CABe		CABa	
	MIB	Geosmina	MIB	Geosmina	MIB	Geosmina
0,0000	-	-	-	-	-	-
0,0025	18,95	35,15	129,14	118,91	55,02	72,88
0,0050	17,42	25,33	78,29	66,39	46,25	65,34
0,0100	16,27	20,91	42,19	33,98	38,19	37,39
0,0250	12,38	10,75	17,19	13,13	17,43	15,31
0,0500	7,06	5,59	9,14	7,04	9,61	7,93

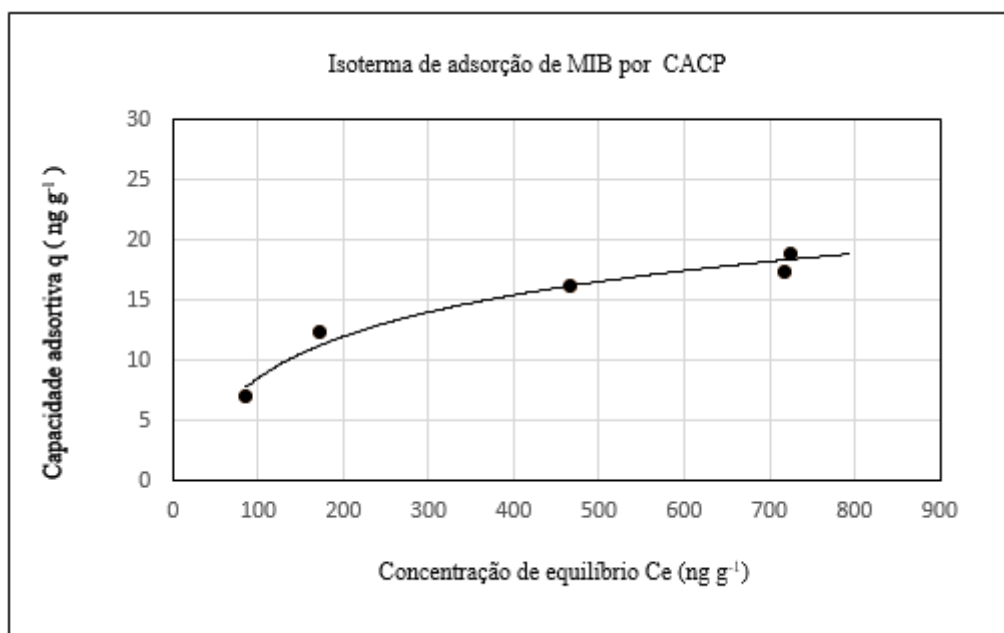
FONTE: O autor (2017).

Após a definição do tempo de contato, foi avaliado a capacidade de adsorção do CACP frente aos demais carvões comerciais (CABe e CABA) usualmente utilizados para remoção dos constituintes MIB e geosmina (Tabela 8).

Com o aumento da dosagem de carvão ativado verificou-se um aumento da remoção de MIB e geosmina, o que reforça a importância da escolha do carvão ativado mais apropriado para remoção de compostos causadores de gosto e odor, exigindo a realização de ensaios experimentais específicos pelas ETAs.

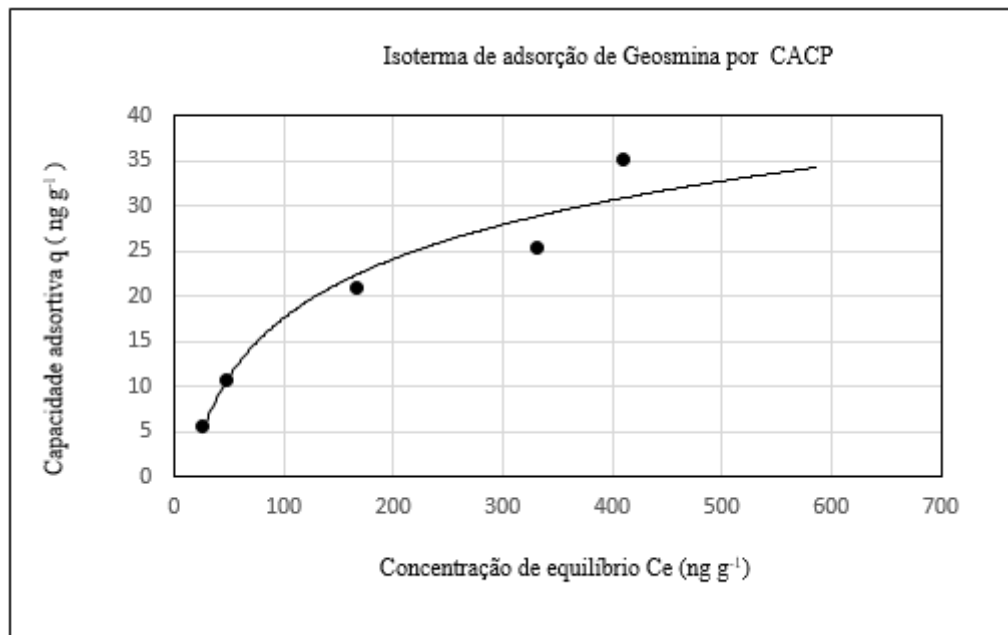
As isotermas do MIB (Figura 9) e da geosmina (Figura 10) apresentaram uma característica do modelo isotérmico descrito pela classe H, sugerindo que o adsorbato possui uma grande afinidade pelo adsorvente (GILES *et al*, 1960). A configuração isotérmica é um forte indicativo para explicar o fenômeno da adsorção. Carvões ativados que possuem grande capacidade adsortiva mostram isotermas côncavas. Isso significa que uma grande quantidade de MIB e geosmina podem ser adsorvidas por unidade de massa do CACP (CASTILHA, 2004).

FIGURA 8 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE MIB EM CACP



FONTE: O autor (2017).

FIGURA 9 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE GEOSMINA EM CACP



FONTE: O autor (2017).

Pode-se verificar reduções significativas dos constituintes MIB e geosmina, conforme massa do CACP usada, alcançando 89,17% e 95,54%, respectivamente. As variações de redução das porcentagens adsorvidas foram proporcionais ao aumento das massas de carvões utilizadas no experimento e os resultados medidos apresentam-se satisfatórios e acordam com Reiss *et al* (1995) e Nerenberg *et al* (1985).

Para o CABe (Tabela 8), o qual é mundialmente utilizado para essa aplicação em sistemas de tratamento de água, verificou-se remoções de 129 ng de MIB e 118 ng de geosmina por grama de carvão, valores que podem atingir 100 % de remoção em relação a concentração de equilíbrio (C_e). No entanto, salienta-se que esse carvão (CABe) é de origem mineral e possui custo superior aos demais. O CABa apresentou resultados intermediários, remoções de 55 ng de MIB e 72 ng de geosmina por grama de carvão, demonstrando que podem atingir 100 % de eficiência na remoção dos contaminantes.

No geral, o processo de adsorção dos compostos causadores de gosto e odor nos carvões ativados apresentaram porcentagens de remoção acima de 70%, quando usado massas de 0,01 g de qualquer um dos carvões. Considera-se satisfatório o uso do CACP tendo em vista que os demais carvões possuem maior custo de produção.

No presente estudo, houve uma menor capacidade adsorptiva do CACP, independente da massa utilizada, para o composto MIB quando comparado à geosmina, tendência já encontrada anteriormente nos experimentos de Srinivasan e Sorial (2001).

Em experimentos usando membranas de nanofiltração as reduções de MIB e geosmina foram superiores a 97 e 96%, respectivamente (REISS, *et al*, 1995). Além da retenção física pelo tamanho de poros, as membranas têm capacidade de remover alguns compostos com peso molecular inferiores a abertura dos poros através dos mecanismos de formação de bolo junto à superfície da membrana e adsorção junto aos seus poros, o que torna o sistema mais eficiente do que simplesmente o processo de adsorção física. Trabalhos desenvolvidos através de ozonização também relataram remoções de MIB desta magnitude, porém estas técnicas têm um custo elevado para as estações de tratamento já instaladas (NERENBERG *et al*, 1985).

4.2.1. Remoção de MIB e Geosmina em água bruta

A Tabela 9 apresenta os resultados encontrados da capacidade de adsorção (q) do CACP para o MIB e geosmina em amostras de água bruta, oriundas da ETA Sanepar-Guarapuava.

TABELA 9 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CACP PARA AMOSTRAS DE ÁGUA NATURAL BRUTA

Massa de carvão (g)	Capacidade de adsorção do CACP q (ng g ⁻¹)	
	MIB*	Geosmina*
0,0000	-	-
0,0025	42,872	36,495
0,0050	9,464	9,909
0,0100	7,692	8,394
0,0250	12,694	10,756
0,0500	9,295	6,689

FONTE: O autor (2017).

* 3000 ng L⁻¹

As amostras foram dopadas com 3000 ng L⁻¹ de cada composto. Nota-se o mesmo comportamento demonstrado anteriormente, aumento da capacidade de adsorção com aumento da massa de carvão ativado. A eficiência de remoção de MIB e geosmina com base nos dados da Tabela 9 usando o CACP, atingiram 74,63 % e 86,52%, respectivamente.

Bendati *et al*, 2005, após estudo sobre a floração de algas cianobactérias no lago Guaíba no ano de 2004, detectaram valores de concentração de MIB de 1985 ng L⁻¹ na água bruta, e concentrações remanescentes de 838 ng L⁻¹, redução de 57,78 % posterior ao tratamento convencional. A concentração de geosmina detectada na água bruta foi de 17 ng L⁻¹ e na água tratada na ETA foi de 5,5 ng L⁻¹, redução de 67,65 %. De posse destes resultados é possível concluir que processos de tratamento de água, no sistema tradicional, não tem se mostrado eficientes na remoção dos compostos causadores de gosto e odor.

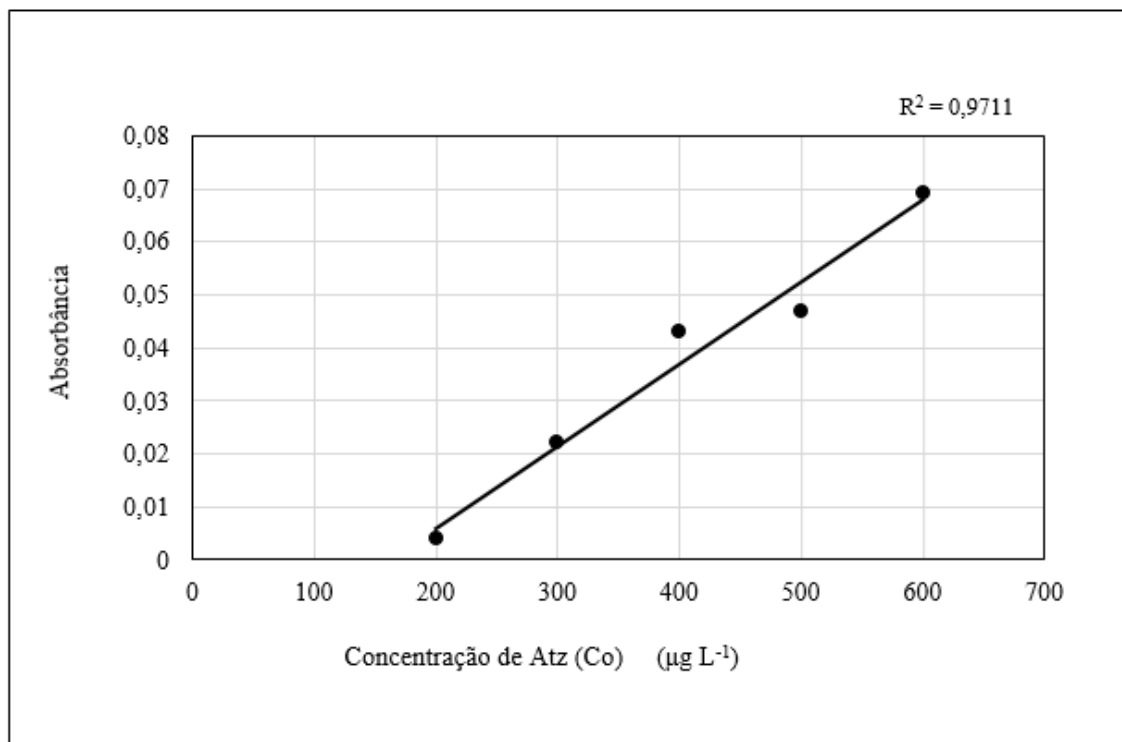
Há uma redução na eficiência de adsorção dos compostos quando avaliado o processo usando água bruta, isso é explicável, pelo fato de que essa água contém substâncias que competem pelos sítios ativos de adsorção ou podem bloquear os poros dos carvões, fazendo com que seja necessário um aumento da dose de carvão ativado a ser aplicada ou reduzido o tempo de vida útil desse adsorvente, em episódios de altas concentrações de gosto e odor em água de abastecimento. Evidencia-se essa competição pelos dados da Tabela 9, onde algumas massas maiores representaram menor eficiência de adsorção.

4.3. Remoção do contaminante Atrazina

Para a avaliação da capacidade de adsorção de atrazina por CACP, diferentes massas deste carvão foram colocadas em contato por um período de 2 h (conforme sugestão ASTM D3860) com soluções contendo diferentes dosagens de ATZ. A quantificação de ATZ foi realizada a partir da curva de calibração de ATZ usando espectrofotometria de absorção molecular por UV-vis em 222 nm, bem como a correlação dos dados (Figura 11).

A Tabela 10 apresenta os resultados dessa avaliação. Observa-se que quanto maior a massa de CACP, maior a remoção de ATZ e que, a partir da massa de 0,00750 g, todo o ATZ foi removido independentemente da sua concentração (200 a 600 µg L⁻¹).

FIGURA 10 – CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE ATZ E A ABSORBÂNCIA A 222nm



FONTE: O autor (2017).

TABELA 10 - ESTUDO DA VARIAÇÃO DA MASSA DE CACP EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ATZ

CACP (g)	Concentração de ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$) removida pelo CACP				
	1	2	3	4	5
0,00050	108,20	92,96	88,00	80,95	67,78
0,00075	114,75	107,25	106,67	104,76	100,42
0,00100	137,70	111,97	117,33	114,29	110,46
0,00250	180,33	135,21	133,33	130,95	115,48
0,00500	186,89	300,00	400,00	485,71	600,00
0,00750	190,16	300,00	400,00	500,00	600,00
0,01000	196,72	300,00	400,00	500,00	600,00

FONTE: O autor (2017).

* Concentração de ATZ inicial: (1) 200; (2): 300; (3): 400; (4): 500; (5): 600 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A capacidade de adsorção do CACP foi calculada após testes adicionais, fixando-se a massa de CACP em 0,00250 g e variando-se as concentrações de ATZ de 200 a 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ conforme Tabela 11.

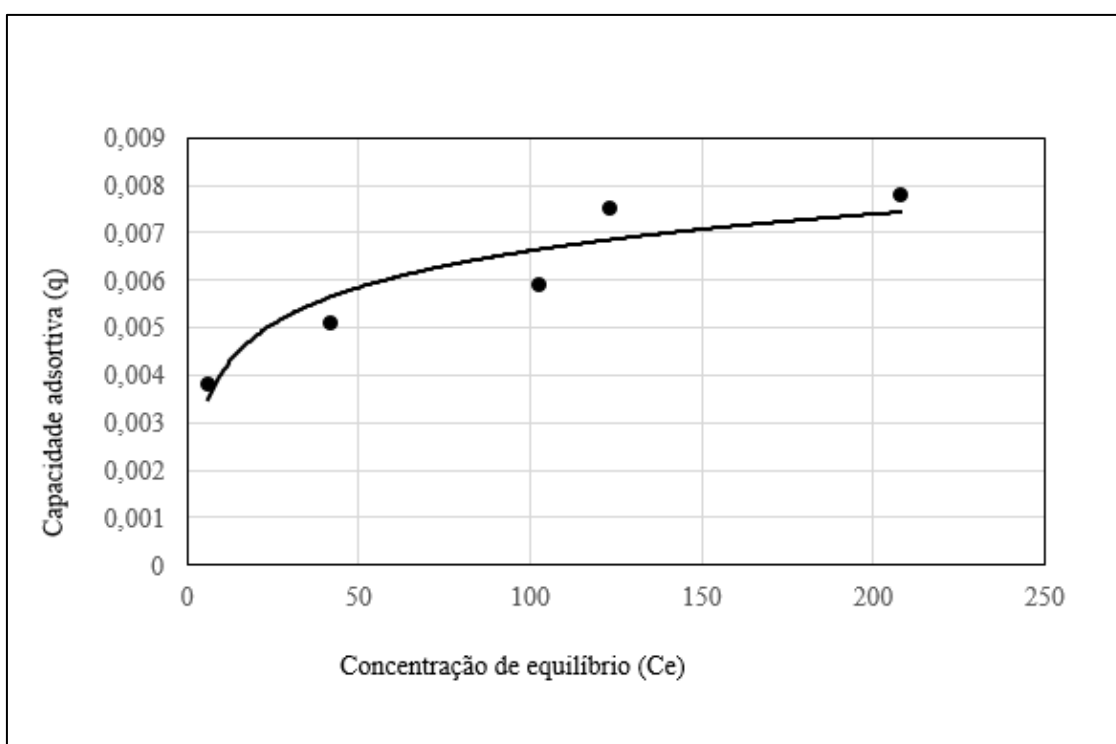
TABELA 11 - ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CACP ($m = 0,00250 \text{ g}$)

Concentração inicial ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração residual de ATZ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Remoção	q
200	6,06	97	0,0038
300	41,7	86	0,0051
400	102,9	74	0,0059
500	123,6	75	0,0075
600	208,0	65	0,0078

FONTE: O autor (2017).

* q = capacidade adsorptiva do carvão

FIGURA 11 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE ATZ EM CACP



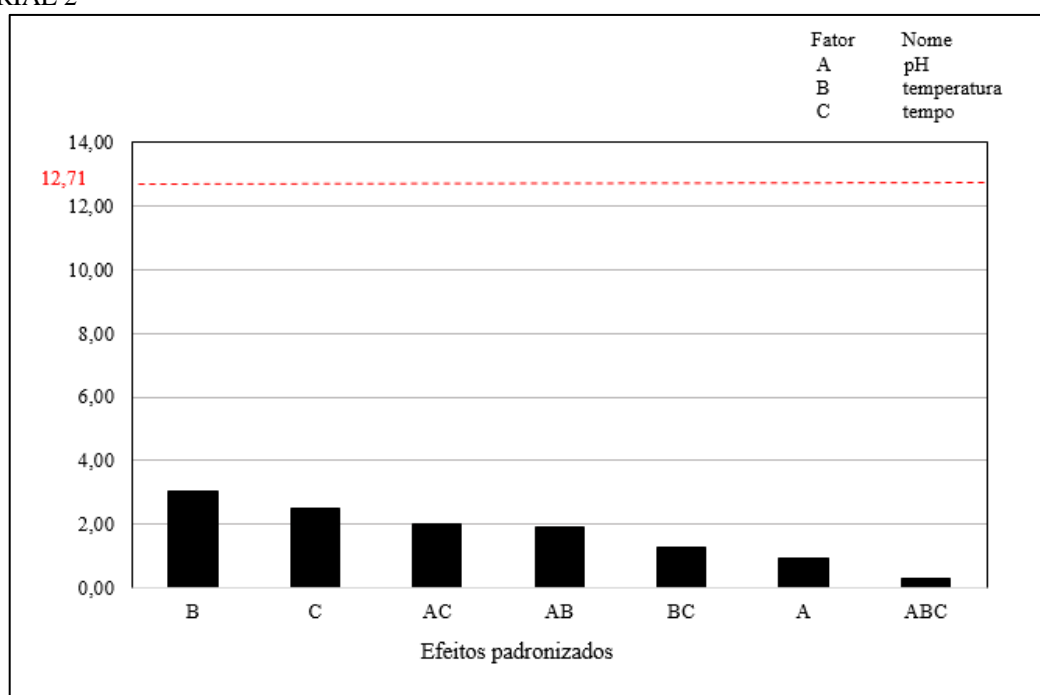
FONTE: O autor (2017).

Além da linearidade de concentração e absorvância, também foi construída a isoterma de adsorção do ATZ no CACP (Figura 12). A isoterma de adsorção de ATZ pelo carvão CACP apresentou comportamento semelhante ao modelo da classe H, já mencionado anteriormente, o qual confirma a afinidade do CACP em remoção da ATZ mesmo em soluções de baixa concentração do adsorbato.

Vários parâmetros foram variados simultaneamente através do planejamento fatorial para avaliar o melhor meio de adsorção de ATZ pelo CACP. A Figura 13 mostra o gráfico de Pareto, indicando que nenhum dos fatores aplicados ao planejamento 2^3 foi significativo, portanto, não há necessidade de estratégia multivariada. Nenhum fator bem como suas correlações foram importantes na sorção de ATZ pelo CACP.

A partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial, foi realizado um ajuste para condições próximas ao ambiente, como pH = 6,5, temperatura ambiente e tempo de agitação de 10 minutos, buscando sempre um menor custo de energia e tempo. Lima *et al* (2014) descreveram que o potencial zeta do CACP é 7,11; portanto, no pH de adsorção sugerido neste trabalho (6,5), a superfície do carvão apresentará cargas positivas, influenciando de forma favorável a adsorção de ATZ.

FIGURA 12 – GRÁFICO DE PARETO OBTIDO A PARTIR DOS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3



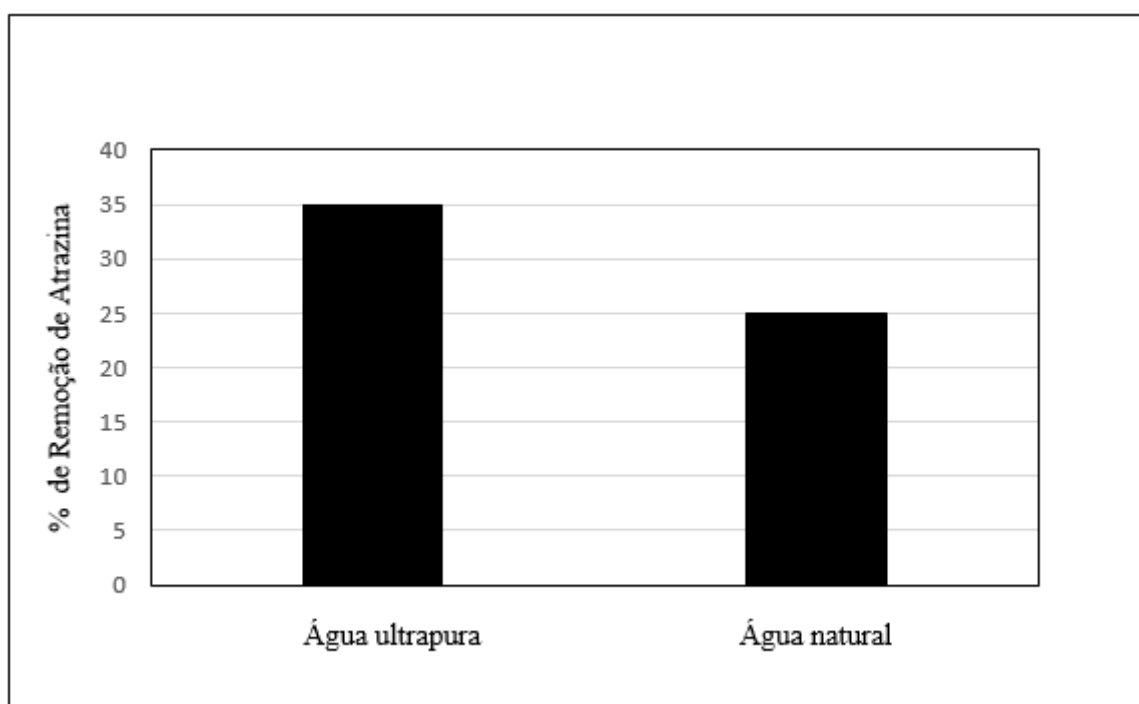
FONTE: O autor (2017).

4.3.1. Remoção de Atrazina em água bruta

Para avaliar o estudo de adsorção de ATZ no CACP, fez-se a aplicação do mesmo em amostras reais de água de abastecimento (mananciais) dopadas com ATZ ($400 \mu\text{g L}^{-1}$), no intuito de verificar a eficiência de adsorção do ATZ na presença de concorrentes naturais dissolvidos na amostra, como íons metálicos, ácidos húmicos e fúlvicos. A massa de CACP utilizada nesse ensaio foi de $0,00250 \text{ g}$, a fim de avaliar os fatores envolvidos durante o processo de remoção do ATZ, pois, na presença de massas elevadas de carvão ativado, todo o ATZ seria adsorvido e seria difícil calcular a capacidade de adsorção frente aos interferentes naturais na amostra.

A Figura 14 mostra os teores de ATZ removidos na água ultrapura e na amostra de água natural. Quando o ATZ estava presente na água ultrapura, 35 % foi removida pelo CACP e, quando presente na amostra de água natural foi de 25 %, indicando que há, sem dúvida, a concorrência entre outros compostos naturais presentes na amostra pelos sítios ativos do CACP. No entanto, cabe salientar que a massa adsorvente utilizada nesta avaliação era muito pequena e que massas maiores de carvão certamente poderiam remover todo o ATZ do meio, como já pode ser observado na Tabela 10 para massas de CACP iguais ou maiores de $0,0075 \text{ g}$.

FIGURA 13 – REMOÇÃO DE ATRAZINA ($400 \mu\text{g L}^{-1}$) EM SOLUÇÃO USANDO CACP ($0,0025 \text{ g}$)



FONTE: O autor (2017).

Coelho, Vazzoler & Leal (2012) também descreveram uma competição existente entre ATZ e matéria orgânica em estudos de adsorção usando carvão ativado de casca de coco pulverizado. Observaram que o valor da constante de capacidade de adsorção na água de efluente sofreu uma redução de 29 %, demonstrando interferência de outros compostos adsorvidos na relação ao ATZ.

Zadaka *et al* (2009) removeram o ATZ da água usando policações pré-adsorvidos em montmorilonita. As experiências em bateladas demonstraram que o poli (4-vinilpiridina-co-estireno) - montmorillonita mais adequado removeu 90-99 % da atrazina dentro de 20-40 minutos e o filtro foi apenas ligeiramente influenciado pelo material orgânico.

Torrellas *et al* (2015) avaliaram carvão ativado de caroço de pêsego para adsorção de contaminantes emergentes (caféina, diclofenaco e carbamazepina) em água ultrapura. O material adsorvente foi quimicamente ativado por H_3PO_4 . A capacidade de adsorção de carbamazepina foi maior que a caféina e o diclofenaco. No entanto, esse carvão ativado não foi aplicado a amostras reais para avaliar a competição entre outros componentes presentes nas águas naturais.

5. CONCLUSÃO

Sugere-se a indicação do CACP como um material precursor de carvão ativado, este apresenta potencial devido à presença de porosidade, área superficial disponível, caracterização físico-química aceitável e compatível com a aplicabilidade em sistemas de adsorção.

Para massas de CACP de 0,01 g houve redução na concentração dos compostos causadores de gosto e odor, MIB e geosmina, acima de 70 %. Há perspectivas de otimização da sua aplicação em processos de purificação envolvendo tratamento de água potável.

Considerando os efeitos dos contaminantes no meio ambiente e seus impactos na saúde, a remoção pelo mecanismo de adsorção com a utilização do carvão ativado de caroço de pêssego torna-se uma alternativa viável como tecnologia de remoção de ATZ, MIB e Geosmina.

As condições experimentais de adsorção sugeridas, como pH próximo ao neutro, temperatura ambiente e tempo de contato são favoráveis, pois não demandam alto custo energético e não requerem grandes investimentos às instalações das ETA's.

O desenvolvimento de novos usos para resíduos sólidos reverte o conceito de rejeito industrial para o de matéria-prima, agregando valor ao mesmo, e reduzindo o impacto ambiental.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Muitos problemas enfrentados pelas ETA's estão correlacionados aos contaminantes apresentados nesse estudo. As ETA's na sua maioria são empresas estatais que apresentam grande dificuldade financeira em realizar investimentos que possibilitem alterações nos seus processos. Assim, os processos convencionais já fazem uso de etapas com utilização de carvão ativado, os quais não apresentam eficiência adequada, pois além das dificuldades de concentrações elevadas e sazonais dos contaminantes, há também a presença de outros compostos orgânicos dissolvidos que competem com os sítios ativos do carvão.

O CACP torna se uma alternativa para aumento da eficiência de remoção dos contaminantes, conforme resultados deste estudo, possibilitando o aprofundamento em novos estudos:

- Otimização do processo de ativação do caroço de pêssego em escala industrial (para produção de um carvão com maior área superficial), pois como material precursor (matéria-prima), o caroço de pêssego é uma biomassa descartada e com valor relativamente baixo, podendo agregar maior valor a este resíduo e conseqüentemente aumentando a eficiência para remoção destes contaminantes e outros pesticidas.

- Aplicação do processo de adsorção dos contaminantes com o carvão ativado de caroço de pêssego simultaneamente em diferentes ETA's, avaliando desta forma a influência da operacionalização das ETA's.

- Estudos de adsorção em leitos fixos (colunas), pois o material precursor apresenta uma elevada dureza, o que possibilita a sua ativação na forma de carvão ativado granulado, com perspectiva de remoção de outros contaminantes em água e efluentes.

7. RECONHECIMENTOS

Capes, CNPq e Fundação Araucária / Itaipu e ao Programa de Pós-Graduação em Química da UNICENTRO - Universidade Estadual do Centro Oeste. Alphacarbo Industrial Ltda. para a amostra de pedras de pêssego

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasi (CAPES) – Código de Financiamento 001. Ao CNPq e à Fundação Araucária/Itaipu pelo auxílio financeiro e ao Programa de Pós Graduação Química da UNICENTRO – Universidade Estadual do Centro Oeste.

Em especial à Alphacarbo Industrial Ltda. por ceder amostra de caroço de pêssego e amostras dos demais carvões comerciais, além da sua estrutura física para condução deste estudo.

8. BIBLIOGRAFIA

ADAD, J. M. T. **Chemical Quality Control**; Rio de Janeiro; Guanabara Dois, 1982

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Manual de Usos Consuntivos da Água no Brasil**. Brasília: ANA, 2019. Disponível em: <http://snirh.gov.br/>. Acesso em: 10 de outubro de 2019.

AHMEDNA, M., MARSHALL, W.E., RAO, R.M., “Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties” **Bioresource Technology**. 71 (2000) 103 – 123.

ALVES, M. F.; BORGES, M. V.; BRITO, M. J. P.; MONTEIRO, K. A.; JESUS, F. W. A.; NUNES, G. S.; **Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – ENEMP**, São Paulo, Brasil, 2015. [[CrossRef](#)]

American Society for Testing and Materials - ASTM **D2866-94(1999)**, Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon, West Conshohocken, PA, 1999

American Society for Testing and Materials - ASTM **D2867-17**, Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon, West Conshohocken, PA, 2017

American Society for Testing and Materials - ASTM **D3838-80(1999)**, Standard Test Method for pH of Activated Carbon, West Conshohocken, PA, 1999

American Society for Testing and Materials - ASTM **D3860-98(2014)**, Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique, West Conshohocken, PA, 2014

American Society for Testing and Materials - ASTM **D4607-94(1999)**, Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon, West Conshohocken, PA, 1999

American Society for Testing and Materials – ASTM. **D2854-09 (2019)**, Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon, West Conshohocken, PA, 2019

AQUINO, A.C.M.S. *et al.* Avaliação físico-química e aceitação sensorial de biscoitos tipo cookies elaborados com farinha de resíduos de acerola. Rev. **Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 69, n. 3, p. 379-386, set. 2010.

ARMAS, E. D. D., MONTEIRO, R. T. R., ANTUNES, P. M., SANTOS, M. A. P. F., CAMARGO, P. B. D., & ABAKERLI, R. B. (2007). Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, 30(5), 1119-1127

ASSAKER, K., RIMA, J. (2012). Improvement of spectrophotometric method for the determination of atrazine in contaminated water by inducing of Mannich reaction. Journal of Food Research; Vol. 1, No. 4; 2012 17–26.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 11834**. Carvão ativado pulverizado. Especificação. EB – 2133. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12075**. Carvão ativado pulverizado - Determinação granulométrica. MB – 3412. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12077**. Carvão ativado pulverizado – Determinação da umidade. MB – 3414. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8633**. Carvão vegetal – Determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984.

AUGUSTO, Lia Giraldo da Silva *et al.* O contexto global e nacional frente aos desafios do acesso adequado à água para consumo humano. **Ciênc. saúde coletiva**, Rio de Janeiro , v. 17, n. 6, p. 1511-1522, Junho 2012 .

AUTA, M.; HAMEED, B. H.; Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye. **Chemical Engineering Journal** 2011, 171, 502.

AWORN, A., THIRAVETYAN, P., NAKBANPOTE, W., “Preparation and characteristics of waste activated carbon by physical activation having micro and mesopores”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 82 (2008) 279-285.

BENDATI, M.M.; MAIZONAVE, C.R.M.; FACCHIN, J.M.J.; et al. (2005). Ocorrência de floração de cianobactéria *Planktothrix mougeotti* no Lago Guaíba em 2004: atuação do DMAE no abastecimento público. In: **XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Anais. Campo Grande: ABES. 1 CD

BRANDÃO, C.C.S.; SILVA, A.S. Removal of cyanotoxins by adsorption on activated carbon. In: PÁDUA, V.L. (Org.). Contribution to the study of the removal of cyanobacteria and organic microcontaminants by means of water treatment techniques for human consumption. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 415-465.

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E.; Surface area measurements of activated carbon, silica gels and other adsorbents. **Journal of American Chemical Society** 1938, 60,309.

CABAL, B., BUDINOVA, T., ANIA, C.O., TSYNTSARSKI, B., PARRA, J.B., PETROVA, B., “Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods”. 161 (2009) **Journal of Hazardous Materials** 1150-1156.

CARMO, J.S. Physical and Chemical Properties of Charcoal Destined for Steel and Metallurgy. Viçosa - Minas Gerais, Brazil.1988.

CHEN,G.; DUSSERT, B.W.; SUFFET, I.H.; Evaluation of granular activated carbons for removal of methylisoborneol to below odor threshold concentration in drinking water. **Water Research** 1997, 31, 1155.

CLARK, H. M. *et al.*; Evaluation of the performance of an agricultural residue-based activated

carbon aiming at removal of phenylalanine from aqueous solutions. **LWT-Food Science and Technology** 2012, 49, 155.

CLAUDINO, A.; **Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

COELHO, E.R.C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W.P. “Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público”. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. 17 (2012) 421-428.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. **Methods and techniques of water treatment**. 2. ed. São Carlos: Rima, 2005.

DONATI, C. *et al.* Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. **Water Research**, v. 28, n. 8, p. 1735-1742, 1994.

DURAL, M. U. *et al.*; Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal** 2011, 168, 77.

DURAND, G.; BOUVOT, V.; BARCELÓ, D. Determination of trace levels of herbicides in estuarine Waters by gas and liquid chromatographic techniques. **Journal of Chromatographic A**, v. 607, p.319-327, 1992.

EPA US, 2011. Granular activated carbon. (2019).<https://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do?treatmentProcessId=2074826383>).

FAO-Food and Agriculture Organization of the United Nations. Available at: <https://www.fao.org.br/>. accessed on June 15, 2014.

GERÇEL, O., OZCAN, A., OZCAN, A. S., GERÇEL, H. F. Capacity of activated carbon derived from peach stones by K₂CO₃ in the removal of acid, reactive and direct dyes from aqueous solution. **J. Environ. Eng.**, 135(5), 333-340, 2009.

GHOSH, P.; PHILIP, L. Environmental significance of atrazine in aqueous systems and its removal by biological processes: an overview. **Global NEST Journal**, Greece, v.8, n.2, p.159-178, 2006.

GILES, C. H. *et al.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of the Chemical Society**. v. 0, p. 3973-3993, 1960.

GONÇALVES, R. F.; **Uso Racional de Água e Energia: Conservação de água e energia em sistemas prediais e públicos de abastecimento de água** 1^a ed., Rio de Janeiro, 2009.

GONZÁLEZ-GARCIA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 82 (2018) 1393–1414.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <www.ibge.gov.br/estadosat> Acesso em: 14 de agosto de 2014.

ICH. International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use. ICH Q2A Guideline Validation of analytical procedures: definitions and methodology, 2005.

INGLEZAKIS, J. V.; LOIZIDOU, D. M.; GRIGOROPOULOU, P. H. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite. **Water Research**. 36, 2784-2792, 2002.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS. K 1474 (2007). Test methods for activated carbono 2014.

JULIANO, V. B. **Remoção dos compostos 2-metilisoborneol e geosmina da água de abastecimento por carvão ativado granular e ação microbiana**. 2010. 141 f. Tese - Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010

LIMA, L.S.; QUINÁIA, S.P.; MELQUIÁDES, F. L.; BIASI, G.E.V; GARCIA, J.R. Characterization of activated carbons from different sources and the simultaneous adsorption of Cu, Cr, and Zn from metallurgic effluent. **Separation and Purification Technology** 122 (2014) 421–430.

LLOYD S W, LEA J M, ZIMBA P V, GRIMM C C, 1998. Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase micro extraction procedures. **Water Research**, 32: 2140–2146.

MANDAL, A.; SINGH, N. Optimization of atrazine and imidacloprid removal from water using biochars: Designing single or multi-stage batch adsorption systems. **International Journal of Hygiene and Environmental Health** 220 (2017) 637–645.

MARCHETTO, M.; FERREIRA FILHO, S.S. (2005). Interferência do processo de coagulação na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento mediante a aplicação de carvão ativado em pó. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 243-252

MARTINAZZO, R.; DICK, D. P.; HIRSCHI, M. M.; LEITE, S. B.; PERELBA, M. C. R. Sorção da atrazina e de mesotriona em latossolo e estimativa de potencial de contaminação. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1378-1384, 2011.

MARTINS-SANTOS, E.; PIMENTA, C.G.; CAMPOS, P.R.N.; OLIVEIRA, A.G.; MAHECHA, G.A.B. OLIVEIRA, C.A. Atrazine affects the morphophysiology, tissue homeostasis and aromatase expression in the efferent ductules of adult rats with mild alterations in the ventral prostate. **Chemosphere** 193 (2018) 958-967.

MATTHEW F.T.; DAVID W. M.; The role of surface acidity and pore size distribution in the adsorption of 2-methylisoborneol via powdered activated carbon. **Carbon** 2007, 45, 858.

MEUNIER, L.; CANONICA, S.; VON GUNTEN, U.; Implications of sequential use of UV

and ozone for drinking water quality. **Water Research** 2006, 40, 1864.

MUDHOO, A.; GARG, V.K. Sorption, Transport and Transformation of Atrazine in Soils, Minerals and Composts: A Review. **Pedosphere** 21(1): 11–25, 2011. ISSN 1002-0160/CN 32-1315/P.

NAKAMURA, S.; SAKUI, N.; TSUJI, A.; DAISHIMA, S.; Determination of 2-methylisoborneol and geosmin in aqueous samples by static *headspace*-gas chromatography-mass spectrometry with ramped inlet pressure. **Journal of Separation Science** 2005, 28, 2511.

NERENBERG R.; RITTMANN, B. E.; SOUCE, W.J.; Ozone/Biofiltration for Removing MIB and Geosmin. **AWWA Journal** 2000, 92, 85.

NEWCOMBE G.; DRIKAS M.; ASSEMI S.; BECKETT R.; The influence of the characterized natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. **Water Research** 1997, 31, 1065.

PÁDUA, V.L. **Água: Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. 1ª edição. Belo Horizonte: ABES, 2009.

PELLENTIR, Norberto. **Caracterização química da farinha microencapsulada de sementes de pêsego (*Prunus persica*)**. 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)-Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

REISS C.R.; ROBERT, C.; OWEN, C.; *et al.*; Control of MIB, Geosmin and TON by membrane systems. **Journal of Water Supply Research and Technology – AQUA** 2006, 55, 95.

SANTOS, E. A. **Contaminação por herbicidas em corpos hídricos da microbacia do Córrego Rico (SP) e aspectos toxicológicos de atrazine a juvenis de *Piaractus mesopotamicus***. 2013. 83p. Tese (Doutorado em Agronomia) Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, SP.

SANTOS, R.C.; CARNEIRO, A.C.O.; VITAL, B.R.; CASTRO, R.V.O.; VIDAURRE, G.B.; TRUGILHO, P.F.; CASTRO, A.F.N.M. Influence of chemical properties and the siringil/guaiacil relationship of eucalyptus timber in the production of vegetable charcoal. **Forest Science**, Santa Maria, v. 26, n. 2, p. 657-669, Apr.-Jun, 2016.

SCHLEDER, A. A.; VARGAS, L.M.P. ; HANSEL, F.A. ; FROEHNER, S. ; PALAGANO, L.T. ; ROSA FILHO, E.F. Evaluation of the occurrence of NO₃⁻, coliforms and atrazine in a karst aquifer, Colombo, PR. RBRH vol.22, 2017 Epub Feb 09, 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/2318-0331.0117160452>.

SRINIVASAN, R.; SORIAL, G. A.; Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: a critical review. **Journal of Environmental Sciences** 2011, 23, 1.

TAN, I; LIM,L.; LIM, K. (2013). Removal of Atrazine from Aqueous Solutions Using HNO₃ Treated Oil Palm Shell-Based Adsorbent. **Journal of Civil Engineering, Science and Technology**. 4. 17-22. 10.33736/jcest.122.2013.

TAY, T., SUAT, U., KARAGÖZ, S., “Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass”. 165 (2009) 481-485.

TENG, H.; LIN, Y. Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 54, p. 167-174, 2002.

TERAUCHI, N.; OHTANI, T.; YAMANAKA, K.; TSUJI, T.; SUDOU, T.; ITO, K.; Studies on a biological filter for musty odor removal in drinking water treatment processes. **Water Science and Technology** 1995, 31, 229.

TORRELLAS, S.A.; LOVERA, R.G.; ESCALONA, N.; SEPÚLVEDA, C.; SOTELO, J.L.; GARCÍA, J. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal** 279 (2015) 788-798.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influence of the final carbonization temperature on the physical and chemical charcoal of jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, Curitiba, v. 2, n. 1/2, p. 45-53, 2001).

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M.; **Limnologia** 1^a ed., São Paulo, 2008.

VANRAES, P.; WILLEMS, G.; NIKIFOROV, A.; SURMONT, P.; LYNEN, F.; VANDAMMEC, J.; VAN DURMEC, J.; VERHEUST, Y. P.; VAN HULLE, S.W.H.; DUMOULIND, A.; LEYS, C. Removal of atrazine in water by combination of activated carbon and dielectric barrier discharge. **Journal of Hazardous Materials** 299 (2015) 647–655.

WATSON, S.B.; BROWNLEE, B.; SATCHWILL, T.; HARGESHEIMER, E.E.; Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME. **Water Research** 2000, 34, 2818.

WEI, X.; WU, Z.; YE, B. Adsorption behaviors of atrazine and Cr(III) onto different activated carbons in single and co-solute systems. **Powder Technology** 329 (2018) 207–216.

WIRBISKY, S.E.; WEBER, G.J.; SCHLOTMAN, K.E.; SEPÚLVEDA, M.S.;FREEMAN, J.L. Embryonic atrazine exposure alters zebrafish and human miRNAs associated with angiogenesis, cancer, and neurodevelopment. **Food and Chemical Toxicology** 98 (2016) 25-33.

ZADAKA, D.; NIR, S.; RADIAN, A.; MISHAE, Y.G. Polycation–clay composites: Effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon. *Water Research*. 43 (2009) 677-683.

ZAT, M.; BENETTI, A.D. Remoção dos compostos odoríferos geosmina e 2-metilisoborneol de águas de abastecimento através de processos de aeração em cascata, dessorção por ar e nanofiltração. **Engenharia Sanitária e Ambiental** , Rio de Janeiro, v.16, n.4, p.353-360, 2011.

ZORZANELLI, B. C.; MURI, E. M. F; Oxidação de Alcoóis em Química Verde. **Revista Virtual Química** 2015, 7, 663-683.

9. ANEXOS

9.1. Artigo publicado na Revista Virtual de Química



Artigo

Remoção dos Compostos MIB e Geosmina de Água de Abastecimento Usando Carvão Ativado de Carozo de Pêssego

Silva, G. S. P.;* de Lima, L. S.; Quináia, S. P.

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (3), 673-685. Data de publicação na Web: 21 de junho de 2019

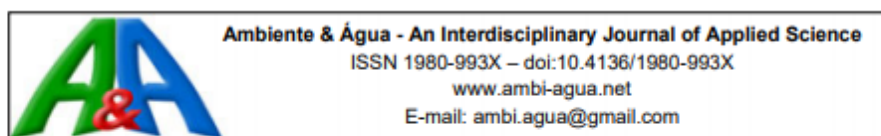
<http://rvq.sbg.org.br>

Removal of MIB and Geosmin on Activated Carbon Surface of Peach Kernel

Abstract: The development of new methods for the removal of taste and odor compounds (MIB and GEOSMINE) in supply waters with seasonal problems have been constantly tested. A completely accepted technology that can be efficient and used at any drinking water treatment facility is not yet available. The search for different associated techniques has demonstrated an increase in the removal of these, being the most used adsorption method. The peach stone, an agroindustrial residue, proved to be relevant and potential for use as an activated carbon precursor material for adsorption processes. The precursor material was activated and characterized, presenting porosity and surface area compatible with the adsorptive capacity of these compounds. The peach stone activated carbon showed a 612 mg g⁻¹ iodine number, which corresponds to a value within the requirements of a commercial carbon used in water and effluent treatment. The adsorption efficiency was conducted in experiments with different carbon masses, varying the contact times, and compared with commercial carbons. For samples containing 3000 ng L⁻¹ of MIB and GEOSMINE removal rates above 90 % were obtained using peach stone activated carbon.

Keywords: Activated charcoal; peach stone; MIB; GEOSMIN; water.

9.2. Artigo publicado na Revista Ambiente & Água



Atrazine removal in aqueous solutions using activated carbon from peach stone

ARTICLES doi:10.4136/ambi-agua.2343

Received: 16 Oct. 2018; Accepted: 23 Mar. 2020

**Graziella dos Santos Portes Silva^{ID}*; Liliâne Schier de Lima^{ID};
Sueli Pércio Quináia^{ID}; Ana Paula Staben Pruchniak^{ID}**

Departamento de Química. Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Estadual do Centro Oeste (UNICENTRO), Alameda Élio Antonio Dalla Vecchia, nº 838, CEP: 85040-167, Guarapuava, PR, Brazil.
E-mail: liliane@alphacarbo.com.br, spquinaia@gmail.com, ana_anapaula07@hotmail.com

*Corresponding author. E-mail: graziportes@gmail.com

ABSTRACT

Activated carbon is commonly used as a material for contaminant-adsorption processes in aqueous systems. However, its use is more restricted to charcoal than to coal, for the most part, in view of the fact of the higher cost (~ 40%) if the mineral is a fossil fuel which needs to be extracted from the earth by mining. For this reason, the peach stone that comes from alimentary industrial tailings can be a good choice for the separation of pollutants from aqueous suspensions and other soluble substances. The purpose of this research was the development of a low-cost filter, using stones to remove atrazine from water. Appraisal and characterization studies were performed along with batch experiments to investigate dosing effects of the activated carbon, atrazine concentration, contact time, and adsorption pH on removal procedures. From the results of the experiment, an excellent removal of the analyte in question was observed under conditions that can be considered as close as possible to the environment, such as pH = 6.5, room temperature and 10 minutes of agitation time, always choosing the best alternative with the lowest cost of energy and time. Batch system application has been recommended as versatile for utilization in seasonal problems such as pesticide contamination.

Keywords: adsorption, biomass, pesticide, water treatment.

9.3. Laudo da água bruta – SANEPAR