

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

Pauline Aparecida Pera do Amaral

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ
SUPERFINO (S-CAP) ASSOCIADO A MEMBRANA DE
MICROFILTRAÇÃO (MF) NA REMOÇÃO DE ATRAZINA DE
ÁGUA DE ABASTECIMENTO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.

Coorientador: Prof. David A. Ladner, Dr.

FLORIANÓPOLIS
2016

À minha família.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Flávio Rubens Lapolli, pela oportunidade e confiança que me foi dada.

Ao meu co-orientador, David A. Ladner, por me aceitar em seu grupo de pesquisa, e pelos ensinamentos, possibilitando assim a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Fernando e Celi, pela compreensão, incentivo e amor, sem a força de vocês eu não teria chegado até aqui.

To Benjamin Burdette, for his love, encouragement and support.

Ao meu irmão Bruno e minha cunhada Taryn, por todo o apoio e por terem me dado o melhor presente do mundo, a minha sobrinha Gabriella.

Aos amigos do LaRA, Jossy, Tiago, Rayra, Dámaris, Caroline e Maria Eliza por tornarem estes quatro anos muito mais alegres e divertidos.

Aos novos amigos do *Membrane Science and Technology Laboratory*, Erin, Valton, Kirsten, Mengfei, Muriel, Peng, Kayla e Misty, por me ajudarem incontáveis vezes no laboratório e no dia a dia da nova universidade.

Aos amigos de Clemson, Rene, Kait, Taylor, Nikeeta, Partiban e principalmente Bear, sem vocês estaria perdida até hoje.

As melhores amigas que uma pessoa pode ter, Jamile, Isabela, Cristiane e Caroline, sempre serei grata a UFSC por ter me possibilitado conhecer vocês, sem vocês esse doutorado teria sido muito chato.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

E a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

“If you can't fly then run, if you can't run then walk, if you can't walk then crawl, but whatever you do you have to keep moving forward”

Marthin Luther King

RESUMO

A presença de compostos orgânicos pertencentes ao grupo dos poluentes emergentes, tal como o herbicida atrazina, em mananciais, é preocupante pelo seu potencial nocivo a saúde humana. Consequentemente, há um grande interesse no desenvolvimento de tecnologias capazes de remover de forma eficiente estes compostos em estações de tratamento de água. Neste contexto, esta pesquisa teve por objetivo avaliar um sistema híbrido adsorção/filtração na remoção de atrazina de água de abastecimento. O material adsorvente testado foi o carvão ativado em pó superfino (S-CAP), obtido a partir da moagem do carvão ativado em pó (CAP), produzido a partir de diferentes materiais precursores, sendo estes, o carvão betuminoso (BC), a madeira (WD) e a casca de coco (CS). As membranas de microfiltração utilizadas no sistema híbrido eram de polivinilideno, com tamanho médio de poro de 0,1 μm . A água bruta tinha diferentes características, sendo produzida com ou sem a adição de matéria orgânica natural (MON) proveniente do Rio Suwannee (RSMON) ou cálcio; também foram realizados ensaios com água natural proveniente do Rio Edisto (REMON). A metodologia foi dividida em três etapas distintas, sendo estas a caracterização do material adsorvente, os estudos cinéticos e os ensaios de adsorção/filtração. Na caracterização do material adsorvente, foi observado que características como tamanho de partícula, teor de oxigênio, pH_{pzc} e área superficial variaram com o tempo de moagem e apresentaram correlação entre si. Os estudos cinéticos apontaram cinéticas de adsorção mais rápidas da atrazina para os BC S-CAPs, quando comparados com o BC CAP, principalmente na presença da RSMON. Os estudos de adsorção/filtração foram avaliados em termos de eficiência de remoção e fluxo de permeado. Todos os S-CAPs testados promoveram uma melhor remoção de atrazina quando comparado com seu respectivo CAP; entretanto nenhum dos carvões testados se apresentaram eficientes na remoção da MON. Para todos os carvões testados, o fluxo do permeado variou de acordo com o tamanho de partícula dos S-CAPs, principalmente para os tempos de moagem mais longos (menores tamanhos de partículas). A MON foi a maior responsável pelo *fouling* da membrana, e não a presença das partículas de S-CAPs e a adição de cálcio auxiliou na obtenção de fluxos de permeado mais altos para os BC S-CAPs. Os S-CAPs produzidos com tempos de moagem mais curtos, entre 10 e 30 minutos, apresentaram uma boa eficiência de remoção da atrazina e uma perda de fluxo aceitável,

permitindo assim concluir que estes são, nas condições avaliadas neste estudo, os mais favoráveis para serem utilizados para o revestimento de membranas em sistemas híbridos.

Palavras chaves: Atrazina; Sistemas híbridos; Microfiltração; Adsorção; Carvão ativado superfino.

Abstract

Trace-contaminant synthetic organic chemicals (SOCs) such as pesticides, pharmaceuticals, and personal care products found in drinking water supplies are an increasingly worrisome threat to public health. Therefore, there is a great interest of developing technologies capable of removing these compounds from water in water treatment plants. In this context, the main objective of this study was to evaluate a hybrid adsorption/membrane system aiming atrazine removal from drinking water. The adsorbent used was the superfine powdered activated carbon (S-PAC), produced by milling activated carbons (PAC) of different materials, bituminous coal (BC), wood (WD) and coconut shell (CS). Microfiltration PVDF membranes with 0,1 μm average pore size were used. The performance of the hybrid system was evaluated for a varied water matrix, with or without NOM from Suwannee River (SRNOM) and calcium; and natural water from Edisto water was also used. The methodology was broken in three main steps, adsorbent characterization, kinetics studies and adsorption/membrane experiments. The first step showed that the adsorbent characteristics, such as particle size, oxygen content, pH_{pzc} and surface area varied with the milling time and showed statistical correlation with each other. The second step showed the BC S-PACs faster kinetics, compared with the parent PAC, for atrazine, especially with SRSMO containing water. The adsorption/membrane system was evaluated in terms of removal efficiency and permeate flux. For every condition studied and for each carbon tested, the atrazine removal by S-PACs was superior to the respective parent PACs. NOM adsorption was not found to be significantly higher on S-PAC than PAC, and the general removals were low. Oxygen content and specific external surface area (both of which increased with longer milling times) were the most significant predictors of atrazine removal. The permeate flux varied with the S-PAC particle size, especially for the longer milling times (smaller particle sizes). In most experiments, NOM caused much greater fouling than S-PAC. In the presence of NOM, calcium resulted in improved flux of the BC S-PACs by aiding in the capture of NOM within the carbon layer. In this study carbons milled for the relatively short time (relatively low energy) of 10-30 minutes were the most favorable to be used in hybrid systems.

Keywords: Atrazine; Hybrid systems; Microfiltration; Adsorption; Superfine powdered activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Ilustração da cinética de adsorção em um RMCB (a) e cinética de adsorção em um RMCB apresentado como concentração do adsorvato na fase líquida (b) e na fase sólida (c).....	39
Figura 2.2: Esquema representativo das diferentes formas que podem apresentar os poros presentes em um carvão ativado; (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.....	44
Figura 2.3: Grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio na superfície do carvão ativado.....	45
Figura 2.4: Moléculas de atrazina adsorvidas em carvão ativado microporoso (a) e com variada distribuição de poros (b).....	47
Figura 2.5: Estrutura do grafeno.....	50
Figura 2.6: Formas do grafeno.....	50
Figura 2.7: Representação esquemática do processo de separação por membranas.....	53
Figura 2.8: Estrutura das membranas anisotrópicas ou assimétricas.....	55
Figura 2.9: Características dos processos que utilizam a pressão como força motriz.....	57
Figura 2.10: Esquema demonstrativo: (a) transporte convectivo (membranas porosas) e (b) transporte difusivo (membranas densas).....	58
Figura 2.11: Esquema demonstrativo da filtração frontal e tangencial.....	58
Figura 2.12: Fouling em membranas de filtração, bloqueio dos poros (a), (b) constrição dos poros (b) e formação da torta (c).....	59
Figura 2.13: Conceito do sistema híbrido adsorvente/membrana.....	62
Figura 3.1: Representação esquemática e foto do sistema de filtração utilizado.....	70
Figura 3.2: Moinho modelo Minicer Netzsch utilizado na produção do S-CAP.....	71
Figura 3.3: Contador de cintilação líquida Tri-Carb B2910TR.....	78
Figure 3.4: Curva de calibração entre concentração de MON (mg.L^{-1}) e absorbância 254 nm.....	79
Figura 3.5: Fluxograma geral das etapas relativas ao desenvolvimento experimental deste estudo.....	80

Figura 3.6: Representação esquemática da sequência de ensaios realizados para determinar a cinética de adsorção do BC CAP e BC S-CAP para a AB1 (AtrazinaATZ) e AB2 (ATZ + RSMON).....	81
Figura 3.7: Representação esquemática da sequência dos experimentos de adsorção/filtração para a AB1 (ATZ), AB2 (ATZ+RSMON), AB3 (ATZ+RSMON+Calcio), AB4 (ATZ+REMON) e AB5 (TCE).....	82
Figura 3.8: Metodologia de revestimento da membrana com o material adsorvente. Colocação do material adsorvente no aparelho de filtração (a), aplicação da pressão para a filtração com a deposição das partículas (b) e membranas revestidas com o material adsorvente (c).....	83
Figura 3.9: Equipamento de filtração e etapas do ensaio de adsorção/filtração.....	84
Figura 3.10: Esquema de coleta de amostras para determinação da concentração de ATZ, TCE e MON.....	84
Figura 4.1: Distribuição organizacional dos tópicos apresentados no capítulo Resultados e Discussão, com os respectivos objetivos associados.....	87
Figure 4.2: Imagens (magnificação de 20K) do carvão BC 1 hr (a), BC 2 hrs (b) e BC 6 hrs (c).....	88
Figura 4.3: Correlação entre teor de oxigênio e a área superficial externa para os carvões BC, WD e CS.....	92
Figura 4.4: Ilustração da pulverização da partícula do CAP, no processo de produção do S-CAP, e a oxidação da área superficial.....	92
Figura 4.5: Cinética de adsorção da atrazina no carvão BC em AB1 (a) e AB2 (b).....	97
Figura 4.6: Concentração normalizada de atrazina (concentração medida dividida pela concentração inicial, $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ presente na AB após a filtração com membranas revestidas com 1 mg de BC CAP e S-CAP e AB1 (a), AB2 (b) e AB3 (c).....	100
Figura 4.7: Concentração normalizada de atrazina (concentração medida dividida pela concentração inicial, $15 \mu\text{g.L}^{-1}$) presente na AB4 após a filtração com membranas revestidas com 1 mg de BC CAP e S-CAP.....	101
Figura 4.8: Concentração normalizada de atrazina (concentração medida dividida pela concentração inicial, $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ presente na AB) após a filtração da AB3 com membranas revestidas com 2 mg (a) e 4 mg (b) de BC CAP e S-CAP.....	102
Figura 4.9: Concentração normalizada de atrazina (concentração medida dividida pela concentração inicial, $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ presente na AB) após a	

filtração da AB3 utilizando membramas revestidas com 1 mg de CAP e S-CAP WD (a) e CS (b).....	103
Figura 4.10: Concentração normalizada de TCE (concentração medida dividida pela concentração inicial, 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ presente na AB) após a filtração da AB5 com membramas revestidas com 1 mg (a), 2 mg (b) e 4 mg (c) de BC CAP e S-CAP.....	105
Figura 4.11: Concentração normalizada de MON (concentração medida dividida pela concentração inicial, 8 mg.L^{-1} presente na AB) após a filtração com membramas revestidas com 1 mg de BC CAP e S-CAPs e AB2 (a), AB3 (b) e AB4 (c).....	108
Figura 4.12: Concentração normalizada de MON (concentração medida dividida pela concentração inicial, 8 mg.L^{-1} presente na AB) após a filtração da AB3 com membramas revestidas com 2 mg (a) e 4 mg (b) de BC CAP e S-CAP.....	109
Figura 4.13: Concentração normalizada de MON (concentração medida dividida pela concentração inicial, 8 mg.L^{-1} presente na AB) após a filtração da AB3 com membramas revestidas com 1 mg de WD (a) e CS (b) CAP e S-CAP.....	110
Figura 4.14: Fluxo normalizado obtido para a membrana resvestida com 1 mg de BC CAP e S-CAP para a AB2 (a) e AB3 (b).....	112
Figura 4.15: Microimagens obtidas com o MEV do S-CAP BC-1 Pass com magnificação de 500x (a) e magnificação de 5.000 x (b) e do BC-6 hrs com magnificação de 500x (c) e 5.000x (d), depositado sobre a superfície da membrana. A barra de escala tem 20 μm de comprimento.....	113
Figura 4.16: Fluxo normalizado obtido para a membrana resvestida com 2 mg (a) e 4 mg (b) de BC CAP e S-CAP para a AB3.....	114
Figura 4.17: Fluxo normalizado obtido para a membrana resvestida com 1 mg de CS (a) e WD (b) de CAP e S-CAP para a AB3.....	115
Figura 4.18: Comparação entre o tamanho da partícula e o declínio do fluxo do permeado para membramas revestidas com 1 mg dos carvões BC, CS e WD e AB3.....	116
Figura 4.19: Fluxo normalizado obtido para a membrana revestidas com 1 mg (a), 2 mg (b) e 4 mg (c) do BC CAP e S-CAP para a AB5.....	117

Figura 4.20: Comparação entre o teor de oxigênio (a), área superficial (b), tamanho das partículas (c) e área superficial externa (d) com a remoção de atrazina (%) com filtração em membranas revestidas com 1mg dos carvões BC, CS e WD e AB3.....119

Figura 4.21: Comparação entre a remoção da atrazina (%) e o fluxo do permeado (normalizado) obtido com membranas de MF revestidas com 1 mg dos S-CAPs BC, WD e CS utilizadas na filtração da AB3.....122

Figura 4.22: Concentração normalizada de atrazina (concentração medida dividida pela concentração inicial, 15 $\mu\text{g.L}^{-1}$ presente na AB) após a filtração com membranas revestidas com 1 mg de grafeno e AB1 (a) e AB3 (b).....123

Figura 4.23: Concentração normalizada de MON (concentração medida dividida pela concentração inicial, 8 mg.L^{-1} presente na AB) após a filtração da AB3 com membranas revestidas com 1 mg de grafeno.....125

Figura 4.24: Fluxo normalizado obtido para a membrana revestida com 1 mg de grafeno para a AB1 (a) e AB3 (b).....126

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais classes de poluentes orgânicos emergentes.....	30
Tabela 2.2: Características da atrazina (C ₈ H ₁₄ CIN ₅).....	34
Tabela 2.3: Comparação entre os mecanismos de adsorção da fisiossorção e quimiossorção.....	37
Tabela 2.4: Modelos cinéticos de adsorção.....	39
Tabela 2.5: Classificação do tamanho dos poros do carvão ativado.....	43
Tabela 2.6: Características dos processos de filtração por membrana.....	56
Tabela 3.1: Área superficial específica (S _{BET}), área superficial específica externa (S _{EXT}), tamanho de partícula, pH _{pzc} e teor de oxigênio de cada um dos CAPs utilizados neste estudo.....	67
Tabela 3.2: Área superficial específica (S _{FAB}), área superficial específica (S _{BET}) e tamanho das partículas, dos grafenos C, M e A.....	68
Tabela 3.3: Principais características dos compostos Atrazina [2-cloro-4(etilamino-6-(isopropilamino)-s-triazine)] e Tricloroeteno [1,1,2-ricloroeteno].....	69
Tabela 3.4: Compostos utilizados na preparação das AB's utilizadas neste estudo.....	72
Tabela 4.1: Tamanho de partícula dos carbonos BC, WD e CS após um tempo total de moagem de 6 hrs e 4 hrs.....	88
Tabela 4.2: Carga superficial dos carbonos BC, WD e CS, medidas pelo ponto de carga zero, ponto isoelétrico e teor de oxigênio.....	91
Tabela 4.3: Teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos carbonos BC, WD e CS.....	93
Tabela 4.4: Área superficial específica (S _{BET}), área superficial específica externa (S _{EXT}), volume total de poros (V _{total}), volume de macro (V _{macro}), meso (V _{meso}) e de microporos (V _{micro}) obtidos para os diferentes tipos de CAP e S-CA.....	96
Tabela 4.5: Tempo de contato de leito vazio (TCLV) e taxa de utilização do carvão (TUC) dos carbonos BC, WD e CS.....	106
Tabela 4.6: Resistência da membrana (R _m) e Resistência do CA (R _c) para o CAP e S-CAPs BC.....	118
Tabela 4.7: Coeficiente de correlação obtidos entre a remoção de atrazina e o tamanho de partícula, teor de oxigênio, área superficial específica	

(S_{BET}) e área superficial específica externa (S_{EXT}) para o BC, WD e CS.....120

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATZ – Atrazina
BET – Brunauer-Emmet-Teller
CA – Carvão ativado
CAG – Carvão ativado granular
CAP - Carvão ativado em pó
COD – Carbono orgânico dissolvido
DDA - Didealkilatrazina
DDT – Diclorodifeniltricloroetano
DEA – Desetilatraxina
DFT – Teoria funcional da densidade
DIA – Desisopropilatrazina
DLS - Espalhamento dinâmico de luz
ETA – Estação de tratamento de água
IUPAC - União internacional da química pura e aplicada
LD50 – Dose letal mediana
MEV - Microscópio eletrônico de varredura
MF - Microfiltração
MIB – 2-metilisoborneol
MON – Matéria orgânica natural
OMS – Organização mundial de saúde
pH_{pzc} – Ponto de carga zero ou pH de carga zero
pI – Ponto isoelétrico
RMCB – Reator de mistura completa em batelada
S-CAP – Carvão ativado superfino
TCE – Tricloroetileno
TCLV – Tempo de contato de leito vazio
TME – Transferência de massa externa
TMI – Transferência de massa interna
TUC – Taxo de uso do carbono
UF – Ultrafiltração
USEPA - Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	13
1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E HIPÓTESES	24
1.1 INTRODUÇÃO	24
1.2 OBJETIVOS.....	26
1.2.1 Objetivo geral	26
1.2.2 Objetivos específicos.....	26
1.3 HIPÓTESES DA PESQUISA	27
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 POLUENTES EMERGENTES.....	30
2.1.1 Pesticidas	31
2.2 ADSORÇÃO.....	36
2.2.1 Cinética de Adsorção.....	37
2.2.2 Materiais adsorventes	40
2.3 MEMBRANAS FILTRANTES	53
2.3.1 Processo de Separação Por Membrana.....	55
2.3.1 <i>Fouling</i> da membrana.....	59
2.4 SISTEMAS HÍBRIDOS ADSORVENTE/MEMBRANA.....	61
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	66
3.1. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	66
3.1.1 Materiais.....	66
3.2.2 Equipamentos	69
3.2.3 Métodos	70
3.2. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	79
3.2.1 Cinética de Adsorção.....	80
3.2.2 Adsorção/Filtração	81
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS S-CAPs.....	88
4.1.1 Tamanho das partículas	88
4.1.2 Propriedades químicas.....	89
4.1.3 Propriedades físicas.....	93
4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	96
4.3 ADSORÇÃO/FILTRAÇÃO (S-CAPs).....	97
4.3.1 Remoção dos micropoluentes.....	97
4.3.2 Remoção MON.....	107
4.3.3 Fluxo do permeado.....	111

4.4 IMPACTO DAS CARACTERISTICAS DOS S-CAPs NA ADSORÇÃO/FILTRAÇÃO.....	119
4.5 ANÁLISE DA PERFORMANCE DO MATERIAL ADSORVENTE.....	122
4.6 ADSORÇÃO/FILTRAÇÃO (GRAFENO)	124
4.6.1 Remoção da Atrazina.....	124
4.6.2 Remoção MON.....	126
4.6.3 Fluxo do permeado	127
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	130
5.1 CONCLUSÕES	130
5.2 Recomendações	133
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135
7. APÊNDICES	158

Capítulo 1

Introdução, Objetivos e Hipóteses

“Uma vez eliminado o impossível, o que restar, não importa o quão improvável, deve ser a verdade”

Arthur Conan Doyle

1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E HIPÓTESES

1.1 INTRODUÇÃO

A presença de micropoluentes orgânicos de origem industrial, não industrial e agrícola, em corpos d'água é preocupante não só pelo seu impacto adverso no ambiente, mas também pelo seu potencial impacto nocivo sobre a saúde humana. Entre estes poluentes, destacam-se, pela presença cada vez mais frequente em mananciais de abastecimento, o grupo dos “poluentes emergentes”, que inclui produtos farmacêuticos, de cuidado pessoal, surfactantes, aditivos industriais e pesticidas (GUZMAN-PEREZ; SOLTAN; ROBERTSON, 2011)

Os pesticidas estão entre os poluentes emergentes mais encontrados em corpos de água naturais em todo o mundo. Segundo Brown et al. (2004), um levantamento realizado na década de 1990, pelo US *Geological Survey National Water Quality Assessment Program*, detectou que das amostras coletadas, 95% das de águas superficiais e 50% das de águas subterrâneas continham pelo menos um tipo de pesticida. Na mesma década, um levantamento similar realizado nos países da União Europeia, mostrou que, entre as mais de 700 substâncias sintéticas encontradas em águas de abastecimento, 300 eram pesticidas (CEREJEIRA et al., 2003; BROWN et al., 2004).

A literatura indica o herbicida Atrazina como um dos pesticidas mais utilizados no Brasil e no mundo (STEIBERG, LORENZ, SPIESER, 1995; PEIXOTO et al., 2000; GIBSON, KOIFMAN, 2008; CASTRO et al., 2009). Diversos autores relatam a ocorrência deste herbicida em águas superficiais e subterrâneas, tanto nos Estados Unidos, quanto na Europa (GRAYMORE, STAGNITTI, ALLINSON, 2001; HAYES et al., 2002; KOLPIN; MARTIN, 2003; CEREJEIRA et al., 2003; BROWN et al., 2004; GRAZIANO et al., 2006). No Brasil, alguns estudos de monitoramento também indicam sua presença em mananciais de abastecimento (LAABS et al., 2002; BORTOLUZZI et al., 2006; MOREIRA et al., 2012).

A Atrazina é reconhecidamente um disruptor endócrino para mamíferos e para a biota aquática (ISLAN; HARA; MIYAKE, 2002; CHRISTIN et al., 2004). Os disruptores endócrinos mimetizam ou antagonizam hormônios naturais, e a exposição, mesmo à baixas concentrações, por longos períodos de tempo, está associada à efeitos nocivos à saúde, tais como, supressão imunológica, distúrbio hormonal,

anormalidades no sistema reprodutivo, e câncer (CRISP et al., 1998; HURLEY et al., 1998; BROUWER et al., 1999).

Entre os processos disponíveis para a remoção de pesticidas da água de abastecimento estão a biodegradação, a oxidação (com ar, cloro, permanganato ou ozônio), os processos oxidativos avançados (fotocatálise, fenton, foto-fenton, UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂, UV/O₃), e a adsorção. Desses processos, a adsorção se apresenta como uma das opções mais adequadas, em função das características apresentadas pelos materiais adsorventes, tais como baixo custo, elevada área superficial, estrutura dos poros bem desenvolvida, alta capacidade de adsorção, e alto número de grupos funcionais superficiais (MOURÃO et al., 2011). Dentre os vários materiais adsorventes existentes, o carvão ativado é o mais utilizado no tratamento para o enquadramento de águas de abastecimento público aos padrões de potabilidade.

O carvão ativado é produzido a partir de materiais carbonáceos naturalmente disponíveis, como o carvão mineral, a turfa, a casca de coco, a madeira, entre outros. Pode ser aplicado na forma de pó (CAP), ou granular (CAG) (SNOEYINK; CHEN, 1985; WIGMANS, 1989). Atualmente, o CAP é o adsorvente mais amplamente utilizado nas estações de tratamento de água (ETAs) brasileiras, visto poder ser utilizado em eventos sazonais, sendo aplicado em ETAs já existentes, sem a necessidade de adaptação e construção de novas instalações (MÜLLER, 2009). O CAP é também considerado o adsorvente mais adequado quando há necessidade de remoção de contaminantes orgânicos, visto que sua estrutura porosa fornece uma grande área de adsorção (ELLERIE, 2013).

Entretanto, apesar de suas vantagens, o CAP apresenta problemas relacionados à interferência no processo de adsorção, como a concorrência, quando na presença de matéria orgânica natural (MON), o que diminui a remoção dos poluentes orgânicos (ANDO, 2010). Consequentemente, há um grande interesse no desenvolvimento de materiais adsorventes mais eficazes, bem como no aprofundamento do estudo da capacidade de adsorção destes novos materiais em fase aquosa, onde ocorre a interferência da MON.

Neste contexto, os materiais adsorventes com tamanhos de partículas em escala de submicrometro podem representar uma alternativa promissora para a remoção de poluentes orgânicos de águas de abastecimento. Entre estes, pode-se citar o carvão ativado superfino (S-CAP), obtido a partir da moagem do carvão ativado em pó, que apresenta como características uma cinética de adsorção mais rápida, e uma maior

capacidade de remover micropoluentes com mínima interferência da MON; e, o grafeno, um material hidrofóbico, originário do grafite, formado por átomos de carbono arranjados de forma hexagonal, como folhas, com espessura de um único átomo de carbono (ELLERIE, 2013).

Contudo, um problema prático existente na utilização de materiais adsorventes, na forma de micro e nanopartículas no tratamento de água, é a passagem deste material para a água tratada após a sua utilização. A exposição humana às partículas, e conseqüentemente aos contaminantes adsorvidos, através do consumo da água tratada, se apresenta como um risco à saúde pública (LI et al., 2016; TROESTER; BRAUCH; HOFMANN, 2016). Processos de filtração com membranas que utilizem baixa pressão, tais como a Microfiltração (MF) e a Ultrafiltração (UF), se apresentam como uma possível tecnologia para remoção deste material.

Uma vantagem desta abordagem tecnológica, sistemas híbridos adsorção/membrana, é que vários objetivos do tratamento de água são alcançados em um único processo, visto que o material adsorvente remove os poluentes orgânicos, e a membrana remove, além das partículas adsorventes, também o material particulado e os contaminantes microbiológicos, produzindo uma água de maior qualidade. Entretanto, pela novidade do material, estudos mais aprofundados são necessários, para prover um maior entendimento do efeito das características destes materiais adsorventes na cinética de adsorção e no processo de filtração com membrana, e também na utilização destas tecnologias de forma associada.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Este estudo teve como objetivo geral avaliar o desempenho do carvão ativado em pó superfino (S-CAP) associado com membranas de microfiltração (MF) na remoção do herbicida Atrazina de água de abastecimento.

1.2.2 Objetivos específicos

- 1) Caracterizar os diferentes S-CAPs produzidos para este estudo através de medidas de tamanho das partículas, distribuição do

tamanho dos poros, área superficial específica, ponto de carga zero, ponto isoelétrico, composição química e MEV;

- 2) Determinar a capacidade de adsorção do herbicida Atrazina pelos diferentes S-CAPs, quando utilizados como revestimento na membrana de MF, na presença ou não de MON e/ou cálcio;
- 3) Determinar a capacidade de adsorção da MON pelos diferentes S-CAPs, quando utilizados como revestimento na membrana de MF, na presença ou não de cálcio;
- 4) Determinar o efeito do revestimento com S-CAP no fluxo do permeado obtido durante o processo de filtração por membrana, na presença ou não de MON e/ou cálcio;
- 5) Determinar o tempo ótimo de moagem para a produção do S-CAP, considerando como parâmetro de avaliação a eficiência global do sistema híbrido S-CAP/MF na remoção da Atrazina, o fluxo de permeado obtido e o gasto energético para a produção do S-CAP;
- 6) Comparar os resultados do S-CAP com os obtidos, nos mesmos experimentos, com o grafeno, um material de menor tamanho de partículas.

1.3 HIPÓTESES DA PESQUISA

Primeira hipótese: A maior permanência do CAP dentro do moinho, ou seja, tempos de moagem mais longos, acarretam em mudanças mais significativas em todas as características dos S-CAPs avaliadas neste estudo;

Segunda hipótese: O S-CAP terá maior eficiência na adsorção do herbicida Atrazina quando comparado ao respectivo CAP. Os S-CAPs com maiores tempos de moagem apresentarão maior eficiência na remoção da Atrazina. A presença da MON e da MON+cálcio irá influenciar negativamente na adsorção da Atrazina pelos S-CAPs;

Terceira hipótese: O S-CAP terá maior eficiência na adsorção da MON quando comparado ao respectivo CAP. Os S-CAPs com maiores tempos de moagem apresentarão maior eficiência na remoção da MON;

Quarta hipótese: O S-CAP com menor tamanho de partícula ocasionará uma maior diminuição no fluxo do permeado. A presença da MON e da MON+cálcio irá influenciar negativamente o fluxo do permeado durante a filtração;

Quinta hipótese: Levando-se em consideração os parâmetros de avaliação escolhidos, os tempos ótimos de moagem serão os intermediários, visto que as partículas obtidas apresentarão características que permitam uma boa eficiência em termos de remoção de Atrazina, menor queda do fluxo permeado, e menor gasto energético para a sua produção;

Sexta hipótese: O sistema híbrido grafeno/MF apresentará maior eficiência que o S-CAP/MF na remoção da Atrazina, devido às características deste material.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”

Arthur Schopenhauer

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLUENTES EMERGENTES

O grupo dos chamados “poluentes emergentes” é formado principalmente por compostos utilizados em grandes quantidades no dia a dia pela população, tais como produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, além de surfactantes, pesticidas e aditivos industriais diversos (GUZMAN-PEREZ; SOLTAN; ROBERTSON, 2011).

Segundo a USEPA (2011) os contaminantes emergentes são compostos potencialmente tóxicos que, entretanto, necessitam de maiores pesquisas sobre sua (eco) toxicidade e efeitos sobre a saúde e meio ambiente, para a sua inclusão em programas de monitoramento ou normas futuras. Os principais compostos classificados como contaminantes emergentes estão apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Principais classes de poluentes orgânicos emergentes.

Classe	Exemplos
Produtos farmacêuticos	
Antibióticos (uso humano ou veterinário)	clorotetraciclina, eritromicina, sulfametoxazol, lincomicina, trimetoprim
Analgésicos e anti-inflamatórios	ácido acetilsalicílico, diclofenaco, paracetamol, cetoprofeno, acetaminofeno, ibuprofeno
Drogas de uso psiquiátrico	diazepam, fluoxetina, carbamazepina, paroxetina
Reguladores lipídicos e seus metabólitos	benzafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
β -Bloqueadores	atenolol, propranolol, metoprolol, betaxolol
Meio de contrastes de raio-X	iopamidol, diatrizoato, Iopromida, Iomeprol
Contraceptivos	etinilestradiol, desogestrel, mestranol
Produtos de higiene pessoal	
Fragrâncias	almíscares nitrados, policíclicos e macrocíclicos
Protetores solares	benzofenonas, parabenos
Repelentes de insetos	N, N-dietiltoluamida
Antissépticos	triclosano, clorofeno
Interferentes endócrinos	
Retardantes de chama	difenil éteres polibromados (PBDE)
Aditivos industriais	ácido etilendiaminotetra-acético (EDTA), ácido nitriloacético (NTA)
Surfactantes (não iônicos)	alquilfenóis lineares, carboxilados (SPC) e etoxilados (APEO), compostos perfluorados
Aditivos de gasolina	metil <i>terc</i> -butil éter (MTBE)

Inibidores de corrosão	benzotriazóis, benzotiazóis
Hormônios naturais	17 β -estradiol, progesterona, testosterona, estrona
Agrotóxicos	atrazina, clordano, dieldrin, hexaclorobenzeno
Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA)	benzo[a]pireno, fluoranteno, antraceno, naftaleno e fenantreno
Bifenilas policloradas (PCB)	3,3',4,4'- tetraclorobifenil (PCB 77), 3,4,4',5-tetraclorobifenil (PCB 81)
Ftalatos	dietilftalato, dibutilftalato
Dioxinas e Furanos	2,3,7,8-tetracloro-p-dioxina (2,3,7,8-TCDD)
Drogas de abuso	
	anfetaminas, cocaína, 3,4-metilenodioximetanfetamina (MDMA)
Solvente Industrial	Tricloroetileno

Fonte: (BARCELÓ, 2003)

As concentrações dos contaminantes emergentes em ambientes aquáticos naturais são geralmente muito baixas, situando-se na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1} e em alguns casos até de pg.L^{-1} . Uma vez no meio, os poluentes emergentes estão sujeitos a diversos processos (degradação biológica, química ou fotoquímica) que contribuem para a sua transformação e/ou eliminação, e, algumas vezes, os metabolitos formados podem diferir em comportamento e perfil ecotoxicológico do composto original (WEIGEL; KUHLMANN; HUHNERFUSS, 2002; KUCH; BALSCHIMITTER, 2001).

Estas transformações são dependentes do compartimento em que estes compostos se encontram, podendo ser ambiental (água superficial, subterrânea ou sedimento) ou tecnológico (estação de tratamento de água ou esgoto). Os poluentes emergentes não necessitam ser persistentes (resistentes à biodegradação) para causar impactos negativos, visto que sua alta taxa de transformação/remoção são compensadas pelo aporte contínuo no meio ambiente (BARCELÓ, 1991; LA FARRÉ et al., 2008).

2.1.1 Pesticidas

Os termos, pesticida, agrotóxico, biocida, defensivo agrícola e praguicida são comumente utilizados para definir as substâncias químicas, naturais ou sintéticas, utilizadas na prevenção, destruição e repulsão de organismos que atacam, lesam ou transmitem enfermidades às plantas, aos animais e aos seres humanos (ZAMBRONE, 1986; AKTAR; SENGUPTA; CHOWDHURY, 2008).

De acordo com o organismo alvo, os pesticidas podem ser classificados como inseticidas, (insetos), herbicidas (ervas daninhas), fungicidas (fungos), acaricida (ácaros), nematicidas (nematoides), molusquicidas (molusco), raticidas (roedores) e fumigantes (insetos e bactérias). Pela composição de sua estrutura química, estas podem ser consideradas como organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretrinas, triazinas, sulfoniluréias, benzimidazóis, ditiocarbamatos, derivados de glicina e fenoxiacéticos (RICHER, 2002; USEPA, 2013)

Segundo Hassal (1990) a ação pesticida de alguns compostos inorgânicos é conhecida a vários séculos, tem-se registro da utilização de compostos sulfurados desde o século XI e posteriormente do emprego de derivados de arsênio (séc. XVII), de cloreto de mercúrio (séc. XVIII) e de sais de cobre (séc. XIX) com esta função. Já a utilização de compostos orgânicos com propriedades pesticidas se restringiu a aplicação de inseticidas naturais, tais como a nicotina (séc. XVII), a rotetoba e o pyretrum (HASSAL, 1990).

Na década de 1930 ocorreu o desenvolvimento dos primeiros pesticidas orgânicos sintéticos. O primeiro a demonstrar ampla eficiência inseticida foi o diclorodifeniltricloreto (DDT), sintetizado em 1939. Em 1943 surgiu o primeiro pesticida organofosforado utilizado comercialmente, o TEEP (tetraetilpirofosfato). Em 1950, com o lançamento do malathion, e o desenvolvimento de novos equipamentos e formas de aplicação destes compostos na lavoura, estabeleceu-se um novo conceito de combate a pragas (CREMLYN, 1991; LARINI, 1999). Nos anos de 70 e 80 as pesquisas e produção de novos compostos praguicidas avançaram e até a década de 1980 foram registrados no mercado cerca de 15 mil compostos individuais e 35 novas mil formulações (ECOBICHON, 2001)

Entretanto, já na década de 1960, com o lançamento do livro *Silent Spring* pela pesquisadora Rachel Carson, começou-se a tomada de consciência em relação aos efeitos deletérios causados pela presença de pesticidas, mais especificamente do DDT, no meio ambiente. Segundo Armas et al. (2007), nas últimas décadas, os pesticidas são os compostos mais amplamente encontrados em corpos hídricos superficiais e subterrâneos do mundo todo, isso ocorre em função do extenso uso destes compostos em áreas agrícolas e urbanas.

Após a II Guerra Mundial, o Brasil, assim como outros países em desenvolvimento, juntou-se a chamada “Revolução Verde”, conduzida pelos países industrializados. Os pesticidas orgânicos e organometálicos

eram recomendados e subsidiados para o controle de pragas com a finalidade de proteger as culturas exportadas aos países desenvolvidos. Mediante a isso houve a substituição de práticas agrícolas tradicionais pela monocultura de extensão e o crescimento desacelerado do consumo de pesticidas (TARELHO, 2001; RUEGG et al., 1991). Desde a década de 1970, o Brasil encontra-se entre os maiores consumidores mundiais de pesticidas. Nas últimas décadas, o crescimento do consumo anual de pesticidas tem sido, em média, da ordem de 10% ao ano, movimentando 3,1 bilhões de dólares no ano de 2003 (ARMAS et al., 2007).

Segundo Amarante Junior e Santos (2002) o comércio de agrotóxicos cresce a cada ano, visto que embora venham surgindo muitas inovações visando atender as necessidades do mercado, como por exemplo o advento das culturas transgênicas resistentes a algumas pragas, o uso de herbicidas ainda se destaca, pois a maioria destas inovações não impede o florescimento de ervas daninhas no campo.

Quanto a presença destes compostos em águas de abastecimento, os autores Armas et al. (2007) colocam que a legislação brasileira apenas define padrões individuais para pesticidas, determinados a partir da abordagem toxicológica para definição de diretrizes de qualidade de água potável da Organização Mundial da Saúde (OMS), desta forma, segundo os autores, é permitida a ocorrência de 22 moléculas em uma mesma amostra de água desde que seus níveis individuais não sejam atingidos. Isto propiciaria a presença de uma carga de até 1 mg.L⁻¹ de pesticidas nas águas distribuídas à população, além de levar em conta um pequeno número de moléculas, frente à realidade brasileira. O padrão de potabilidade adotado pela Comunidade Européia emprega valores mais restritivos, quando comparado a legislação brasileira, de modo que os valores encontrados na água não ultrapassem 0,1 µg.L⁻¹ por pesticida e 0,5 µg.L⁻¹ para a soma de todos os pesticidas (ARMAS et al., 2007).

2.1.1.1 Atrazina

As triazinas são grupos de compostos derivados de anéis aromáticos tri-substituídos por átomos de nitrogênio, muito utilizados como herbicidas. As mais utilizadas apresentam anel simétrico (1,3,5 – triazinas), sendo que as triazinas de primeira geração são formadas por um átomo de cloro no anel, e as de segunda geração são formadas pela introdução de grupos metoxila (6-metoxi – 1,3,5-triazinas, ou

metoxitriazinas ou triatonas), como as ametrinas, simetrinas e prometonas (MIDIO; MARTINS, 1997).

O composto mais conhecido do grupo das triazinas é a atrazina (ATZ). A atrazina é um herbicida introduzido no mercado em 1958 e, ainda hoje, considerado um dos mais utilizados no mundo. No Brasil, o ingrediente ativo da ATZ compõe formulações comerciais de herbicidas registrados e comercializados para utilização no controle de plantas invasoras em culturas de cana de açúcar, milho e feijão (BAIRD, 2002; BROWN et al., 2004; GARCIA et al., 2011; VELISEK et al., 2012).

A atrazina (2-cloro-4etilamina-6-isopropilaminas-triazina) é uma base fraca, incolor, não biodegradável, que apresenta uma alta mobilidade, elevada persistência em solos, hidrólise lenta, baixa pressão de vapor, solubilidade baixa a moderada em água e adsorção moderada à matéria orgânica e argila (USEPA, 1990). A estrutura química e as principais características da atrazina estão apresentadas na figura abaixo (Figura 2.1).

Tabela 2.2: Características da atrazina (C₈H₁₄CIN₅).

Características	
Solubilidade em água (20°C)	33 mg.L ⁻¹
Pressão de vapor	3,0x10 ⁻⁷ mmHg
Constante de Henry	2,69x10 ⁻⁹ atm m ³ .mol ⁻¹
Adsorção em solos (K _{oc})	103 mg.L ⁻¹
log K _{ow} *	2,34
Toxicidade	LD50 oral ratos = 1869 mg.Kg ⁻¹
	LD50 inalação > 5,8 mg.L ⁻¹
	LD50 dérmica > 2000 mg.Kg ⁻¹

Fonte: (COELHO; VAZZOLER; LEAL, 2012; USEPA, 2013)

* Coeficiente de participação octanol/água

De acordo com Chapman e Stranger (1992), a atrazina é um herbicida pré e pós emergente, que inibe o crescimento de ervas daninhas, interferindo no processo de fotossíntese, o que o torna efetivo para uma ampla variedade de plantas. A ação da atrazina é mais efetiva em solos molhados, sendo usualmente aplicada na estação de chuvas (GRAYMORE; STAGNITTI; ALLINSON, 2001) e de acordo com os autores Pimentel e Levitan (1986), a quantidade de atrazina que efetivamente atinge a praga é extremamente pequena, menos que 1% do total aplicado; o que significa que 99% ou mais da quantidade utilizada tem potencial para se movimentar entre os diferentes compartimentos

ambientais. Em decorrência disto, este pesticida tem sido encontrado no solo, em águas subterrâneas, superficiais, da chuva e de neblina, estando associada a diversos problemas ambientais. O escoamento superficial ou *runoff*, promovido por fortes enxurradas, constitui uma das principais fontes de contaminação dos corpos de água superficiais, e embora persista na maioria dos solos durante apenas alguns meses, a meia vida da ATZ e seus metabólitos nos corpos d'água é da ordem de anos (BAIRD, 2002). Entre os metabólitos da atrazina pode-se citar o deetilatraxina (DEA), deisopropilatraxina (DIA), a dietilhidroxiatraxina (DEHA), a hidroxiatraxina (HA) e a didealkilatraxina (DDA) (GRAYMORE et al., 2001)

A atrazina é considerada um disruptor endócrino da classe dos xenoestrogênios, que pode interferir na feminilização de anfíbios em concentrações próximas de $0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$ e influenciar o sistema reprodutivo humano, induzindo a redução na contagem de espermatozoides (SWAN et al., 2003; HAYES et al., 2006; GHISELLI; JARDIM, 2007). A USEPA classifica a atrazina como potencial carcinogênico, com capacidade de produzir efeitos deletérios nos sistemas neurológicos e reprodutivos (BIRADAR; RAYBURN, 1995; FRIEDMANN, 2002; USEPA, 2009; GIBSON; KOIFMAN, 2008).

A Portaria n° 2914/2011 do Ministério da Saúde, determina que o valor máximo de atrazina na água de abastecimento deverá ser $2 \mu\text{g.L}^{-1}$. Os processos tradicionais de tratamento de água, coagulação, floculação, sedimentação e filtração, podem reduzir a concentração de pesticidas, mas dependendo das características destes, estes valores podem não atender aos padrões de potabilidade. Foster et al. (1991) estudaram a remoção de ATZ pelos processos de coagulação química e filtração lenta para água proveniente do rio Tâmis (Inglaterra) e concluíram que este tipo de tratamento não foi suficiente para atender ao padrão de potabilidade europeu ($0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$), a concentração na água foi reduzida de $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ para $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$. Jiang e Adams (2006) avaliaram a remoção da atrazina e seu metabólito (DEA, DIA e DDA) pelos processos de coagulação-floculação e sedimentação, utilizando sais de alumínio e ferro seguido de cloração e constataram que não houve remoção dos compostos cloro-s-triazínicos.

A tecnologia mais comumente utilizada para remoção de atrazina, dentro de um sistema de tratamento de água, é a adsorção com carvão ativado (PELEKANI; SNOEYINK, 1999; PELEKANI; SNOEYINK, 2001; COELHO; VAZZOLER, LEAL, 2012; LLADÓ et al., 2015).

Entretanto o CA pode apresentar limitações relacionadas a baixa cinética de adsorção e a baixa eficiência na presença de espécies competidoras (LEBEAU et al., 1998, LI et al., 2003a; LI et al., 2003b). Nos últimos anos estudos foram desenvolvidos buscando associar o CA com outras tecnologias, visando assim aumentar a eficiência global do tratamento, entre estas tecnologias pode-se citar a filtração lenta, membranas filtrantes, fotocatalise ou fotopirólise, ozonização, óxidos de ferro e *air bubbling*, com resultados variados (JIA et al., 2005; JIA; WANG; FANE, 2009; JAIN; YAMGAR; JAYARAM, 2009; CASTRO et al., 2009; GUZMAN-PEREZ; SOLTAN; ROBERTSON, 2011; COELHO; DI BERNARDO, 2012)

Outros materiais adsorventes também estão sendo testados para a remoção de atrazina, tais como as nanopartículas magnéticas recobertas com grafeno, as argilas policatiônicas, os nanotubos de carbono, o grafeno e o carvão ativado superfino (YAN et al., 2008; ZADARA et al., 2009; ZHAO et al., 2011; SHI et al., 2010; ELLERIE et al., 2013). A filtração utilizando membranas de alta pressão são reconhecidamente eficientes na remoção de pesticidas em geral, entretanto esta tecnologia apresenta custos elevados.

2.2 ADSORÇÃO

A adsorção de uma substância envolve a sua acumulação na interface entre duas fases, tais como, líquido-líquido, gás-sólido e líquido-sólido. A molécula que acumula, ou adsorve, na interface é chamada adsorvato e o material onde a adsorção ocorre é o adsorvente (SNOEYINK; SUMMERS, 1999; CHOWDHURY et al., 2013).

Durante o processo de adsorção, espécies dissolvidas são transportadas para o adsorvente por difusão, e são então adsorvidas na superfície interna do material adsorvente. A força motriz da migração destas espécies, de uma fase para outra, é a diferença de potencial químico entre a fase fluída e a superfície do adsorvente. A retenção do adsorvato na interface ocorre pela ação de diferentes forças, tais como a formação de pontes de hidrogênio, a interação dipolo-dipolo e a força de van der Waals. Quando espécies dissolvidas são concentradas na superfície do adsorvente através de reações químicas, esta é chamada de adsorção química ou quimiossorção; quando ocorre por atração física, esta é chamada de adsorção física ou fisiossorção (SNOEYINK; SUMMERS,

1999; CRITTENDEN et al., 2012). Os mecanismos da fisiossorção e da quimiossorção estão listados na Tabela 2.2.

Tabela 2.3: Comparação entre os mecanismos de adsorção da fisiossorção e quimiossorção.

Parâmetro	Fisiossorção	Quimiossorção
Uso no tratamento de água	Tipo mais comum de mecanismos de adsorção	Raro no tratamento de água
Velocidade do processo	Limitado por transferência de massa	Variável
Tipo de ligação	Mecanismos de ligação não específicos tais como força de van der Waals e condensação de vapor	Troca de elétrons, ligação química na superfície
Tipo de reação	Reversível e exotérmica	Geralmente não reversível e exotérmica
Calor de adsorção	4-40 kJ.mol ⁻¹	>200 kJ.mol ⁻¹

Fonte: (CRITTENDEN et al., 2012)

A adsorção física é um processo rápido, causado por ligações não específicas como a força de van der Waals. É um processo exotérmico, com calor de adsorção que pode variar entre 4 a 40 kJ.mol⁻¹. A fisiossorção é reversível, isto é, o adsorvato desorve em resposta a uma diminuição da concentração na solução e é o mecanismo mais comum pelo qual os adsorvatos são removidos no tratamento de água (SNOEYINK; SUMMERS, 1999; CRITTENDEN et al., 2012).

A adsorção química é mais específica, devido a ocorrência de reações químicas, o que implica em transferência de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, podendo ocorrer ligações químicas com a superfície do material adsorvente. O calor de adsorção é geralmente maior que 200 kJ.mol⁻¹. A quimiossorção é comumente chamada de adsorção irreversível, visto que neste tipo de adsorção o adsorvato está quimicamente ligado à superfície, e a desorção, se ocorre, é acompanhada por mudanças no adsorvato (CRITTENDEN et al., 2012).

2.2.1 Cinética de Adsorção

O conhecimento da cinética de adsorção de um determinado material adsorvente, ou seja, quanto de adsorvato este material é capaz de reter em

relação ao tempo, é um de grande importância quando se deseja projetar sistemas de tratamento por adsorção (SENGIL; OZACAR, 2005).

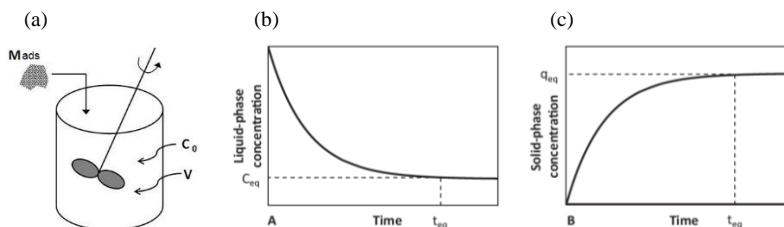
A cinética de remoção de compostos pelo material adsorvente envolve três etapas distintas: transferência de massa externa ou difusão pelo filme (TME), transferência de massa interna (TMI) e adsorção. A primeira etapa é a transferência de massa do composto da fase líquida, através da camada hidrodinâmica que rodeia a partícula do adsorvente. Após a deposição do adsorvato na superfície externa da partícula pela TME, a transferência de massa interna transporta o adsorvato para os sítios adsorptivos localizados no interior da partícula onde a adsorção propriamente dita ocorre (CHANG; WAIT; FANE, 2005; CHOWDHURY et al., 2013).

Para os autores McKay (1996) e Chang; Wait e Fane (2005) as duas primeiras etapas são determinantes para a velocidade global do processo de adsorção, contudo a terceira etapa não oferece nenhuma resistência ao processo, visto que ocorre muito rapidamente. A TME ocorre em alguns minutos; já a TMI, devido à estrutura interna altamente desenvolvida do adsorvente, com uma complexa estrutura reticular de poros e canais recobrando inteiramente a partícula, pode levar horas, constituindo o principal fator no que se refere ao tempo gasto no processo de adsorção.

Segundo Chowdhury et al. (2013), a cinética de adsorção pode ser ilustrada utilizando um reator de mistura completa em batelada (RMCB), conforme apresentado na Figura 2.2a, onde V é o volume do reator, M_{ads} é a massa do adsorvente utilizada e C_o é a concentração inicial do adsorvato na fase líquida. Neste caso, a mistura é importante para que a resistência a transferência de massa externa possa ser reduzida pela redução da espessura do filme que circunda a partícula do adsorvente.

Após a adição do adsorvente, a concentração do adsorvato na fase líquida no reator vai diminuir em função do tempo, até que eventualmente a remoção se estabilize (se torne nula); quando esta situação é alcançada diz-se que a solução encontra-se em equilíbrio. As Figuras 2.2b e 2.2c demonstram, respectivamente, o histórico da concentração nas fases líquida e na fase sólida. O C_{eq} é a concentração de equilíbrio na fase líquida, o q_{eq} é a concentração de equilíbrio na fase sólida e estes são atingidos ao mesmo tempo, t_{eq} (tempo para atingir o equilíbrio), conforme pode ser observado nos gráficos apresentados na figura abaixo.

Figura 2.1: Ilustração da cinética de adsorção em um RMCB (a) e cinética de adsorção em um RMCB apresentado como concentração do adsorvato na fase líquida (b) e na fase sólida (c).



Fonte: Adaptado de Chowdhury et al. (2013).

O aumento da dosagem do material adsorvente utilizado afeta não somente a concentração de equilíbrio da fase líquida (C_{eq}), causando sua diminuição, mas também o tempo para atingir o equilíbrio (t_{eq}). Outros fatores que podem afetar a cinética de adsorção são: o tamanho do adsorvente; o coeficiente de difusão do adsorvato; a concentração inicial na fase líquida e a velocidade de mistura. O tamanho do adsorvente afeta diretamente a TMI, com a diminuição do tamanho do adsorvente, a distância a ser percorrida pelo adsorvato diminui, e os sítios de adsorção podem ser alcançados mais rapidamente. Com o aumento do coeficiente de difusão e da concentração do adsorvato, o fluxo para o interior do adsorvente aumenta e os sítios de adsorção podem também ser acessados mais rapidamente, diminuindo assim o t_{eq} (CHOWDHURY et al., 2013).

Como vários mecanismos controlam este processo, se faz necessária a utilização de modelos matemáticos que descrevem a cinética de adsorção, os modelos cinéticos. Os modelos mais comumente utilizados são o de pseudo 1ª ordem, o de pseudo 2ª ordem e o de difusão intrapartícula (Tabela 2.3).

Tabela 2.4: Modelos cinéticos de adsorção.

Modelo	Equação
Pseudo 1ª ordem	$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 \cdot t$
Pseudo 2ª ordem	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{(k_2 \cdot q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$
Difusão intrapartícula	$q = k_{in} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C$

Onde: q_e e q_t são as quantidades de adsorbato adsorvidos no equilíbrio e no tempo t respectivamente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo 1º ordem (m^{-1}) e k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo 2º ordem

($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$); k_{in} é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$) e C é uma constante relacionada com a resistência à difusão ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

O modelo de pseudo 1ª ordem foi desenvolvido por Lagergren em 1898, para a adsorção de ácido oxálico e ácido malônico em carvão vegetal, e é considerada o primeiro modelo que descreve a adsorção em sistemas líquido/sólido baseados na capacidade de adsorção do sólido. (HO; MCKAY, 1999; HO, 2004). Neste modelo os valores de k_1 e q_e podem ser determinados através do gráfico de $\ln(q_e - qt)$ versus t .

Na equação de pseudo 2ª ordem os valores das constantes K_2 e q_e podem ser calculados a partir das retas do gráfico t/q versus t . Segundo Aksu e Tezer (2000) a equação de 2ª ordem também se baseia na capacidade de sorção da fase sólida, entretanto, diferente do modelo de 1ª ordem, este prevê o comportamento durante todo o tempo do processo e descreve a etapa que controla a velocidade da adsorção.

Conforme citado anteriormente, o processo de adsorção pode ser limitado pela etapa TMI, visto que a etapa TME é um processo rápido. De acordo com Weber e Morris (1963), se a TMI é o fator determinante da velocidade, a remoção do soluto pelo adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. O gráfico gerado através do modelo de difusão intrapartícula pode apresentar uma multi-linearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção, a primeira etapa do gráfico indica a transferência de massa externa (TME) e a segunda etapa é característica da velocidade da adsorção na região em que a difusão intrapartícula é determinante da velocidade (TMI) (ALLEN; MCKAY; KHADER, 1989).

2.2.2 Materiais adsorventes

De acordo com Ruthven (1984), uma vez que o adsorvato concentre-se na superfície do adsorvente e que quanto maior for esta superfície maior será a eficiência da adsorção, são geralmente utilizados como materiais adsorventes os sólidos com partículas porosas.

Segundo Snoeynk e Summers (1999) os adsorventes de interesse no tratamento de água incluem o carvão ativado, resinas de troca iônica, resinas adsorventes, óxidos e hidróxidos metálicos, aluminas ativadas e argilas. Entretanto, nas últimas décadas, novos materiais adsorventes, na forma de micro e nanopartículas, vem sendo continuamente pesquisados para utilização no tratamento de água, entre estes destacam-se as

nanoestruturas de carbono, tais como os nanotubos de carbono e o grafeno (LI et al., 2012; APUL et al., 2013; LI et al., 2013; CAI; LARESE-CASANOVA, 2014).

2.2.2.1 Carvão Ativado

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define carvão ativado como um material carbonáceo, que foi submetido a reação com gases e/ou produtos químicos, antes, durante e depois da carbonização, visando aumentar suas propriedades adsorptivas (FITZER et al., 1995).

A princípio, qualquer material que possua alto teor de carbono pode ser utilizado na produção de carvão ativado, sendo este denominado o agente precursor. São agentes precursores usualmente utilizados: casca de arroz, de nozes e de coco, ossos de animais, caroços de pêssago, damasco, amêndoa, ameixa e azeitona, carvão mineral (antracito, betuminoso e linhito), turfas, madeira (pinus e eucaliptos) e resíduos de petróleo. Entretanto, segundo Snoeyink e Summers (1999) os mais utilizados para tratamento de água são a madeira, a turfa, o linhito e o carvão betuminoso.

A produção do carvão ativado está dividida em duas etapas, a carbonização do material precursor e a ativação propriamente dita. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 – 800°C, enquanto a ativação é realizada em temperaturas de 800 a 900°C (SNOEYNK; SUMMERS, 1999; DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A carbonização é uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis, produzindo uma massa de carbono fixo (grafite) de estrutura porosa primária. Esta estrutura porosa primária é formada predominantemente por macroporos, proporcionando ao material carbonáceo uma menor área superficial, sendo este inapropriado para ser utilizado como adsorvente. Durante a carbonização ocorre o parcial enchimento dos interstícios livres do carbono com resíduos de substâncias betuminosas, alcatrões e etc., sendo estas removidas no processo de ativação (RODRIGUEZ-REINOSO; LINARES-SOLANO, 1989; MULLER; GUBBINS, 1998; RODRIGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

A etapa de ativação pode ser definida como um processo térmico que desordena o material precursor, liberando compostos voláteis ricos em hidrogênio e oxigênio e deixando um sólido rico em carbono, com

estrutura porosa muito bem desenvolvida (MULLER; GUBBINS, 1998; RODRIGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 2004). Com a ativação, busca-se controlar as características básicas do material, tais como a distribuição do tamanho de poros, a área superficial específica e as características químicas da superfície, entre outras. Existem dois processos distintos de ativação, a ativação química e a física.

Na ativação química o material precursor é impregnado com um agente ativador (ácido fosfórico, ácido sulfúrico, cloreto de zinco, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio), visando incorporar um ou mais elementos ou grupo funcionais na estrutura de carbono. A adição destes compostos promove reações químicas na matriz de carbono que, por sua vez, promove alterações físicas no material precursor, favorecendo a criação e, em alguns casos, o alargamento dos poros, aumentando sua área superficial interna e seu volume. Este processo também modifica a química superficial do adsorvente, alterando sua funcionalidade, e conseqüentemente sua afinidade por adsorvatos específicos. Apesar de cada agente químico ter uma forma particular de desenvolver a porosidade, a proporção entre o agente químico e o material precursor é a variável que mais influencia o processo (MULLER; GUBBINS, 1998; RODRIGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 2004).

A ativação física consiste na gaseificação do material carbonizado pela oxidação com vapor d'água, dióxido de carbono, ar ou qualquer mistura desses gases. Durante este processo de ativação ocorre uma reação entre o gás utilizado e os átomos de carbono mais reativos (mais insaturados), eliminando-os na forma de monóxido de carbono. A perda seletiva de carbono produz um alargamento dos poros, tornando os microporos do material carbonizado mais acessíveis (MULLER; GUBBINS, 1998; RODRIGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 2004).

O carvão ativado pode ser fabricado na forma granular (CAG) ou em pó (CAP). O CAG é um meio filtrante poroso utilizado há décadas no tratamento de água de abastecimento, sendo considerado o melhor adsorvente para a eliminação de subprodutos derivados da desinfecção, tais como os trihalometanos e outros compostos clorados, além de compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas e detergentes. O CAP é usado com os mesmos propósitos que o CAG, sendo que a diferença está no tamanho de suas partículas, aproximadamente 44 µm do CAP frente a 0,6 - 4 mm do CAG, o que permite uma velocidade de adsorção mais rápida do CAP. O CAP é geralmente utilizado de forma contínua, antes do processo de separação

sólido/líquido, tal como sedimentação, filtração tradicional ou filtração por membrana, o CAG é utilizado em reatores de coluna fixa com fluxo contínuo (SUFFET; MCGUIRE, 1980; SNOEYINK; CHEN, 1985; MULLER; GUBBINS, 1998; WHO, 2006; ANDO et al., 2010).

Devido aos excelentes resultados obtidos com a utilização do carvão ativado para remoção de poluentes orgânicos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), considera esta a melhor metodologia disponível atualmente para remoção dos compostos que possuem regulamentação legal (KARANFIL; KILDUFF, 1999)

2.2.2.1.1 Propriedades físico-químicas de um carvão ativado

Porosidade do carvão ativado

O termo porosidade está relacionado ao volume específico dos poros presentes no carvão ativado (volume dos poros por grama do adsorvente). Este é um dos aspectos mais importantes para a avaliação do desempenho do carvão ativado, visto que as características de adsorção (cinética) estão relacionadas a estrutura dos poros. A IUPAC estabelece a classificação dos poros quanto ao seu tamanho e forma. A classificação com relação ao tamanho dos poros está apresentada na Tabela 2.4.

Tabela 2.5: Classificação do tamanho dos poros do carvão ativado.

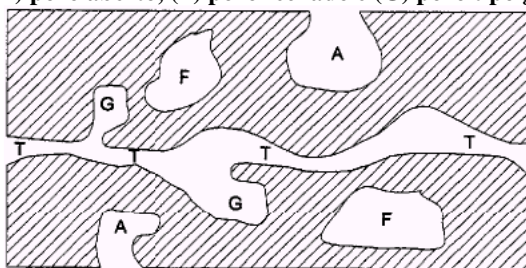
Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\Phi < 20$
Mesoporo	$20 < \phi < 500$
Macroporo	$\Phi > 500$

Fonte: (GREGG; SING, 1982).

Os microporos são os maiores responsáveis pela área superficial do carvão ativado e também pela alta capacidade de adsorção deste material para moléculas de menor dimensão. Segundo os autores Karanfil e Kilduff (1999), os microporos tem uma maior energia de sorção devido menor distância entre as suas paredes o que permite que potenciais pontos de adsorção sobreponham suas forças. Poros do tipo mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas maiores e os macroporos são normalmente considerados sem importância para a adsorção, sua função é servir como meio de transporte, permitindo que as moléculas do adsorbato passem rapidamente para os poros de menor tamanho situados no interior da partícula do carvão ativado.

Quanto a forma, os poros podem ser classificados como abertos, fechados, de transporte e do tipo gaiola (Figura 2.3). Os poros abertos são aqueles que se comunicam com a superfície externa do carvão, já os poros fechados são cavidades isoladas. Os poros de transporte são aqueles que permitem o fluxo de fluido através do carvão ativado e este pode apresentar braços que não contribuem para o transporte, classificados como poros tipo gaiola.

Figura 2.2: Esquema representativo das diferentes formas que podem apresentar os poros presentes em um carvão ativado; (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.



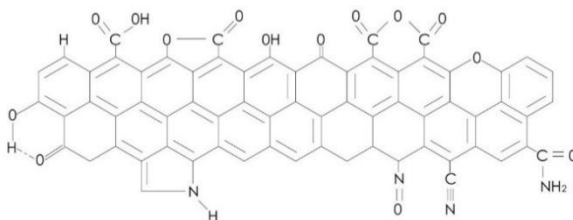
Fonte: (GREGG; SING, 1982).

Química da superfície

Outro fator que influencia fortemente o mecanismo de adsorção é a composição química da superfície do carvão ativado. O carvão ativado é um trocador iônico natural, possuindo em sua superfície tanto cargas positivas (catiônicas) quanto negativas (aniônicas), atraindo eletrostaticamente íons livres em solução ou suspensão.

Segundo Castilla et al. (2000), materiais carbonáceos com baixo grau de ordenamento, como o carvão ativado, possuem nas extremidades dos planos basais um grande número de átomos de carbonos com valência incompleta e elétrons desemparelhados, os quais podem ligar-se facilmente aos heteroátomos (oxigênio, nitrogênio, fósforo, cloro ou enxofre) presentes. A Figura 2.4 mostra alguns exemplos de grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio encontrados na superfície de carvões ativados.

Figura 2.3: Grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio na superfície do carvão ativado.



Fonte: (SONTHEIMER et al., 1988).

Os heteroátomos estão presentes na superfície do carvão ativado, na forma de grupos funcionais orgânicos, tais como ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, carbonilas, aldeídos, éteres, aminas, nitro-compostos e fosfatos, entre outros (EL-HENDAWI, 2006).

Guilarduci et al. (2006) cita que, entre os heteroátomos presentes na superfície do carvão ativado o oxigênio é o que apresenta maior importância, visto que a presença destes em grupos funcionais orgânicos confere ao material adsorvente características ácido-base. Grupos ácidos, tais como carboxila, quinona e lactona conferem propriedades de trocadores catiônicos, favorecendo principalmente a adsorção de moléculas básicas, já os grupos básicos como cromeno, carbonila, pirona, éter, amina e amida, são trocadores aniônicos e favorecem principalmente a adsorção de moléculas ácidas (Castilla et al., 2000).

Neste contexto, a química da superfície é de extrema importância no processo de adsorção, visto que determina as propriedades eletrocinéticas dos sólidos. Como mencionado anteriormente, conforme a carga da superfície do adsorvente, espécies dissolvidas com carga oposta, migrarão em sua direção e poderão ser adsorvidas. Sendo assim, é importante a determinação do pH_{pzc} (pH de carga zero), que é o pH onde a superfície do carvão ativado é neutra (LOPEZ-RAMON et al., 1999). Valores de pH abaixo do pH_{pzc} indicam uma superfície positiva e acima negativa.

2.2.2.1.2. Adsorção na presença de MON

Matéria orgânica natural (MON) é o termo utilizado para descrever um grande número de compostos orgânicos de origem natural, encontrados dissolvido, ou nas formas coloidal e particulada, tanto no

solo, sedimentos e águas superficiais ou subterrâneas (DASTGHEIB; KARANFIL; CHENG, 2004). A MON é uma mistura heterogênea complexa de materiais orgânicos, na sua maioria de grande tamanho molecular, tais como ácidos hidrofílicos, proteínas, lipídios, ácidos carboxílicos, polissacarídeos, aminoácidos e hidrocarbonetos (THURMAN, 1985; LENHEER; CROUE, 2003; HU et al., 2014)

A preocupação em relação a presença de MON em corpos d'água utilizados como manancial de abastecimento está no fato de a MON ser um precursor na formação de subprodutos da desinfecção, tais como trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos (HAA) e haloacetoneitrilas (HAN); através da reação desta com agentes oxidantes ou desinfetantes, como o cloro (KIM et al., 2002; WHITE et al., 2003; YOON et al., 2003; DASTGHEIB; KARANFIL; CHENG, 2004).

Várias tecnologias de tratamento estão disponíveis para a remoção de MON durante o processo de tratamento de água para consumo humano, incluindo coagulação melhorada, ozonização, biofiltração, troca iônica, osmose inversa e adsorção por carvão ativado (CRITTENDEN et al., 2012). Entre estas a menos utilizada é a adsorção por carvão ativado. Estudos mostram que uma remoção significativa de MON pelo carvão ativado pode ser oneroso, visto que uma significativa fração da MON é constituída de moléculas orgânicas de alto peso molecular, que não são eficientemente removidas pelo carvão ativado, resultando na necessidade de utilizar grandes quantidades do adsorvente para remoção de uma pequena quantidade de MON (CRITTENDEN et al., 1987; SONTHEIMER et al., 1988; HOOPER et al., 1996).

A presença de matéria orgânica natural (MON) em sistemas de tratamento de água pode também impactar negativamente a capacidade de adsorção do carvão ativado para outros compostos. Segundo Matsui et al. (2012), a presença da MON pode reduzir drasticamente a remoção de micropoluentes da água, todavia o contrário não ocorre, a presença de micropoluentes não afeta a capacidade de remoção de MON, visto a concentração de MON ser geralmente várias ordens de grandeza maior (mg.L^{-1}) que a concentração de micropoluentes (ng.L^{-1} ou $\mu\text{g.L}^{-1}$).

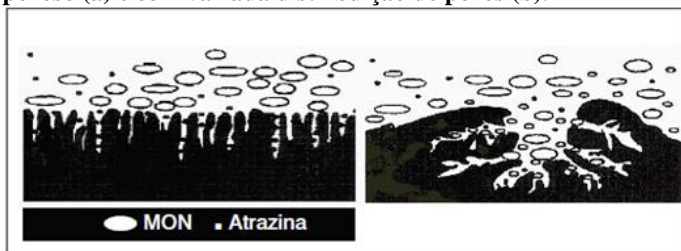
O impacto da presença de MON no processo de adsorção com CAG foi relatado por Lambert et al. (1996), utilizando colunas de CAG previamente expostas a MON provenientes de estações de tratamento de água em escala real, visando avaliar a remoção da saxitoxina microcistina. Os resultados obtidos por estes autores demonstraram que a pré-adsorção

de MON, resultou em competição pelos sítios de adsorção, e provocaram redução na capacidade adsorptiva do CAG para a toxina.

A competição entre os micropoluentes e a MON depende principalmente das características quantitativas e qualitativas da MON, da distribuição dos poros do carvão ativado e da concentração relativa entre a MON e os micropoluentes. A MON de baixo peso molecular é apontada como a principal causadora de competição pelos sítios de adsorção, e a de maior peso molecular pelo bloqueio dos poros, impedindo o acesso dos micropoluentes aos microporos (NEWCOMBE et al., 2002; HUMBERT et al., 2008).

Na Figura 2.5 é apresentado um esquema de adsorção das moléculas de atrazina na presença de MON em carvões com diferentes estruturas porosas. Pelekani e Snoeyink (2000) estudaram a remoção da atrazina (concentração entre 45 e 305 $\mu\text{g.L}^{-1}$) em águas naturais por meio de isotermas, e constataram que a distribuição do tamanho dos poros é a propriedade que mais influenciou no processo de adsorção deste composto. Os autores Ebie et al. (2001) citam que, em seu estudo, a adsorção de MON ocorreu em poros de tamanhos entre 30 e 100 Å na faixa dos mesoporos e que compostos orgânicos halogenados adsorveram em poros menores do que 15 Å.

Figura 2.4: Moléculas de atrazina adsorvidas em carvão ativado microporoso (a) e com variada distribuição de poros (b).



Fonte: (HOPMAN et al., 1998; COELHO; VAZZOLER; LEAL, 2012).

2.2.2.1.3 Carvão ativado superfino (S-CAP)

Atualmente o carvão ativado em pó (CAP) é um dos materiais adsorventes mais utilizados para a remoção de contaminantes sintéticos orgânicos em ETA, devido a grande área superficial disponível para adsorção (ELLERIE et al., 2013).

Entretanto, segundo Ando et al. (2010), apesar da alta capacidade de adsorção do CAP, esta não é utilizada em todo o seu potencial, visto que o tempo de contato entre o CAP e a água, usualmente utilizados nas ETA é insuficiente, e a velocidade de adsorção do CAP é baixa. A adsorção da MON pelo CAP é particularmente lenta, e a quantidade adsorvida durante os tempos de contato normalmente utilizados está bem abaixo do valor de equilíbrio do CAP.

Mediante a isso, estudos vem sendo realizados visando otimizar a adsorção pelo CAP. Uma das alternativas estudadas é a redução do tamanho das partículas, já que estudos indicam que CAP com menores tamanhos de partículas apresentam cinéticas de adsorção mais rápidas quando comparado com as de maior tamanho (WEBER et al., 1983; NAJM et al., 1990).

A relação entre cinéticas de adsorção mais rápidas e a melhora da taxa de adsorção do carvão ativado com a diminuição do tamanho da partícula está ligada a menor distância de transporte para a difusão intrapartículas e a maior área superficial específica por massa de adsorvente (SONTHEIMER et al., 1988). Entretanto a extensão do impacto do tamanho da partícula do adsorvente na eficiência de remoção ainda não é totalmente conhecida.

Neste contexto surge os estudos com o carvão ativado superfino (S-CAP), obtido através da moagem do CAP comercial, atingindo tamanho de partículas menores do que um micrometro. Estudos recentes comprovam uma maior eficiência na remoção de compostos como geosmina, 2-metilisoborneol (MIB) e atrazina pelo S-CAP, quando comparado com CAP, mesmo na presença de MON, ocorrendo ainda, concomitantemente, a adsorção de grandes quantidades de MON (HEIJMAN et al., 2009; MATSUI et al., 2009, 2012, 2013; ANDO et al., 2010; ELLERIE et al., 2013). Estes resultados sugerem que a competição na adsorção é menos severa para o S-CAP do que para o CAP, porém são necessários maiores estudos para entendimento global deste processo.

Segundo Matsui et al. (2010), o aumento da capacidade de adsorção do S-CAP para a MON, quando comparado CAP, pode ser explicada pelo mecanismo de adsorção de conchas (*Shell adsorption mechanism – SAM*), que postula que as moléculas de MON não penetram completamente na partícula adsorvente, adsorvendo preferencialmente na face mais externa da partícula (ANDO et al., 2010, 2011; MATSUI et al., 2011). Mediante isto, e devido a maior área externa do S-CAP, uma maior fração de sítios de adsorção estará disponível para a MON neste material.

A avaliação da utilização do S-CAP para tratamento de água é recente (MATSUI et al., 2010, 2011; ANDO et al., 2010; ELLERIE, 2013), isto se deve principalmente a dificuldade em encontrar tecnologias adequadas para a produção deste material e para a posterior remoção deste material da água após a adsorção. Os processos convencionais de separação utilizados em ETA's (coagulação, sedimentação e filtração rápida), apresentam dificuldade, mesmo na remoção das partículas de menor tamanho do CAP convencional. Neste sentido, o uso de membranas filtrantes poderá se apresentar como uma tecnologia viável para promover esta separação.

2.2.2.2 Grafeno

Já no ano de 1947 foi previsto que o grafeno, se isolado, teria propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas extraordinárias, entretanto, por décadas este foi considerado, devido à sua natureza instável, um material que só existiria na teoria (OBENG; SRINIVASAN, 2011; ZHAO et al, 2011; GEIM; NOVOSELOV, 2007; GEIM, 2009).

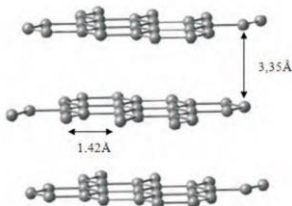
Em 1994 a IUPAC definiu o grafeno como sendo uma única camada de carbono da estrutura do grafite, e sua natureza foi comparada, por analogia, a de um hidrocarboneto aromático policíclico. Deste modo, o termo grafeno somente se refere a reações, relações estruturais, ou outras propriedades de uma camada única de carbono, e não deve ser utilizada para descrever camadas de grafite, camadas de carbono ou folhas de carbono, como era feito até a classificação da IUPAC (OBENG; SRINIVASAN, 2011).

O verdadeiro avanço na pesquisa do grafeno só ocorreu no ano de 2004, quando o grupo liderado pelos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov obtiveram pequenos fragmentos esfoliados a partir do grafite, que depois de analisados, revelaram ser constituídos por uma estrutura composta de uma única camada de átomos de carbono, o grafeno (PEI et al., 2010; NOVOSELOV et al., 2004). Seus experimentos inovadores com o grafeno foram reconhecidos no ano de 2010 através da concessão do Prêmio Nobel de Física.

A estrutura do grafeno é composta de átomos de carbono sp^2 ligados e dispostos em um retículo bidimensional. A rede pode ser vista como

dois subretículos interpenetrados em forma triangular, sendo a distância entre esses retículos igual a 3.35 Å e o comprimento da ligação entre os átomos de carbono de 1.42 Å (SOLDANO et al., 2010) conforme apresentado na Figura 2.6.

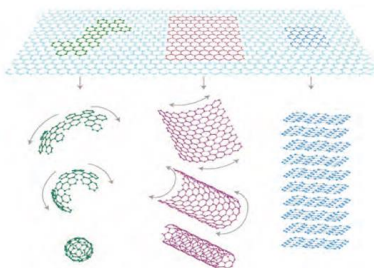
Figura 2.5: Estrutura do grafeno.



Fonte: (SOLDANO et al., 2010).

O grafeno é considerado o bloco de construção básico para todas as nanoestruturas de carbono, com exceção do diamante (BALUCH et al., 2008). A folha de grafeno é arranjada de modo que o átomo de carbono possua outros três vizinhos, formando estruturas hexagonais em 2D, similares a de um favo de mel. A manipulação das folhas de grafeno gera materiais distintos: empilhadas formam o grafite (3D), fechadas sobre si mesmas formam o fulereno (0D) e enroladas sobre o próprio eixo formam os nanotubos, podendo estes serem formados por uma única folha (nanotubos de camada única – NCU) ou folhas múltiplas de grafeno (nanotubos de camadas múltiplas - NCM) (Figura 2.7) (BALUCH et al., 2008).

Figura 2.6: Formas do grafeno.



Fonte: (GEIM, NOVOSELOV, 2007).

Atualmente o grafeno pode ser obtido através de três diferentes métodos, sendo estes a microesfoliação química, a microesfoliação mecânica e a deposição química a vapor.

A síntese por microesfoliação mecânica envolve a retirada de camadas de um cristal de grafite. Visto que a energia de interação entre estas camadas é da ordem de grandeza de van der Waals, esta é considerada suficientemente fraca, podendo ser facilmente rompida. Esta é uma técnica simples, porém pouco eficiente, que consiste em colar uma determinada quantidade de grafite em fita adesiva e depois ir colando e descolando repetidamente, de forma a arrancar planos de átomos do cristal até obter uma única camada. Posteriormente, a fita-cola é dissolvida em acetona e a suspensão depositada sobre substratos de silício (BALUCH et al., 2008; SOLDANO et al., 2010).

Na microesfoliação química o enfraquecimento das forças de van der Waals se dá pela inserção de reagentes no espaço entre as camadas. Estes reagentes promovem uma sobrepressão, com formação de gases, provocando o rompimento parcial da rede sp^2 - sp^2 gerando uma folha sp^2 - sp^3 com menos estabilidade. O espaçamento entre as camadas pode chegar a 0,70 nm, dependendo do teor de água da solução. Nesta técnica o material resultante é uma mistura mal definida de grafeno e óxido de grafeno. A desvantagem deste método é a modificação química que ocorre na estrutura do grafite, com a conversão de grande fração da configuração carbono-carbono sp^2 em sp^3 . Como resultado, o óxido de grafeno mostra diferentes propriedades eletrônicas se comparado àquelas do grafeno obtido com a utilização de outras metodologias. É preciso adicionar uma etapa de tratamento de redução química para tentar recuperar as propriedades específicas do grafeno (BALUCH et al., 2008; SOLDANO et al., 2010).

A deposição química a vapor é conhecida desde o início da década de 1970. Nesta técnica, dois mecanismos diferentes podem ocorrer, a decomposição térmica de carbetos, ou o crescimento suportado em substratos metálicos, por deposição química a vapor. Como exemplo da aplicação desta metodologia, tem-se o crescimento de grafeno em superfície metálica de níquel, pela passagem de gás monóxido de

carbono; e o crescimento de grafeno em uma superfície de carvão de silício por sublimação do silício a 1670 K. Este é um método de baixo custo e de alto desempenho, oferecendo uma alternativa atraente para produção de grafeno em larga escala (BALUCH et al., 2008; SOLDANO et al., 2010).

Devido as suas características, prevê-se a aplicação do grafeno na indústria eletrônica, como um substituto potencial ao silício e ao diamante, na produção de condutores transparentes, eletrodos flexíveis e transparentes para células de energia solar ou de cristal líquido, transistores de efeito de campo, sensores de pressão e ressonadores. Além destas aplicações, tem crescido o número de estudos sobre a utilização do grafeno como material adsorvente (AI et al., 2011; RAMESHA et al., 2011; ZHANG et al., 2011; APUL et al., 2013; ELLERIE et al., 2013; DENG et al., 2013; PERREAULT; TOUSLEY; ELIMELECH, 2013; CAI; LARESE-CASANOVA, 2014).

O interesse na utilização do grafeno no tratamento de água se deve principalmente a sua alta área superficial e taxas de adsorção mais rápidas (CAI; PEAK; LARESE-CASAMOVA, 2015). De acordo com Mauter e Elimelech (2008) o grafeno pode oferecer além de uma maior área superficial, uma superfície fisicamente mais homogênea, sem as restrições causadas pela difusão pelos poros, sendo esta característica responsável por proporcionar, no geral, uma adsorção mais rápida e eficiente.

Outro ponto a ser levantado quanto ao grafeno, e que influenciam no processo de adsorção, são suas características químicas. O grafeno ideal é constituído somente por carbono, entretanto as folhas de grafeno sintetizadas em laboratório ou produzidas comercialmente, geralmente contêm impurezas químicas na forma de grupos funcionais superficiais que contêm átomos de O, N ou H, gerados visando remover compostos alvos ou como subproduto da síntese do material (WANG et al., 2013; CAI; PEAK; LARESE-CASAMOVA, 2015).

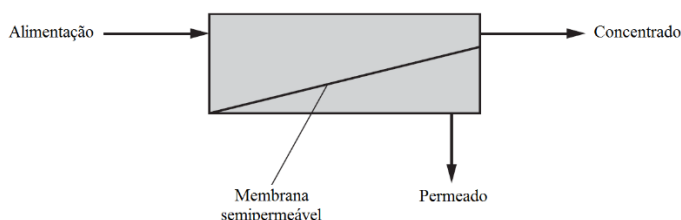
Segundo Ramesha et al. (2011), os mecanismos de adsorção atuantes no grafeno devem ser similares aos do nanotubos de carbono de camadas múltiplas, com exceção de que para o grafeno a área superficial

disponível, e a estrutura de poro formada pela agregação das partículas, são diferentes devido a sua morfologia primária. De acordo com autores Apul et al. (2013), é esperado que este material obtenha bons resultados na adsorção de micropoluentes orgânicos, sendo, entretanto, necessário para isso, maiores estudos, principalmente sobre sua aplicabilidade como material adsorvente em sistemas de tratamento de água, seu destino e transporte no meio ambiente, e seu potencial efeito toxicológico em plantas, animais e no meio ambiente.

2.3 MEMBRANAS FILTRANTES

Conceitualmente, uma membrana pode ser definida como uma barreira semipermeável, que separa duas fases e que restringe a passagem de certos componentes entre estas fases em detrimento de outros (JUDD, 2006). Esta barreira, através da aplicação de uma força externa, separa a corrente de alimentação em duas linhas distintas, o permeado, que atravessa a membrana, e o concentrado, que fica retido (Figura 2.8).

Figura 2.7: Representação esquemática do processo de separação por membranas.



Fonte: Adaptado de Crittenden et al. (2012).

As características de uma membrana estão relacionadas ao material utilizado na sua fabricação. Segundo Crittenden et al. (2012) o material ideal para a fabricação de membranas filtrantes deve ser fisicamente resistente, quimicamente estável, não biodegradável e barato.

As membranas mais comumente utilizadas no tratamento de água são fabricadas de polímeros sintéticos, podendo se destacar entre estes, a polissulfona (PS), a polietersulfona (PES), o polipropileno (PP) e o polifluoreto de vinidileno (PVDF). Estes materiais são resistentes a

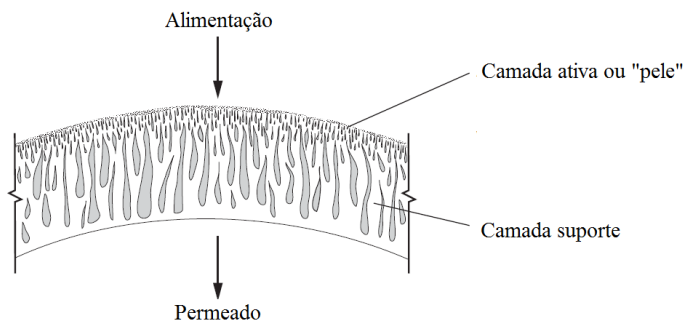
variação brusca de pH, altas temperaturas e ao processo de limpeza e desinfecção (SCHNEIDER, TSUTIYA, 2001; MULDER, 2003).

Além do tamanho de seus poros, a eficiência da membrana pode ser afetada também pela sua hidrofobicidade, carga superficial, rugosidade, porosidade e espessura, e todas estas características são dependentes do tipo de material utilizado na sua fabricação. Membranas hidrofóbicas são reconhecidamente mais susceptíveis ao *fouling* que membranas hidrofílicas (FANE; FELL, 1987), ainda assim, materiais hidrofóbicos são usualmente utilizados na fabricação de membranas, devido a sua estabilidade química e física. Estudos apontam como forma de otimizar a filtração com membranas hidrofóbicas, a modificação de sua superfície através da adição de uma camada hidrofílica (UYAMA; KATO; IKADA, 1998, WANG et al., 2006; HACHACHE et al., 2014; CHEN et al., 2015). A carga eletrostática também tem impacto direto sobre o *fouling*, visto que a carga superficial da membrana causa repulsão de espécies com cargas similares presentes na solução, minimizando o contato e consequentemente reduzindo o *fouling*. A porosidade, o tamanho dos poros e a espessura da membrana afetam a perda de carga do fluido através desta, sendo que quanto maior a porosidade e menor espessura da membrana, menor a perda de carga (CRITTENDEN et al., 2012).

De acordo com sua estrutura morfológica as membranas podem ser classificadas como homogêneas ou compostas; e simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas). As membranas homogêneas são constituídas por apenas um material, enquanto as compostas são formadas por mais de um material.

As membranas isotrópicas ou simétricas possuem diâmetro de poro regular em toda a sua estrutura. As membranas anisotrópicas ou assimétricas consistem em uma camada superior muito densa e fina, a “pele”, com espessura entre 0,1 e 0,5 μm , suportada por uma subcamada porosa com espessura que varia de 50 a 150 μm , conforme pode ser observado na Figura 2.9. Estas membranas combinam a elevada seletividade de uma membrana densa com a alta taxa de permeabilidade de uma membrana muito fina. As membranas assimétricas podem ter as camadas superior e inferior confeccionadas com diferentes materiais, com cada camada otimizada separadamente (MULDER, 2003).

Figura 2.8: Estrutura das membranas anisotrópicas ou assimétricas.



Fonte: Adaptado de CRITTENDEN et al. 2012

2.3.1 Processo de Separação Por Membrana

O processo denominado “separação por membrana” (PSM) baseia-se no uso de uma barreira seletiva, a membrana, visando separar determinados componentes de uma solução. De acordo com Crittenden et al. (2012), estes processos começaram a ser utilizados, em larga escala, na década de 1950 pela indústria farmacêutica e de alimentos, e também para o tratamento de alguns tipos de efluentes industriais. A utilização de membranas para a produção de água potável só ganhou impulso cerca de 30 anos depois, na década de 1980, nos EUA, com o avanço no desenvolvimento de técnicas e equipamentos que tornaram a tecnologia economicamente viável, permitindo assim, que mesmo ETAs de pequeno porte comesçassem a considerar esta opção. Para Lee et al. (2004) as membranas que utilizam baixa-pressão, tais como microfiltração e nanofiltração, tem o potencial para simplificar o processo de tratamento de água em uma ETA, eliminando as etapas de coagulação, floculação e sedimentação, se apresentando como uma opção ao sistema convencional de tratamento.

Além da microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF), pode-se citar como processos de separação por membrana comumente encontrados na literatura a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI). De acordo com Mierzwa (2006), o que difere cada um destes processos é o tamanho do poro da membrana e a pressão utilizada no processo de separação. As características gerais destes processos estão apresentadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.6: Características dos processos de filtração por membrana.

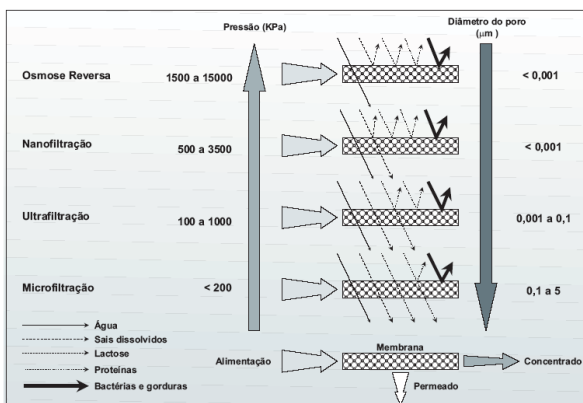
Processo de separação	Tipo de membrana	Força motriz	Mecanismos de ação	Aplicação
Microfiltração (MF)	Microporosa	Gradiente de pressão	Exclusão	Protozoários, algumas bactérias e vírus, SST
Ultrafiltração (MF)	Assimétrica	Gradiente de pressão	Exclusão	Material removido na MF, colóides, totalidade de vírus
Nanofiltração (MF)	Assimétrica	Gradiente de pressão	Exclusão Difusão	Íons divalentes e trivalentes, moléculas orgânicas com tamanho maior do que a porosidade média da membrana
Osmose inversa (OI)	Assimétrica Filme denso	Gradiente de pressão	Exclusão Difusão	Íons, praticamente toda a matéria orgânica

Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (2003).

Para os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, uma alternativa à aplicação de pressão na fase de alimentação é a aplicação de vácuo na fase do permeado, ou uma combinação dos dois mecanismos.

A relação do tamanho médio de poros da membrana com a pressão utilizada pode ser visualizada na Figura 2.10. O tamanho médio dos poros da membrana tende a diminuir de acordo com o processo empregado na filtração, $OI < NF < UF < MF$, e quanto menor o tamanho de poro da membrana maior a pressão necessária para promover a separação. De acordo com o fluxo de permeado e da pressão aplicada, os sistemas de membranas filtrantes podem ser operados de três diferentes formas: fluxo constante e pressão variável (aumento da pressão durante o período de operação); variação do fluxo e da pressão; e pressão constante com variação do fluxo (METCALF; EDDY, 2003).

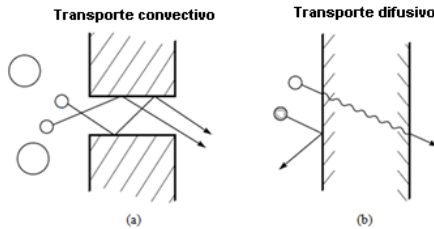
Figura 2.9: Características dos processos que utilizam a pressão como força motriz.



Fonte: (MIERZWA, 2006).

O transporte das espécies através da membrana ocorre de acordo com sua estrutura. Em uma membrana densa, ou seja, que não apresenta poros na superfície em contato com a solução a ser processada, o transporte é difusivo e ocorre em função do gradiente de concentração. Este tipo de transporte envolve uma etapa de dissolução (sorção na superfície da membrana), difusão através do material que constitui a membrana e posterior dessorção do componente do lado do permeado, sendo este tipo de membrana utilizada principalmente em sistemas de osmose inversa (BAKER, 2004). Para membranas porosas (microfiltração e ultrafiltração), o principal mecanismo de transporte é a convecção, sendo que o tamanho e o formato dos poros determinam a sua seletividade; as partículas maiores que o tamanho do poro da membrana serão retidas e as menores passarão através da membrana (BAKER, 2004). A diferença entre os tipos de transporte, de acordo com a estrutura da membrana, pode ser visualizada na Figura 2.11.

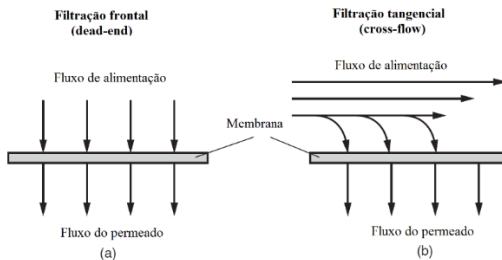
Figura 2.10: Esquema demonstrativo: (a) transporte convectivo (membranas porosas) e (b) transporte difusivo (membranas densas).



Fonte: Adaptado de Baker (2004).

De acordo com o sentido do fluxo de alimentação, o processo de filtração com membranas é classificado como frontal (*dead end*) ou tangencial (*cross flow*) (Figura 2.12). Na filtração com fluxo frontal a alimentação ocorre no sentido perpendicular à superfície da membrana, e por causa disso, todos os sólidos presentes no fluido acumulam sobre esta durante o processo de filtração. Estes sólidos somente serão removidos durante o processo de limpeza da membrana, e este maior acumulo de sólidos durante a filtração pode resultar em valores de fluxo mais baixos do que aqueles obtidos com a filtração com fluxo tangencial. Na filtração tangencial, o fluxo de alimentação tem sentido paralelo à superfície da membrana, e isto cria uma força de cisalhamento que reduz o desenvolvimento do *fouling*. Visto que a maioria dos sólidos são carregados com o concentrado, ao invés de acumular na superfície da membrana, este sistema opera com valores de fluxo mais altos e com intervalos de limpeza mais longos (CRITTENDEN et al., 2012).

Figura 2.11: Esquema demonstrativo da filtração frontal e tangencial.



Fonte: Adaptado de Crittenden et al. (2012).

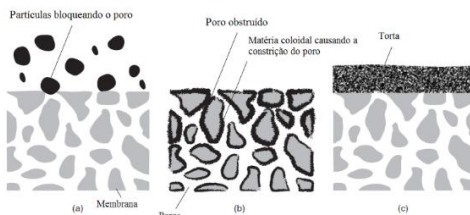
Sistemas de filtração com fluxo frontal são os mais utilizados no tratamento de água, visto que mediante a concentração de sólidos razoavelmente baixas (turbidez da água igual ou menor que 100 NTU representa uma concentração de sólidos na ordem de 0,01%) as vantagens, em termo de maior fluxo de permeado e carreiras de filtração mais longas, apresentadas pela filtração tangencial são menos significativas. Isto se deve principalmente aos custos de instalação do sistema de recirculação, que pode impactar consideravelmente os custos de uma ETA de maior porte (CRITTENDEN et al., 2012). De acordo com Glucina et al. (1998), o gasto energético com o bombeamento dentro do sistema de recirculação de um sistema de filtração tangencial pode triplicar os custos operacionais de uma ETA, quando comparado com o sistema frontal.

2.3 1 Fouling da membrana

A *American Water Works Association* (AWWA, 1992, 1998, 2005) atesta que o *fouling* é o fator mais significativo a ser levado em consideração no projeto e operação de instalações que utilizem filtração por membrana. Segundo Crittenden et al. (2012) o *fouling* é caracterizado pelo mecanismo pelo qual ocorre (bloqueio de poro, constrição de poro, e formação da torta), pela possibilidade de ser removido (reversível ou irreversível) e pelo material causador (partículas, *biofouling*, e MON).

Conforme pode ser observado na Figura 2.13, o bloqueio do poro ocorre quando a entrada do poro é completamente fechada por partículas presentes na água, a constrição do poro é a redução do volume de vazios dentro da membrana, devido à adsorção de materiais dentro dos poros e, quando materiais ficam retidos na superfície da membrana, formando uma camada porosa, esta é chamada torta (CRITTENDEN et al., 2012).

Figura 2.12: Fouling em membranas de filtração, bloqueio dos poros (a), (b) constrição dos poros (b) e formação da torta (c).



Fonte: Adaptado de Crittenden et al. (2012).

Segundo Crittenden et al. (2012), em membranas utilizadas no tratamento de água, MF e UF, o mecanismo de bloqueio dos poros pode ter mínima importância na formação de *fouling* devido ao maior tamanho dos poros destas membranas. De acordo com estes mesmos autores a torta retém as partículas menores, impedindo que estas alcancem a membrana, minimizando a possibilidade de ocorrer a constrição dos poros e assim melhorando a eficiência da filtração.

O *fouling* irreversível é aquele que é permanente, e numa ETA irá depender das características da água bruta e também do tipo da membrana utilizada. Já o *fouling* reversível é aquele revertido pelo processo de retro lavagem da membrana. O *fouling* causado pela formação de torta é revertido pela remoção desta durante o processo de limpeza da membrana. O contínuo declínio do fluxo, que ocorre após filtrações seguidas, é consequência da constrição dos poros da membrana, e só poderá ser removido pelo processo de limpeza química. A perda de fluxo que pode ser recuperado pela limpeza da química da membrana é chamado de *fouling* quimicamente reversível (CRITTENDEN et al., 2012).

Ridgway e Flemming (1996) colocam que o *fouling* biológico ou *biofouling* causa a perda de desempenho do sistema de filtração devido a formação de um biofilme. Durante a filtração, microrganismos se depositam na superfície da membrana, onde se aderem, podendo não ser removidos durante o processo de retro lavagem. Estes microrganismos podem excretar materiais extracelular, responsáveis por causar adicional *fouling*. Este fenômeno tem maior relevância no tratamento de esgotos sanitários, principalmente em sistemas que utilizam biorreatores a membrana. No tratamento de água, o *fouling* biológico é resolvido através da adição de desinfetantes químicos, como o cloro, na água de alimentação e/ou água de lavagem. A recente tendência de se utilizar materiais com boa resistência ao cloro na fabricação de membranas tem ajudado a reduzir a importância do *biofouling* (CRITTENDEN et al., 2012).

A MON, nas formas dissolvida e coloidal, é considerada a maior causador de *fouling* de membranas de micro, ultra e nanofiltração em sistema de tratamento de água (HONG; ELIMELECH, 1997; BRAGHETTA; DIGIANO; BALL, 1997; YUAN; ZYDNEY, 1999; CHO et al., 1999; CHO et al., 2000; AHNA; KALINICHEV; CLARK, 2008). Alguns autores propõem que a formação da torta na superfície da membrana e a constrição dos poros são os mecanismos de formação de *fouling* pela MON (COMBE et al., 1999; YUAN; ZYDNEY, 1999;

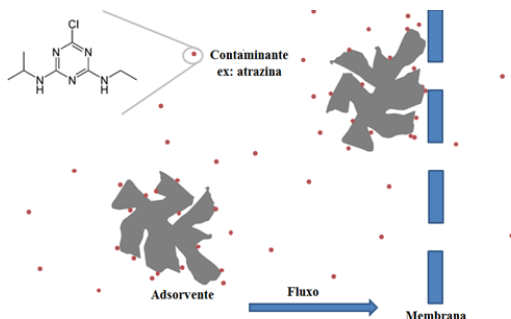
JONES; O'MELIA, 2000; YUAN; KOCIC; ZYDNEY, 2002). Entretanto o mecanismo de formação de fouling pela MON ainda não é inteiramente conhecido. Alguns estudos sugerem que a fração de substâncias húmicas da MON é a principal causadora do fouling e controla sua taxa e extensão (COMBE et al., 1999; YUAN; ZYDNEY, 1999; JONES; O'MELIA, 2000). Entretanto Lee et al. (2004) observaram que, água natural contendo alta porcentagem de compostos hidrofílicos, obtiveram maior declínio do fluxo em membranas de MF, e que isto pode estar relacionado a presença de substâncias coloidais e matéria orgânica macromolecular com propriedades não húmicas.

2.4 SISTEMAS HÍBRIDOS ADSORVENTE/MEMBRANA

Filtração com membranas que utilizam baixa pressão, como a ultrafiltração e microfiltração, são tecnologias vastamente utilizadas no tratamento de água para o consumo humano. Entretanto, apesar da eficiência destas membranas na redução de turbidez e microrganismos, estas não removem eficazmente compostos orgânicos dissolvidos, naturais ou sintéticos (CHANG; WAITE; FANE, 2005; KIM et al., 2014).

Buscando aumentar a eficiência das membranas de MF e UF quando utilizadas no tratamento de água, surge a alternativa de combinar sistemas de filtração com a utilização de materiais adsorventes, formando um sistema híbrido adsorvente/membrana (LEBEAU et al., 1998; JACK; CLARK, 1998; CAMPOS et al., 2000; MATSUI; YUASA; ARIGA, 2001; TOMASZEWSKA; MOZIA, 2002; CHANG; WAITE; ONG, 2004; KIM et al., 2014). O conceito por trás do sistema híbrido é que os compostos orgânicos são removidos pelo o material adsorvente, e as partículas do material adsorvente serão removidos pela membrana, juntamente com os microrganismos e material particulado (Fig. 2.14).

Figura 2.13: Conceito do sistema híbrido adsorvente/membrana.



Os sistemas híbridos vêm se tornando cada vez mais populares, visto se apresentarem como uma alternativa viável para produzir água de abastecimento de maior qualidade. A grande maioria dos estudos envolvendo os sistemas híbridos tem foco no CAP, visto sua maior área superficial e conseqüentemente maior capacidade de remoção de compostos orgânicos, tais como pesticidas e compostos que causam sabor e odor, além de MON (CAMPOS et al., 1998; CHANG et al., 2004, JUANG; LEE; CHENG, 2004; KIM et al., 2005).

De acordo com Lee; Choo e Lee (2000), outro ponto positivo da utilização de sistemas híbridos é a redução da demanda por produtos desinfetantes, diminuindo assim a possibilidade de geração de subprodutos de desinfecção. Além disso, pode-se citar também como pontos positivos da utilização destes sistemas, o baixo requisito energético envolvido nos processos de MF e UF e a sua compacidade, requerendo uma menor área para implantação (JUANG; LEE; CHENG, 2004)

Atualmente, a sedimentação e os filtros de areia ainda são as tecnologias mais utilizadas para remoção de CAP em ETA, todavia a filtração em membrana apresenta como vantagem, além das citadas anteriormente, a retenção total das partículas do CAP, o que por vezes não ocorre com as tecnologias mais tradicionais (REMY et al., 2009).

Entretanto, até hoje, estudos sobre a influência da presença do CAP na formação de *fouling* da membrana são inconclusivas. Alguns estudos apontam que a presença do CAP pode controlar e até retardar o processo de *fouling* da membrana, visto que as partículas do CAP se depositam na superfície da mesma, formando uma camada protetora e assim reduzindo a

quantidade de matéria orgânica que alcança a membrana; além disso as partícula de CAP podem remover, por abrasão, materiais incrustados na superfície da membrana, agindo como um agente de limpeza (OH et al., 2006; KIM; TAKIZAWA; OHGAKI, 2007; REMY et al., 2009; MATSUI et al., 2009; CAMPINAS; ROSA, 2010; CAI; BENJAMIN, 2011; LI et al., 2011; JEONG et al., 2012; LOWENBERG et al., 2014). Alguns autores reportam a piora do processo de formação de *fouling* pela presença do CAP, isso devido a MON agir como uma “ponte” propiciando a formação de conglomerados entre as partículas de CAP e ligando estes conglomerados à superfície da membrana, formando uma torta densa e assim bloqueando os poros da membrana (ZHANG; LI; CHANG, 2003; OH et al., 2006; KANG; CHO, 2010; CAI; BENJAMIN, 2011; STOQUART et al., 2012). Já alguns estudos concluem que a presença de CAP não atenua ou piora o *fouling* da membrana, isto porque o CAP adsorve seletivamente moléculas de MON que não causam o *fouling*, independente da característica do MON e dos compostos inorgânicos presentes na água bruta (KIM; CAI; BENJAMIN, 2008; CAMPINAS; ROSA, 2010).

De acordo com Wang et al. (2016), estes resultados contraditórios são provavelmente devidos a complexa interação entre a MON, as partículas do CAP e a superfície da membrana, resultantes das características da água bruta e da membrana, da configuração do processo híbrido, das condições de operação e da eficiência do processo de pré-tratamento da água. Segundo Lowenberg et al. (2014) o efeito benéfico do CAP na membrana só é alcançado se o tipo de CAP e o sistema de membrana são ajustados de acordo com as características da água bruta.

Ainda sobre o impacto das partículas de CAP sobre a membrana, Lee; Choo e Lee (2000) e Tomaszewska e Mozia (2002) citam que estas podem impactar o fluxo do permeado após o processo de limpeza da membrana, sendo que a recuperação do fluxo, após a limpeza química, é pior com a adição do CAP, entretanto o porquê desta menor eficiência é um processo que precisa de maior investigação.

Sobre a eficiência dos sistemas híbridos, estudos prévios mostraram que a eficiência destes dependem de vários fatores, tal como as propriedades do material de confecção da membrana, condições operacionais do sistema, características dos micropoluentes e as características da água bruta (CAMPOS et al., 2000; MATSUI et al., 2001; VIGNESWARAN et al., 2003; SUMMERS et al., 2011). As características do CAP também afetam a eficiência do sistema, estudos

indicam que devido as taxas de adsorção mais rápidas obtidas pelo CAP com menores tamanho de partículas, a quantidade de partículas de CAP necessárias para se alcançar uma mesma eficiência é menor, o que poderá impacta positivamente no fluxo do permeado obtido durante a filtração (NAJM; SNOEYINK; SUIDAN, 1990).

Outro ponto importante a ser considerado quando se utiliza o sistema adsorvente/membrana é o ponto de adição do CAP em relação a posição da membrana dentro do sistema. O ponto de adição afeta a qualidade da água tratada, já que é diretamente associado com o tempo de contato entre o CAP e os compostos orgânicos durante a operação do sistema. O CAP pode ser aplicado de duas maneiras, diretamente no tanque contendo o sistema de membranas, sendo então descartado junto com o concentrado; ou em um tanque de contato, visando prolongar o tempo de contato do CAP, sendo este transportado com a água até o sistema de membranas, onde será removido por esta. Segundo Kim et al. (2014), no primeiro caso, visto que a taxa de recuperação do processo de membrana submersa é de 90%, o CAP é facilmente removido do processo juntamente com o concentrado e o tempo de contato entre o CAP e a água não é suficiente para utilizar o total da capacidade de adsorção do carvão. Segundo Lee; Choo; Lee, 2000 quando um tanque de contato é adicionado ao sistema para aumentar o tempo de contato, a remoção, principalmente de MON, é melhorado, compensando a adição de uma unidade extra.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

“É preciso força para sonhar e perceber que a estrada vai além do que se vê”.

Los Hermanos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste estudo foi realizada no *Department of Environmental Engineering and Earth Sciences* da *Clemson University* (Clemson, Carolina do Sul, EUA). As atividades laboratoriais foram realizadas nas dependências do *Membrane Science and Technology Laboratory* como parte do projeto intitulado *Coupling small-particle adsorbents with membranes for trace contaminant removal in water treatment*, sob a orientação do Dr. David Ladner.

A metodologia descrita neste capítulo está dividida em dois tópicos distintos. O primeiro apresenta os materiais, equipamentos e métodos utilizados; e, o segundo discorre sobre o desenvolvimento experimental, onde são detalhadas todas as atividades realizadas durante o período de estudo.

3.1. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

3.1.1 Materiais

3.1.1.1 Adsorvente

Os CAP, S-CAP e grafeno secos foram pesados em uma balança de precisão (Mettler Toledo MX5), e utilizados na preparação de uma mistura padrão contendo 2000 mg de material adsorvente por litro de água deionizada. A mistura padrão, mantida em um frasco de vidro fechado, foi analisada semanalmente, visando verificar se não houve variação na concentração do material adsorvente em consequência de evaporação da fase líquida, ou perda do sólido devido ao manejo da mistura.

3.1.1.1.1 Carvão ativado em pó

Neste estudo foram utilizados três tipos de CAPs comercial, fabricados a partir de diferentes agentes precursores. O WaterCarb-800 (Standard Purification), é produzido a partir do carvão betuminoso, o Aqua Nuchar (Mead Westvaco) da madeira, e o Aquacarb 1230C (Siemens) da casca de coco, sendo identificados neste estudo pelas siglas BC, WD e CS, respectivamente. O carvão ativado do tipo BC foi escolhido como principal adsorvente a ser avaliado, baseado em pré-testes

realizados com este material. Na Tabela 3.1 são apresentadas algumas das características físico-químicas de cada um dos CAPs utilizados.

Tabela 3.1: Nome comercial, identificação (ID), área superficial específica (S_{BET}), área superficial específica externa (S_{EXT}), tamanho de partícula (TMP), pH_{pzc} e teor de oxigênio de cada um dos CAPs utilizados neste estudo.

Nome comercial	ID	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{EXT} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	TMP (μm)	pH_{pzc}	Teor de oxigênio (%)
WaterCarb800	BC	644	0,24	12,3	10,37	2,41
Aqua Nuchar	WD	1676	0,26	11,3	6,20	7,14
Aquacarb 1230C	CS	1027	0,26	11,3	10,79	3,38

3.1.1.1.2 Grafeno

Foram avaliados três diferentes tipos de óxido de grafeno em pó, dois produzidos pela empresa XG Sciences Inc., o xGnp-C-750 e o xGnp-M-25, neste estudo identificados como grafeno C e grafeno M, respectivamente, e um grafeno produzido pela Angstrom Materials Inc., o N006-010-P, aqui identificado como grafeno A. Na Tabela 3.2 são apresentadas as principais características dos grafenos utilizados. A área superficial específica foi fornecida pelos respectivos fabricantes. Já os dados de tamanho de partícula e área superficial específica, calculada pelo modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET), foram obtidos junto ao grupo de estudo do Prof. Larese-Casanova, da *Northeastern University* (Boston, Massachusetts, EUA), que gentilmente forneceu os diferentes tipos de grafeno utilizados nesta pesquisa.

Tabela 3.2: Nome comercial, identificador (ID), área superficial específica fornecida pelo fabricante (S_{FAB}), área superficial específica calculada pelo método BET (S_{BET}) e tamanho das partículas, dos grafenos C, M e A.

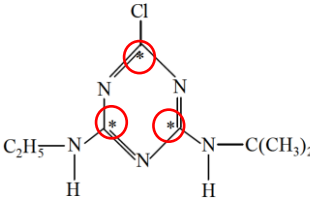
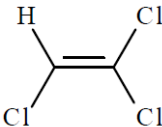
Nome comercial	ID	S_{FAB} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Tamanho das partículas
xGnp-C-750	C	720	771	X-Y dimensão = 2 μm Espessura = 2 nm
xGnp-M-25	M	120	74	X-Y dimensão = 25 μm Espessura = 6 nm
N006-010-P	A	100	15	X-Y dimensão = 14 μm Espessura = 10 nm

A diferença observada entre a área superficial específica informada pelo fabricante e a calculada, principalmente para o grafeno A, pode ser causada pela agregação irreversível das partículas de grafeno seco, minimizando assim a adsorção do N_2 gasoso, o que interfere no cálculo de área superficial utilizando o modelo BET (LARESE-CASANOVA; CAI, 2014).

3.1.1.2 Adsorbato

A Atrazina (ATZ) foi escolhida como o composto principal a ser avaliado neste estudo por ser um dos herbicidas mais utilizados mundialmente. Além disso, diversos estudos foram realizados nas últimas décadas visando aprimorar tecnologias existentes para remoção deste composto da água (BERG et al., 1997; LI et al., 2003; YOON et al., 2006; JIA et al., 2006; CHEN et al. 2009), o que permite realizar uma comparação com os resultados aqui obtidos. Entretanto, como o processo de adsorção é afetado pelas características do adsorbato, foram também realizados ensaios com o Tricloroetileno (TCE), visando observar diferenças na capacidade de adsorção entre os dois compostos. As principais características físico-químicas da Atrazina e do Tricloroetileno estão listadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Principais características dos compostos Atrazina [2-cloro-4 (etilamino-6-(isopropilamino)-s-triazine] e Tricloroeteno [1,1,2-ricloroeteno].

Composto	Atrazina	Tricloroetileno
Fórmula Molecular		
Fórmula Química	$C_8H_{14}ClN_5$	C_2HCl_3
Dimensão (Å)	9,6×8,4×3	-
Peso Molar	215,7	131,4
Volume molecular (m ³ .kmol ⁻¹)	0,247	-
pKa	1,95	7,8
Solubilidade em água (g.L ⁻¹)	0,03	0,001
log K _{ow}	2,75	2,61

*Posição do ¹⁴C.

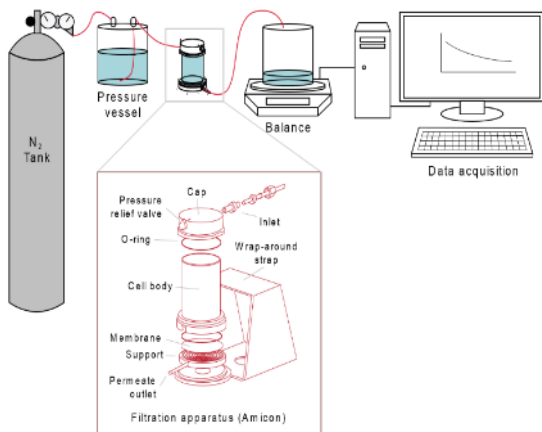
3.2.2 Equipamentos

3.2.2.1 Sistema de filtração

Para os ensaios de adsorção/filtração foi utilizado o sistema de filtração apresentado na Figura 3.1. Este sistema consiste em um vaso de pressurização em acrílico com capacidade para 800 mL, uma célula de filtração em polisulfona com capacidade para 10 mL (Amicon Cell, Millipore), onde a membrana de filtração era posicionada sobre a tela suporte e uma balança conectada a um computador para monitoramento do fluxo. A pressão utilizada foi de 10 psi, sendo esta fornecida por um

tanque de nitrogênio conectado ao recipiente de pressurização, e mantida constante durante todo o período de filtração.

Figura 3.1: Representação esquemática do sistema de filtração utilizado.



Fonte: (ELLERIE et al., 2013).

Foram utilizadas membranas hidrofílicas de Fluoreto de Polivinilideno (PVDF) (Millipore VVLP) com tamanho médio de poro de $0,1 \mu\text{m}$, e diâmetro de $2,5 \text{ cm}$ ($3,46 \text{ cm}^2$ de área quando colocada no aparelho de filtração).

3.2.3 Métodos

3.2.3.1 Moagem do CAP

O carvão ativado em pó superfino (S-CAP) foi produzido a partir dos diferentes CAPs por moagem fina via úmida. Foi utilizado um moinho modelo MiniCer (Netzsch Premier Technologies), contendo contas cerâmicas de Ítrio estabilizado, e Óxido de zircônio com tamanho aproximado de $0,3 - 0,5 \text{ mm}$ (Figura 3.2).

Figura 3.2: Moinho modelo Minicer Netzsch utilizado na produção do S-CAP.



Fonte: (NETZSCH PREMIER TECHNOLOGIES).

A cada ciclo de moagem, 120 mL de contas foram colocadas no moinho, o que correspondia a aproximadamente dois milhões de contas por ciclo. O CAP foi adicionado ao moinho numa razão de 24 gramas de carvão seco para 300 mL de água destilada, alcançando uma porcentagem de sólidos entre 6 e 7%, e a temperatura da mistura foi mantida constante (10 °C). Durante a moagem, a quebra das partículas resultou em um aumento da viscosidade da mistura, sendo então necessária a adição de água ao processo, porém, o volume de água adicionado era mínimo, visando somente otimizar o transporte da mistura.

Usualmente, em processos de moagem, um dispersante é adicionado visando manter a fluidez e diminuir a necessidade de adição de água, e a energia necessária para o bombeamento. Um dispersante a base de lignina (Reax, MeadWestvaco), em diferentes concentrações, foi testado na moagem do carbono WD. Entretanto, devido aos resultados não apresentarem diferença substancial, os S-CAPs utilizados neste estudo foram produzidos sem a adição do dispersante.

Na produção dos diferentes S-CAP, parâmetros como vazão, carga e velocidade rotacional do tambor foram mantidos constantes, procurando-se manter a taxa de energia transferida para cada partícula de carbono igual durante todo o processo de produção. O único parâmetro variável foi o tempo de moagem, que foi de uma passagem pelo moinho (1 Pass) até seis horas para os carbonos BC e WD, e até quatro horas para o

carbono CS. Cada passagem do material adsorvente pelo moinho teve duração de aproximada de 45 segundos, e este era automaticamente recirculado até alcançar o tempo total desejado, como exemplo, o tempo de moagem de 30 minutos correspondeu à aproximadamente 40 passagens pelo moinho. O tempo de passagem pelo moinho sofreu uma pequena variação devido à diferença na viscosidade apresentada pelos diferentes tipos de carbono durante o processo de moagem, e o CS foi, entre os carbonos avaliados, o único em que o aumento da viscosidade não foi observado.

3.2.3.2 Preparação da água de estudo

Conforme mencionado anteriormente, neste estudo foram utilizados dois micropoluentes orgânicos, a ATZ e o TCE. Os diferentes tipos de água de estudo, aqui denominadas AB, utilizadas nos ensaios de cinética e adsorção/filtração, foram preparadas através da adição de cada um destes micropoluentes, separadamente, em água deionizada, contendo ou não matéria orgânica natural (MON) proveniente dos rios Suwannee (RSMON) ou Edisto (REMON), cálcio (Ca^{2+}), NaHCO_3 e NaCl . A combinação de compostos químicos utilizados na produção das diferentes AB estão indicadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Combinação de compostos utilizados na preparação das AB's utilizadas neste estudo.

AB	RSMON ^I	REMON ^{II}	Ca^{2+}	NaCl	NaHCO_3	ATZ ^{III}	TCE ^{IV}
AB1						X	
AB2	X			X	X	X	
AB3	X		X	X	X	X	
AB4		X				X	
AB5							X

^I MON proveniente do Rio Suwannee.

^{II} MON proveniente do Rio Edisto.

^{III} Atrazina.

^{IV} Tricloroetileno.

Atrazina com radiomarcador ^{14}C e atividade específica de $160 \text{ mCi} \cdot \text{mmol}^{-1}$ (American Radiolabeled Chemicals, Inc) foi utilizada juntamente com Atrazina sem radiomarcador (Accustandard), permitindo assim a determinação da concentração por contagem de cintilação líquida. Duas soluções estoque, uma contendo $1,34 \text{ mg}$ de Atrazina ^{14}C e outra

com 100 mg de Atrazina por litro de etanol, foram preparadas e mantidas refrigeradas, sendo alíquotas retiradas para preparação da AB, numa proporção de 1:300 (Atrazina ¹⁴C/Atrazina). A concentração de Atrazina na água bruta foi mantida em 15 µg.L⁻¹, em todos os ensaios realizados. Nos ensaios com TCE, uma solução estoque de 500 mg.L⁻¹ de TCE em metanol foi utilizada para fornecer uma concentração inicial de 1000 µg.L⁻¹ na AB.

Matéria orgânica natural proveniente do Rio Suwanne (RSMON) foi adquirida da *Humic Substances Society* (Golden, Colorado, EUA). A solução padrão foi preparada dissolvendo-se RSMON em pó em água destilada em concentração de 500 mg.L⁻¹. Esta solução foi filtrada em membrana com tamanho médio de poro de 0,15 µm em microfibras (Whatman), visando remover qualquer sólido remanescente. Em todos os ensaios utilizando RSMON a concentração foi mantida em 8 mgCOD.L⁻¹. Para os ensaios com água natural foi utilizada água proveniente do Rio Edisto (Carolina do Sul, USA), com concentração de matéria orgânica natural aproximada de 6,5 mgCOD.L⁻¹. Antes de cada ensaio, a água proveniente do Rio Edisto foi filtrada com membranas Whatman para remoção do material particulado em suspensão.

Foi utilizada uma solução tampão de 1mM de NaHCO₃ e NaCl visando alcançar força iônica total de 10 mM. Alguns experimentos foram realizados com adição de 40 mg.L⁻¹ de Ca²⁺ (111 mg.L⁻¹ CaCl₂), que contribuiu com 3 mM para a força iônica total. Neste caso NaCl foi reduzido para manter a força iônica total de 10 mM. O pH de todas as AB foi ajustado para 7 ± 0,1 com HCl ou NaOH conforme necessário.

3.2.3.3 Sonicação

A agregação de partículas é um fenômeno que ocorre com o material adsorvente, causando a diminuição de área superficial disponível para a adsorção. Visando contornar esse problema e aumentar a eficiência do material adsorvente, as partículas do CAP, S-CAP, e grafeno foram desagregadas antes de cada experimento de adsorção/filtração. Para a desagregação das partículas do S-CAP foi utilizado um sonificador de ponteira modelo S-4000 (Qsonica LLC). Este aparelho produz uma vibração ultrassônica capaz de gerar cavitação, caracterizada pela formação, crescimento e colapso violento de bolhas de ar microscópicas. As bolhas de cavitação implodem devido à compressão, resultando na produção de intensas ondas de choque que causam a desagregação das

partículas. Antes de cada experimento, uma alíquota de 40 mL da mistura de S-CAP em água deionizada foi colocada no sonicador por quatro minutos com amplitude de 50%.

Já para os diferentes CAPs foi utilizado um sonicador tipo banho (Cole Parmer ultrasonic), por no mínimo 30 minutos. O mesmo tipo de sonicador (tipo banho) foi utilizado para o grafeno, visto que a utilização do sonicador de ponteira acarretou em aumento da temperatura da mistura de grafeno e água deionizada, causando a evaporação do líquido, e perda de partículas de grafeno.

3.2.3.4 Determinação da Taxa de Uso do Carbono (TUC)

A taxa de uso do carbono determina velocidade com que a capacidade de adsorção do carvão irá se exaurir, e sua frequência de troca/regeneração. A escolha da tecnologia aplicada em uma estação de tratamento de água depende da avaliação de parâmetros como custo de implantação e operação, que estão associados à eficiência do uso do material adsorvente, no caso da adsorção, sendo um destes parâmetros a TUC. Os valores de TUC foram calculados para cada um dos CAPs e S-CAPs utilizando a Equação 3.1.

$$TUC = \frac{V_f}{M_c} \quad \text{Equação 3.1.}$$

Onde: V_f = volume filtrado através da membrana (L)

M_c = massa de carbono com que certa porcentagem de remoção do composto orgânico é alcançada (geralmente 90%) (g)

3.2.3.5 Determinação do Tempo de Contato de Leito Vazio (TCLV)

O tempo de contato de leito vazio (TCLV) é utilizado para determinar por quanto tempo o líquido estará em contato com o leito de carvão ativado. Segundo a USEPA, os valores de TCLV típicos do carbono são entre 5 e 25 minutos. Neste estudo, foi utilizada uma camada fina de revestimento de carvão ativado na membrana, o que resulta em valores de TCLV mais baixos. Este parâmetro se relaciona com a cinética de adsorção, visto que, com tempos de contato mais curtos, mais rápida deverá ser a cinética do material adsorvente utilizado, visando alcançar a máxima eficiência de remoção possível para este material.

Nos experimentos com a Amicon Cell, o TCLV é expresso pela Equação 3.2.

$$\text{TCLV} = \frac{V_b}{Q} \quad \text{Equação 3.2.}$$

Onde: V_b = volume do leito (L)

Q = vazão (L.m⁻¹)

3.2.3.6 Determinação da Resistência da Membrana (R_m) e Resistência do CA (R_c)

A resistência devido ao revestimento do material adsorvente na membrana foi calculada utilizando as Equação 3.3 e Equação 3.4. Estes parâmetros foram calculados buscando entender os mecanismos envolvidos no processo de revestimento da membrana.

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_o} \quad \text{Equação 3.3}$$

$$R_m + R_c = \frac{\Delta P}{\mu J_o} \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde: R_m = resistência da membrana (m⁻¹)

R_c = resistência causada pelo revestimento da membrana com o material adsorvente

ΔP = pressão transmembrana

J_o = fluxo (água)

μ = viscosidade da água

3.2.3.7 Procedimentos Analíticos

Caracterização do material adsorvente

Para a caracterização dos diferentes materiais adsorventes foram determinados o teor de oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, carbono e de cinzas, a área superficial, o tamanho das partículas, o volume dos poros,

o ponto de carga zero (pH_{pzc}), e o ponto isoelétrico (pI). A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de obter micrografias do revestimento da membrana com o carvão ativado.

A análise elemental (teor de oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, e carbono) foi realizada com um aparelho Flash Analyzer 1112 series (Thermo Electron Corporation). As amostras de carvão ativado foram submetidas à temperatura de 600 °C para determinação do teor de cinzas. Amostras de cinzas dissolvidas em ácido nítrico foram enviadas para o *Agricultural Service Laboratory (Clemson University, Carolina do Sul, EUA)* para análise de conteúdo, visando determinar sua composição.

Para obtenção do tamanho das partículas foram utilizadas duas metodologias distintas, dependendo do tamanho das partículas a serem analisadas. O tamanho das partículas com diâmetros menores que 6 μm foram medidas por espalhamento dinâmico de luz dinâmico (DLS), utilizando um Zetasizer NanoZS (Malvern, Worcestershire, UK). As leituras foram realizadas em água destilada após a sonicação das amostras e os resultados foram obtidos em diâmetros hidrodinâmicos (Z-avg). Para partículas com diâmetro maiores que 6 μm , as medições foram realizadas através da análise das imagens obtidas por microscopia óptica, utilizando um microscópio Zeiss Axioskop 2 Plus acoplado à uma câmera Zeiss AxioCam MRc5, e o software AxioVision AC versão 4.2 para captura das imagens. As amostras foram também sonicada em água deionizada antes de serem colocadas no microscópio. Foi utilizado óleo de imersão Zeiss Immersionsol 518C para visualização das partículas em magnificação de 40x. As imagens foram processadas utilizando o software ImageJ, sendo determinado o diâmetro de Feret e a distribuição do tamanho das partículas.

A partir das isotermas de adsorção obtidas com um analisador ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corp.), para o nitrogênio gasoso a 77 K, foram utilizadas a teoria funcional de densidade (DFT), para determinar a distribuição do tamanho dos poros, e a equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET), para calcular a área superficial das partículas. Para determinação do volume de microporos (< 2 nm), mesoporos (2 e 50 nm), e macroporos (> 50 nm), foi utilizado o software *Density Functional Theory (DFT)* da Micromeritics, assumindo-se, para utilização deste modelo, a geometria dos poros com formato de fenda. O volume total dos poros foi determinado a partir do volume de nitrogênio próximo ao ponto de saturação ($P/P_0 = 0,99$) adsorvido no material.

O ponto de carga zero ou pH_{pzc} foi medido pelo método de variação do pH. Nesta metodologia, água deionizada foi fervida para eliminação do CO_2 e utilizada para preparar soluções de NaCl (0,1 M), com pH variando de 2 a 11, ajustado com HCl (0,1 N) ou NaOH (0,1 N). Em uma *glove box*, para propiciar um ambiente livre de CO_2 , 100 mg do carbono foi colocado em contato com 20 mL da solução de NaCl em frascos de 40 mL. Os frascos eram mantidos sob agitação (200 rpm) por 48 horas, e então deixados em repouso, permitindo que o carbono sedimentasse no fundo. O pH final da solução foi obtido com a utilização de um pHmetro Thermo Scientific Orion 3 stars. O ponto isoelétrico (pI) dos S-CAPs foi determinado através das medidas de potencial zeta utilizando um equipamento Zetasizer NanoZS (Malvern, Worcestershire, UK), sendo observados os valores de pH, onde o potencial zeta medido era igual a zero. As amostras foram sonicadas em água deionizada e o pH ajustado manualmente através de titulação.

Imagens das partículas de carbono e membranas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Hitachi SU6600), após recobrimento das amostras com platina por três minutos.

Determinação da concentração da Atrazina

A radioatividade das amostras contendo ^{14}C -Atrazina foi medida por espectrometria de cintilação líquida (ECL), em um cintilador Tri-Carb B2910TR (Figura 3.3). Alíquotas de 10 mL, retiradas das amostras obtidas nos ensaios de cinética de adsorção e de adsorção/filtração, foram misturadas com solução cintiladora (UltimateGold XR) numa proporção de 1:1. Com base na atividade específica da ^{14}C -Atrazina, a radioatividade foi convertida em concentração do herbicida. O limite de detecção do método foi de aproximadamente $0,07 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, e o tempo de leitura de 15 minutos por amostra.

Figura 3.3: Contador de cintilação líquida Tri-Carb B2910TR.



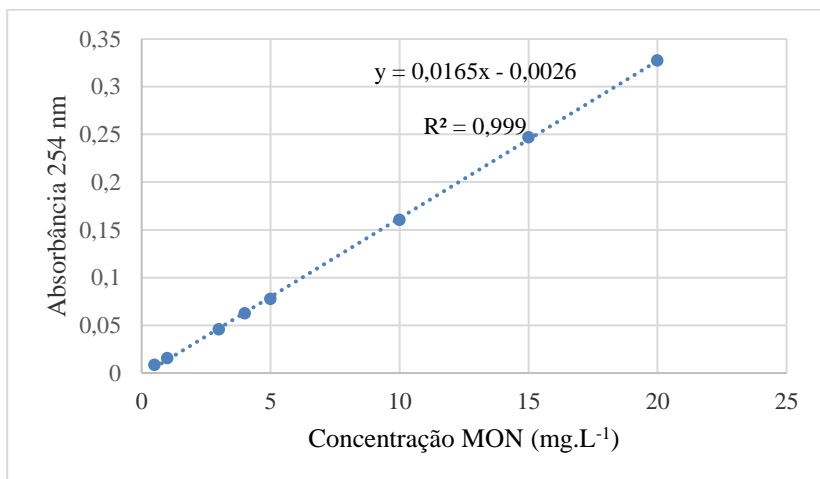
Determinação da concentração do TCE

As amostras do TCE foram extraídas em hexano para quantificação utilizando um cromatógrafo gasoso com detecção por captura de elétron (GC-ECD) modelo 6850 (Agilent Technologies, Califórnia, EUA).

Determinação da concentração da MON

A concentração da MON (mgCOD.L^{-1}) das amostras coletadas nos experimentos de adsorção/filtração foi obtida indiretamente através de valores de absorbância em comprimento de onda de 254 nm (espectrofotometro UV/Vis, Genesys 20) e de COD (Analisador Shimadzu TOC-VCHS). Antes de cada experimento, soluções contendo concentrações de MON de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ a 20 mg.L^{-1} foram preparadas, e os valores de absorbância e COD foram medidos, possibilitando a elaboração de curvas de calibração, como a apresentada na Figura 3.4. Os valores de absorbância 254 nm das amostras foram então medidos, e as concentrações calculadas.

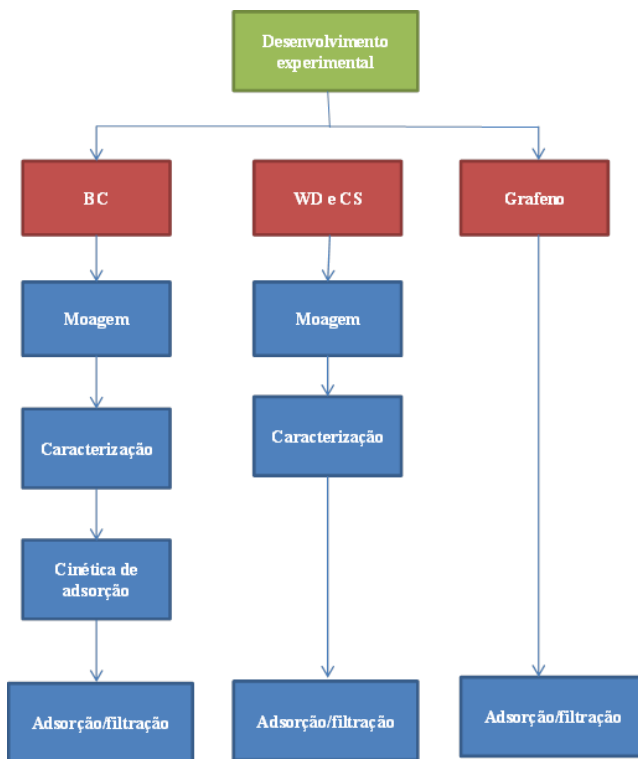
Figure 3.4: Curva de calibração entre concentração de MON (mg.L^{-1}) e absorvância 254 nm.



3.2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Após os processos de produção e caracterização dos S-CAPs BC, WD e CS, foram realizados os procedimentos experimentais visando avaliar a eficiência dos mesmos, e também do grafeno, para a remoção dos compostos de interesse deste estudo (Atrazina, TCE e MON), e também a eficiência das membranas revestidas em termos de fluxo de permeado. Estes procedimentos envolveram as etapas de determinação da cinética de adsorção e os ensaios de adsorção/filtração (sistema híbrido), conforme apresentado no fluxograma da Figura 3.5.

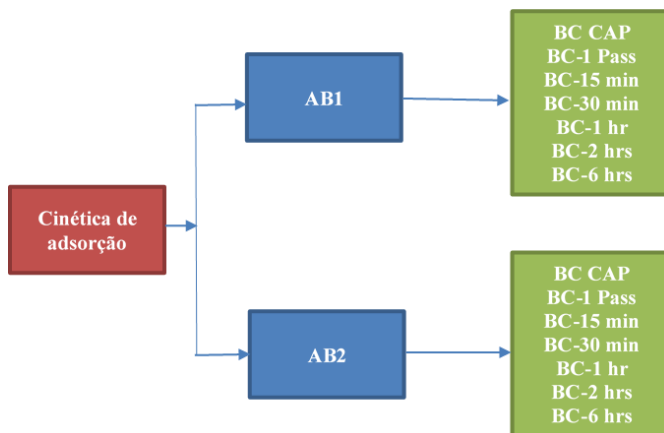
Figura 3.5: Fluxograma geral das etapas relativas ao desenvolvimento experimental deste estudo.



3.2.1 – Cinética de Adsorção

Foram realizados experimentos para determinar a cinética de adsorção da Atrazina no BC CAP e BC S-CAPs, em amostras contendo ou não RSMON, conforme apresentado na Figura 3.6.

Figura 3.6: Representação esquemática da sequência de ensaios realizados para determinar a cinética de adsorção do BC CAP e BC S-CAP para a AB1 (ATZ) e AB2 (ATZ + RSMON).



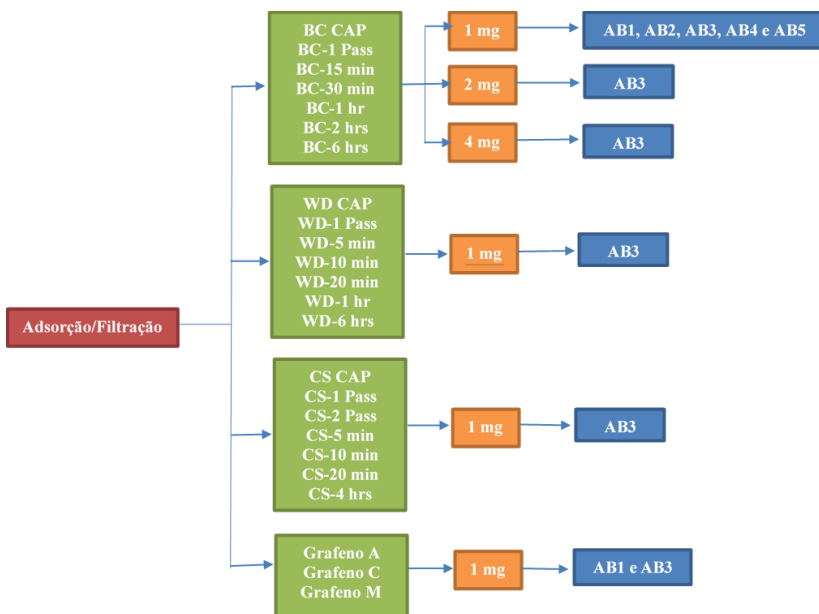
Todos os experimentos foram realizados em batelada, sob temperatura ambiente, agitação constante, e em duplicata. Foram utilizados $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ do carvão, colocados em contato com 200 mL da AB1 ou AB2 em frascos de vidros com capacidade para 250 mL, fechados com uma tampa de politetrafluoretileno (teflon), de forma a evitar a volatilização do adsorbato. Os frascos fechados, contendo a AB e o carvão, eram então colocados em um agitador de bancada com velocidade de 150 rpm. Um frasco era retirado do agitador a cada cinco minutos nos primeiros 30 minutos, e a cada 30 minutos depois disso, totalizando quatro horas de experimento. O material adsorvente era imediatamente separado da amostra por filtração simples com membrana de microfibras (Whatman), com tamanho médio de poros de $0,15 \mu\text{m}$, sendo a retenção da Atrazina pela membrana menor que 2%. O filtrado era imediatamente submetido à análise para determinação da concentração da Atrazina.

3.2.2 Adsorção/Filtração

Os ensaios de adsorção/filtração foram realizados, em duplicata, de acordo com a sequência apresentada na Figura 3.7. Para o carvão BC, principal objeto de estudo desta pesquisa, foram testadas as seguintes massas de carbono: 1 mg, para todas as AB; e 2 e 4 mg para a AB3. Com

as diferentes massas de carbono utilizadas, buscou-se determinar o efeito de um maior número de partículas do material adsorvente na eficiência de remoção da Atrazina, e no fluxo do permeado. Para os carvões WD e CS foram testados 1mg de carbono para a AB3; e, para o grafeno foi testado 1 mg de massa para a AB1 e AB3.

Figura 3.7: Representação esquemática da sequência dos experimentos de adsorção/filtração para a AB1 (ATZ), AB2 (ATZ+RSMON), AB3 (ATZ+RSMON+Calcio), AB4 (ATZ+REMON) e AB5 (TCE).



Visando eliminar impurezas inerentes ao processo de fabricação, as membranas, antes da sua utilização, foram mantidas submersas em água ultrapura por um período mínimo de 24 horas. Antes do revestimento da membrana com o material adsorvente e da filtração da AB, cada membrana foi compactada por 20 minutos, com água ultrapura, visando a estabilização do fluxo.

Antes de cada experimento, uma alíquota da mistura padrão foi sonicada. Para atingir a massa de carbono desejada, um volume definido da mistura padrão sonicada era adicionado à célula de filtração,

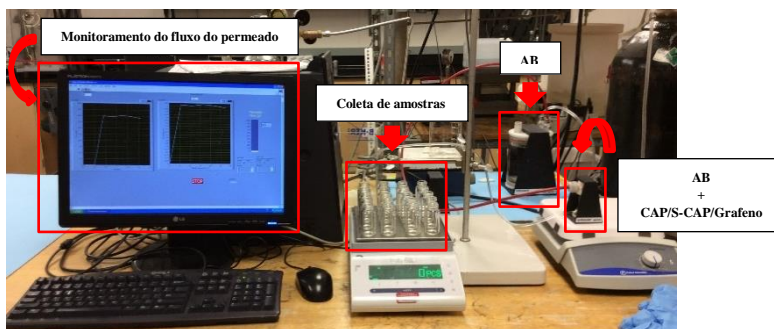
diretamente sobre a membrana, conforme pode ser observado na Figura 3.8a. O aparelho de filtração não possuía nenhum dispositivo de mistura, e a aplicação da pressão para o processo de filtração, permitia que as partículas se acumulassem sobre a membrana, formando uma camada de material adsorvente não rígida, revestindo a membrana (Figura 3.8b e Figura 3.8c).

Figura 3.8: Metodologia de revestimento da membrana com o material adsorvente. Colocação do material adsorvente no aparelho de filtração (a), aplicação da pressão para a filtração com a deposição das partículas (b) e membranas revestidas com o material adsorvente (c).



Após o revestimento da membrana, foi realizada a filtração da AB, que era adicionada diretamente no vaso de pressurização. Em cada experimento foi filtrado um total de 400 mL de AB. Para a coleta do permeado, foi colocado sobre a balança 20 frascos de vidro com capacidade de 20 mL cada. A balança estava conectada a um computador para cálculo e monitoramento do fluxo do permeado através do software *Labview* da National Instruments (Figura 3.9).

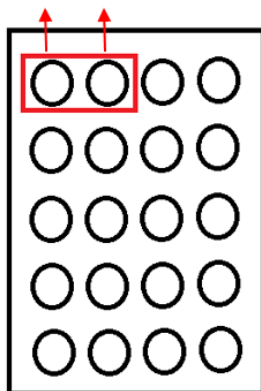
Figura 3.9: Equipamento de filtração e etapas do ensaio de adsorção/filtração.



As amostras para determinação do composto de interesse (ATZ, TCE, e MON) foram preparadas pela mistura do conteúdo de dois frascos de amostras adjacentes, totalizando um total de 10 amostras por experimento, conforme apresentado no esquema de amostragem apresentado na Figura 3.10.

Figura 3.10: Esquema de coleta de amostras para determinação da concentração de ATZ, TCE e MON.

5mL + 5mL = 10 mL de amostra



20 frascos (20 mL cada)

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção/filtração permitiram determinar o tempo ótimo de moagem para os diferentes tipos de S-CAP utilizados neste estudo. A análise considerou a eficiência na remoção do herbicida Atrazina, o fluxo do permeado obtido com as membranas revestidas, e o gasto energético para produção de cada um dos S-CAP, que está diretamente relacionado ao tempo de moagem.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

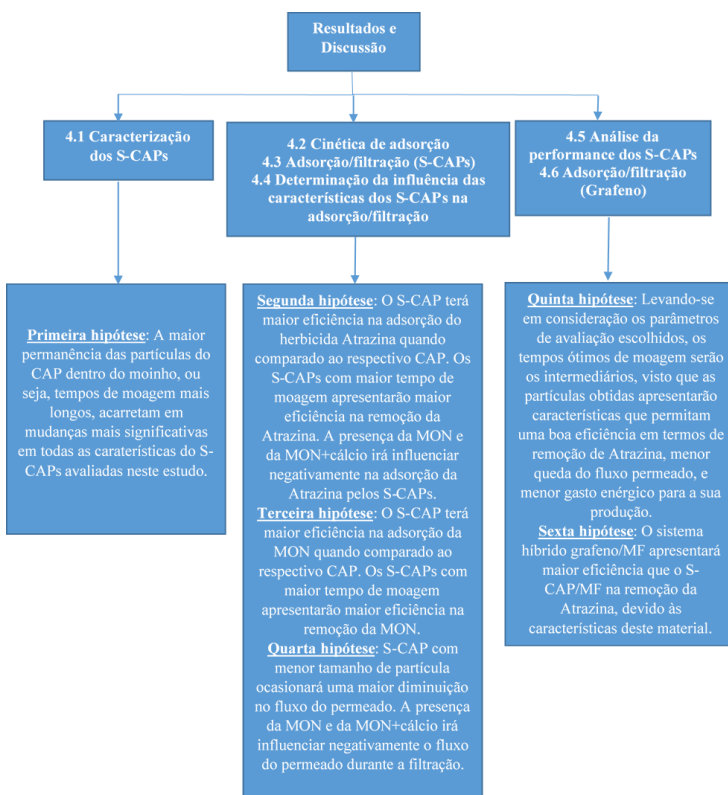
“Se enxerguei mais longe, foi porque estava sobre os ombros de gigantes”

Isaac Newton

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados desta pesquisa está dividida em seis tópicos distintos, sendo estes a caracterização dos S-CAPs (Seção 4.1), cinética de adsorção (Seção 4.2), adsorção/filtração (S-CAP) (Seção 4.3), influência das características dos S-CAPs na adsorção/filtração (Seção 4.4), análise da performance dos S-CAPs (Seção 4.5) e adsorção/filtração (Grafeno) (Seção 4.6). A Figura 4.1 apresenta a distribuição organizacional dos tópicos, com as respectivas hipóteses associadas.

Figura 4.1: Distribuição organizacional dos tópicos apresentados neste capítulo, com as respectivas hipóteses associadas.



4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS S-CAPs

4.1.1 Tamanho das partículas

A utilização de métodos analíticos distintos para a determinação do tamanho médio de partícula dos CAP e S-CAP, deve ser considerada na análise de comparação entre estes. O diâmetro hidrodinâmico medido por DLS e calculado através de modelagem matemática, assume forma esférica para as partículas. Esta suposição foi confirmada por imagens obtidas por MEV, que mostrou formas mais esféricas para as partículas submetidas a tempos de moagem mais longos, e maior angulação para partículas de maior tamanho (menores tempos de moagem).

Os diferentes CAPs apresentaram tamanho médio de partícula similares, entre 11,3 e 12,3 μm . Para os carvões ativados BC e CS, mesmo o menor tempo de moagem, 1 Pass, resultou em um tamanho médio de partícula menor do que um micrômetro (Tabela 4.1). Os tempos de moagem mais longos resultaram em partículas menores para todos os CAPs, a redução foi de aproximadamente 63% para o BC e WD após 6 horas e de 57% para o CS, após de 4 horas.

Tabela 4.1: Tamanho de partícula (diâmetro hidrodinâmico, Z-average) do BC, WD e CS CAP e S-CAPs.

S-CAP	Tamanho da partícula (nm)	S-CAP	Tamanho da partícula (nm)	S-CAP	Tamanho da partícula (nm)
BC		WD		CS	
1 Pass	628,1 \pm 111,90	1 Pass	1183 \pm 207,33	1 Pass	770,4 \pm 144,76
15 min	431,5 \pm 15,52	5 min	1287 \pm 144,56	2 Pass	610 \pm 28,18
30 min	398,2 \pm 4,7	10 min	665 \pm 14,42	5 min	632,9 \pm 38,03
1 hr	329,5 \pm 0,85	20 min	590,3 \pm 4,97	10 min	616,7 \pm 50,45
2 hrs	329 \pm 6,78	1 hr	491,1 \pm 6,10	20 min	579 \pm 30,06
6 hrs	230,4 \pm 2,37	6 hrs	440,5 \pm 6,55	4 hrs	334,1 \pm 7,08

Considerando a velocidade da redução do tamanho das partículas, o WD apresentou uma redução mais rápida, cerca de 43% em 10 minutos de moagem, passando de 1183 nm para 665 nm. Já para o CS foi observada uma redução de somente 20%, no mesmo período de tempo. Os carvões WD e CS permaneceram como as partículas de maior tamanho após o período total de moagem, entretanto o WD apresentou uma redução de tamanho de partículas constante durante todo o processo de moagem e o CS apresentou pouca variação durante o mesmo. Os resultados obtidos indicam que a mesma quantidade de energia aplicada

na moagem de diferentes tipos de CAPs, resultam em S-CAPs com tamanho de partículas variados, possivelmente devido aos diferentes materiais precursores utilizados na sua produção.

4.1.2 Propriedades químicas

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores de ponto de carga zero (pH_{pzc}), ponto isoelétrico (pI), variação de pH e teor de oxigênio dos CAs testados. Grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado contribuem significativamente para a sua capacidade de adsorção, principalmente por proporcionar seletividade, visto que estes grupos consistem principalmente por grupos ácidos e básicos que afetam as cargas superficiais e as propriedades de adsorção do CA (VALIX; CHEUNG; ZHANG, 2006). Neste sentido é pertinente concluir que o processo de adsorção pelo carvão ativado não depende somente da estrutura dos poros, mas também das suas propriedades químicas.

A presença de íons H^+ ou OH^- na solução podem alterar as cargas potenciais presentes na superfície dos adsorventes. Segundo Kubilay et al. (2007) se o pH da solução está acima do pH_{pzc} os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente serão protonados pelo excesso de íons H^+ ; e o inverso ocorre em caso o pH esteja abaixo do pH_{pzc} , os grupos funcionais serão desprotonados pelos íons OH^- .

Os S-CAPs BC e o CS apresentaram valores de pH_{pzc} mais básicos e os WD mais neutros e para todos eles pode se observar uma diminuição no valor de pH_{pzc} com o tempo de moagem. Foi obtida uma variação do pH_{pzc} menor que três pontos de pH, entre o menor e maior tempo de moagem, sendo que o WD apresentou a menor variação, diminuindo um pouco mais de um ponto de pH após o tempo de moagem mais longo (6 horas).

O WD foi também o carvão com maior teor inicial de oxigênio, 7,14%, assim como o maior teor final de oxigênio, 10,5%. O CS apresentou a menor variação no teor de oxigênio de 3,38% a 5,38%, e o BC o maior, passando de 2,41% do CAP para 7,86% (BC- 6 hrs). Os valores de pH_{pzc} apresentaram uma correlação linear negativa com teor de oxigênio, para o carvão CS esta correlação apresentou um R^2 superior a 0,95, enquanto o WD e o BC apresentaram um valor de R^2 de 0,90 e 0,83 respectivamente. O aumento no teor de oxigênio e a diminuição nos valores de pH_{pzc} , devido a moagem do material adsorvente, foi reportado

anteriormente por Dunn e Knappe (2013), para diferentes tipos de carvão ativado.

De acordo com Cookson (1978) e Menéndez et al. (1995) os valores de pI somente representam as cargas superficiais externas das partículas do carvão ativado em uma solução, enquanto o pH_{pzc} representa a carga superficial de toda a partícula, incluindo superfícies internas e externas, sendo, portanto, os valores de pI mais baixos que o pH_{pzc} . Isto se deve, principalmente, a metodologia utilizada para medição destes parâmetros, visto que o método de variação de pH utilizado para a obtenção dos valores de pH_{pzc} utiliza um tempo de equilíbrio de 48 horas, permitindo assim a completa difusão do soluto pelos poros do carbono. Já as medições dos valores de pI se baseiam no movimento eletroforético, que é afetado somente pelas cargas da camada mais externa do carbono, grupos funcionais com carga presentes no interior dos poros tem pouca ou nenhuma influência nos valores de pI. Estas afirmações são comprovadas pelos valores de pI encontrados neste estudo, que são notavelmente mais baixos que os valores de pH_{pzc} , variando de 2,39 a 4,17, para todos os S-CAPs. Para Partlan et al. (2015) os valores baixos e não variável de pI sugerem a existência de densidades de cargas, de natureza ácida, similares na superfície externa das partículas, para todos os S-CAPs, indiferente do tempo de moagem. Não foi observada correlação entre valores de pI e o teor de oxigênio.

A diferença entre o valor de pH_{pzc} e pI ($\text{pH}_{\text{pzc}} - \text{pI}$) pode indicar a distribuição das cargas superficiais dos poros do carbono, sendo que valores maiores que zero indicam uma superfície externa mais negativamente carregada que a interna; e valores mais próximos a zero correspondem a uma distribuição de cargas superficiais mais homogênea. Na Tabela 4.2, a coluna variação do pH representa a diferença entre os valores do pH_{pzc} e pI, sendo esta maior para o carvão tipo CS, com valores que variaram de 4,61 a 8,34.

Não foi possível obter os valores de pI para os CAPs utilizando a técnica de mobilidade eletroforética, já que as partículas de CAP sedimentam muito rapidamente. Sendo assim, embora seja possível afirmar que o pI permanece praticamente inalterado durante o processo de moagem, não foi possível realizar uma comparação com os valores dos CAPs.

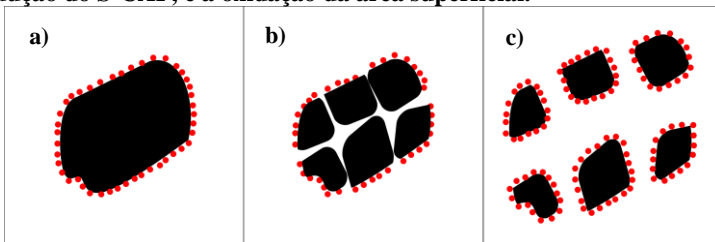
Tabela 4.2: Carga superficial dos carbonos BC, WD e CS, medidas pelo ponto de carga zero, ponto isoelétrico, variação do pH e teor de oxigênio.

Tipo	pH_{pzc}	pI	Varição de pH	Teor de Oxigênio (%)
BC				
CAP	10,37	--	--	2,41
1 pass	9,31	3,27	6,04	2,79
15 min	9,09	2,92	6,17	3,51
30 min	8,92	2,71	6,21	4,19
1 hr	8,07	2,57	5,50	5,23
2 hrs	8,10	4,17	3,93	5,87
6 hrs	7,75	2,64	5,11	7,86
WD				
CAP	6,20	--	--	7,14
1 pass	6,25	2,48	3,77	7,25
5 min	6,03	2,78	3,25	7,80
10 min	5,72	2,87	2,85	7,85
20 min	5,82	3,06	2,76	8,30
1 hr	5,11	2,67	2,44	9,15
6 hrs	4,95	2,84	2,11	10,50
CS				
CAP	10,79	--	--	3,38
1 pass	10,73	2,39	8,34	3,71
2 pass	10,44	2,86	7,58	3,84
5 min	10,57	3,15	7,42	3,91
10 min	10,47	3,09	7,38	3,99
20 min	10,33	2,75	7,58	4,06
4 hrs	8,00	3,39	4,61	5,38

O teor de oxigênio apresentou uma correlação linear com a área superficial externa dos S-CAPs. Estes dados são consistentes com a teoria de que a oxidação está acontecendo principalmente na superfície externa das partículas. O conceito de uma superfície facilmente oxidável, uma vez exposta ao meio abrasivo do moinho está apresentada na Figura 4.4. Pode ser observado a presença de oxigênio na superfície da partícula antes de ser submetida ao processo de moagem (Figura 4.4a), a pulverização das

partículas com a criação de nova área superficial externa (Figura 4.4b) e a subsequente oxidação destas novas superfícies (Figura 4.4c).

Figura 4.4: Ilustração da pulverização da partícula do CAP, no processo de produção do S-CAP, e a oxidação da área superficial.



Fonte: Partlan et al. (2015).

É possível observar que há a predominância do elemento carbono em todos os carvões analisados, por ser este o elemento principal de sua composição (Tabela 4.3). Foi determinado o teor de cinzas para o BC, WD e CS CAP e S-CAPs com tempos de moagem mais longos. O WD e o CS, apresentaram baixo teor de cinzas, o que é um fator positivo, visto que a matéria mineral causa um efeito desfavorável para o processo de adsorção, adsorvendo preferencialmente água, devido ao seu caráter hidrofílico (RAMOS et al., 2009).

Tabela 4.3: Teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos CAPs e S-CAPs BC, WD e CS.

Tipo	Teor de carbono (%)	Teor de hidrogênio (%)	Teor de nitrogênio (%)	Teor de cinzas (%)
BC				
CAP	77,09	0,34	0,48	14,1
1 pass	77,88	0,48	0,39	-
15 min	75,96	0,32	0,19	-
30 min	75,78	0,29	0,27	-
1 hr	73,65	0,57	0,15	-
2 hrs	73,67	0,74	0,40	-
6 hrs	67,48	0,88	0,23	15,4
WD				
CAP	84,45	1,03	0,40	4,6
1 pass	85,20	0,97	0,46	-
5 min	84,91	1,05	0,51	-
10 min	84,44	1,06	0,54	-

20 min	84,01	1,11	0,48	-
1 hr	82,92	0,83	0,85	-
6 hrs	80,84	1,13	0,85	4,1
CS				
CAP	90,94	0,00	0,01	3,6
1 pass	97,06	0,20	0,01	-
2 pass	94,29	0,06	0,01	-
5 min	80,42	0,22	0,01	-
10 min	91,56	0,06	0,01	-
20 min	90,95	0,05	0,03	-
4 hrs	87,11	0,13	0,05	2,4

Foram também obtidos o teor dos demais elementos constituintes do BC, WD e CS CAPs e S-CAPs (com tempo de moagem mais longos), e estes resultados estão apresentados no Apêndice A.

4.1.3 Propriedades físicas

Visando esclarecer os mecanismos da modificação da capacidade de adsorção decorrente do processo de moagem, os parâmetros distribuição do volume dos poros, área superficial específica e área superficial específica externa foram calculadas e analisadas.

Não foi observada uma variação expressiva no volume total de poros ao longo do processo de moagem e de modo geral os S-CAPs WD apresentaram um maior volume total de poros. Analisando a distribuição dos volumes dos poros, o BC e o CS apresentaram uma maior fração de microporos, já o WD apresentou uma porcentagem maior de mesoporos. Com relação a mudança das frações de micro, meso e macroporos ao longo do tempo de moagem, chamou a atenção o desenvolvimento da fração de mesoporo, onde antes não havia nenhum, para o CS. Segundo Crittenden et al. (2005), os CAs preparados a base de casca de coco, como o CS, são geralmente microporosos após a ativação.

Teoricamente, a variação da distribuição do volume dos poros de acordo com o tempo de moagem, tende a um aumento das frações de meso e macroporos, já que os poros mais internos são abertos com a pulverização das partículas. Para Adamson e Klerer (1990) a variação nas frações dos diferentes volumes de poros pode ocorrer devido a presença de poros *ink-bottle*, poros com formato esféricos e com uma abertura em

formato de “pescoço” estreita e curta. A presença de poros *ink-bottle* podem causar erro na medida do volume dos poros, devido ao tamanho do interior do poro, além do “pescoço”, ser falsamente considerado igual ao tamanho do “pescoço”, fazendo com que a adsorção do nitrogênio superestime o volume dos poros menores e subestime o volume dos poros maiores. Este fenômeno pode explicar o aumento no volume de poros de maior tamanho após a moagem, visto que a fratura dos poros com formato *ink-bottle* durante este processo, possibilita uma medição mais acurada.

A área superficial dos diferentes carvões também não apresentou variações extremas, com exceção do WD, que passou de $1642 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $1008 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Tabela 4.4). Uma provável razão para isso, é que o WD apresenta as paredes dos poros mais finas, quando comparado aos outros CAs, como indicado pela alta área superficial específica, e assim possui canais que são mais facilmente esmagados durante o processo de moagem. Na prática pode ser possível evitar o esmagamento dos poros através da otimização do processo de moagem, ajustando parâmetros determinados, tal como o tempo de moagem (menor) e a percentagem de sólidos no moinho (menor). Os valores da área superficial específica externa, calculada a partir de medidas do tamanho da partícula, aumentaram com o tempo de moagem, conforme esperado.

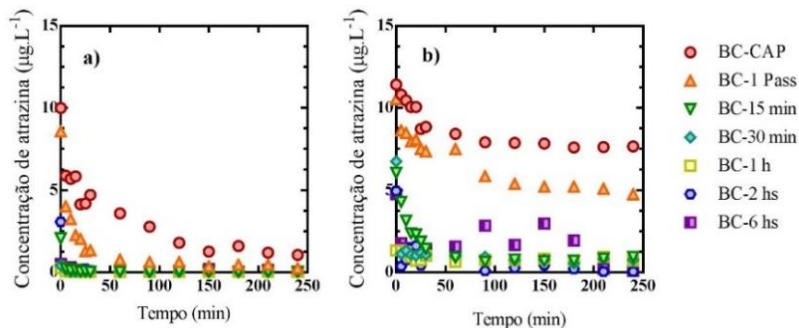
Tabela 4.4: Área superficial específica (S_{BET}), área superficial específica externa (S_{EXT}), volume total de poros (V_{total}), volume de macro (V_{macro}), meso (V_{meso}) e de microporos (V_{micro}) obtidos para os CAPs e S-CAPs BC, WD e CS.

Tipo	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{EXT} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{macro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
BC						
CAP	644	0,24	0,35	0,04	0,09	0,14
1 pass	777	4,78	0,44	0,05	0,13	0,18
15 min	786	6,95	0,32	0,07	0,07	0,05
30 min	857	7,53	0,49	0,07	0,13	0,20
1 hr	872	9,12	0,35	0,10	0,09	0,04
2 hrs	642	9,10	0,53	0,23	0,15	0,03
6 hrs	762	13,02	0,69	0,11	0,33	0,15
WD						
CAP	1676	0,26	0,89	0,03	0,49	0,00
1 pass	1642	2,54	1,05	0,05	0,68	0,00
5 min	1575	3,30	0,99	0,06	0,63	0,00
10 min	1542	4,51	0,96	0,07	0,60	0,00
20 min	1521	5,08	0,91	0,06	0,55	0,02
1 hr	1269	6,11	0,89	0,13	0,45	0,09
6 hrs	1008	6,8	0,84	0,28	0,29	0,02
CS						
CAP	906	0,26	0,47	0,12	0,00	0,26
1 pass	1134	3,90	0,49	0,04	0,01	0,28
2 pass	895	4,92	0,39	0,03	0,02	0,23
5 min	932	4,74	0,42	0,04	0,02	0,23
10 min	938	4,86	0,42	0,05	0,01	0,23
20 min	1047	5,18	0,46	0,08	0,00	0,22
4 hrs	1050	8,98	0,50	0,09	0,09	0,15

4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Na Figura 4.5 são apresentados os resultados da cinética de adsorção da Atrazina para o BC CAP e S-CAPs. Para a AB1, o BC CAP obteve uma remoção de 61% de Atrazina nos primeiros cinco minutos do experimento, com concentração remanescente na fase líquida de $5,9 \mu\text{g.L}^{-1}$. Para o mesmo tempo de contato, o BC-1 Pass obteve 73% de remoção, com valor remanescente de $4,0 \mu\text{g.L}^{-1}$; e os demais BC S-CAPs obtiveram remoção acima de 97%, com valores remanescentes entre $0,075$ e $0,312 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Figura 4.5a). Já nos ensaios realizados com a AB2, ou seja, na presença de RSMON, nos primeiros cinco minutos de experimento o BC CAP obteve uma remoção de Atrazina de somente 28% (valor remanescente de $10,8 \mu\text{g.L}^{-1}$), enquanto os S-CAPs BC-30 min, BC-1 hr, BC-2 hrs e BC-6 hrs obtiveram valores próximos ou maiores do que 90% de remoção, com valores remanescentes na fase líquida de $0,38$ a $1,78 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Figura 4.5b).

Figura 4.5: Cinética de adsorção da Atrazina no carvão BC em (a) AB1 (ATZ) e (b) AB2 (ATZ + RSMON).



Através destes resultados é possível observar a menor interferência da presença da MON na remoção da Atrazina pelos BC S-CAPs quando comparado com o CAP. É possível concluir também que mesmos em tempos de contato mais curtos, tais como os observados quando utilizado membranas revestidas com carvão ativado em sistemas híbridos, o S-CAP se mostra eficiente na remoção da Atrazina, mostrando resultados superiores aos obtidos, nas mesmas condições, com o CAP.

4.3 ADSORÇÃO/FILTRAÇÃO (S-CAPs)

4.3.1 Remoção dos micropoluentes

Segundo Heijman et al. (2009), uma das vantagens da utilização de sistemas híbridos adsorvente/membrana no tratamento de água, é que a fina camada formada pelo S-CAP no topo da membrana age como uma coluna de adsorção, evitando assim as desvantagens da adsorção em batelada. Nos processos em batelada a concentração no efluente é sempre a concentração do equilíbrio dentro do tanque e maiores eficiências de remoção somente são alcançadas com o aumento da massa do material adsorvente. Neste contexto, e visto os resultados apresentados no tópico anterior (cinética de adsorção), a configuração do sistema de tratamento híbrido já apresenta vantagens operacionais quando comparado a modalidades tradicionais de utilização do CA.

Para cada condição estudada e para cada tipo de CA testado, os S-CAPs se mostraram mais eficientes na remoção de Atrazina do que o seu respectivo CAP. Na Figura 4.6 são apresentados os resultados de remoção de Atrazina utilizando membranas revestidas com 1 mg do BC CAP e S-CAPs. Experimentos realizados sem o revestimento da membrana, mostraram uma remoção média de Atrazina de no máximo 20% para AB1, 10% para a AB2 e 3% para a AB3.

Em experimentos utilizando a AB1, o BC CAP obteve uma remoção inicial de Atrazina expressiva, cerca de 92%, entretanto a retenção caiu para 50% na metade do experimento (200 mL da AB filtrada) e para somente 15% no final do experimento (400 mL da AB filtrada), alcançando uma remoção média de 45% (Figura 4.6a). Já os S-CAPs removeram em média mais de 90% da Atrazina, chegando a 99% para o BC-15 min, BC-30 min, BC-1 hr e BC-6 hrs. Estes resultados estão de acordo com os obtidos em estudos diversos, onde foi observada uma maior eficiência do S-CAP, quando comparado com o CAP, para diversos compostos (ANDO et al., 2010; ELLERIE et al., 2013; MATSUI et al., 2013).

Quando adicionado RSMON (AB2), pode-se observar o aumento na eficiência na remoção de Atrazina ao longo do tempo de moagem, exceto para o S-CAP BC-6 hrs (Figura 4.6b). A presença da matéria orgânica

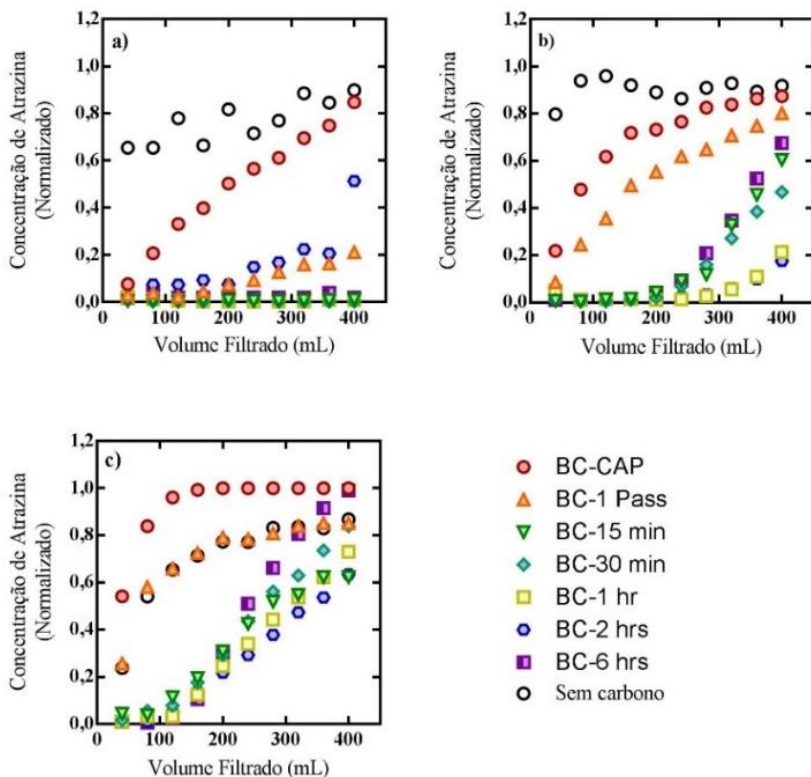
não afetou expressivamente a remoção de Atrazina pelos S-CAPs, exceto para o BC-1 Pass. Li et al. (2003), avaliaram a interferência da MON de diferentes pesos moleculares na adsorção de Atrazina utilizando CAP, e concluíram que a distribuição do tamanho dos poros do carvão tem um papel determinante na competição causada pela MON. Ainda segundo estes autores, embora para a Atrazina, a capacidade de adsorção seja determinada principalmente pelo volume de microporos e pela área superficial do material adsorvente, uma maior área de mesoporos pode diminuir o efeito de bloqueio dos poros pela MON na remoção da Atrazina.

O BC CAP e os S-CAPs com menores tempos de moagem (BC-1 Pass, BC-15 min e BC-30 min) obtiveram uma alta remoção inicial de Atrazina que foi diminuindo ao longo do período de filtração. Já o BC-1 hr e BC-2 hrs mostraram uma remoção consistente durante todo o período de filtração, com eficiência de remoção média acima de 95% cada um. Heijman et al. (2009), trabalhando com membranas revestidas com S-CAP, também observaram uma maior remoção de Atrazina por membranas revestidas com S-CAP em águas contendo MON, quando comparado com o CAP.

Com a utilização da AB3, pode-se também observar o aumento na eficiência na remoção de Atrazina ao longo do tempo de moagem, para todos os S-CAPs, menos para o BC-6 hrs, entretanto o ponto de ruptura (*breakthrough*) de Atrazina ocorreu mais cedo (Figura 4.6c). O BC CAP obteve uma remoção média de somente 7% da Atrazina, e não mostrou nenhuma remoção após a passagem de 200 mL da AB (metade do experimento). Para os S-CAPs a eficiência de remoção variou de uma média de 24% para o BC-1 Pass até 81% para o BC-2 hrs. A diminuição na remoção de Atrazina na presença de cálcio pode estar relacionada com o “empacotamento” da molécula de MON. Diversos autores, em estudos distintos, declararam que as macromoléculas de MON podem mudar de forma, incluindo enrolar e desenrolar, em decorrência do pH, força iônica e interações com cátions e minerais (BRAGHETTA et al., 1997; LEENHEER, 2007). O empacotamento pode ocorrer quando a complexação do cálcio causa a redução da repulsão eletrostática entre os ramos da macromolécula de MON (HONG; ELIMELECH, 1997). A MON enrolada apresenta menor tamanho e pode alcançar os poros mais

internos do carvão, e assim competir com a Atrazina pelos sítios de adsorção ou ainda bloquear os poros, impedindo o acesso das moléculas de Atrazina.

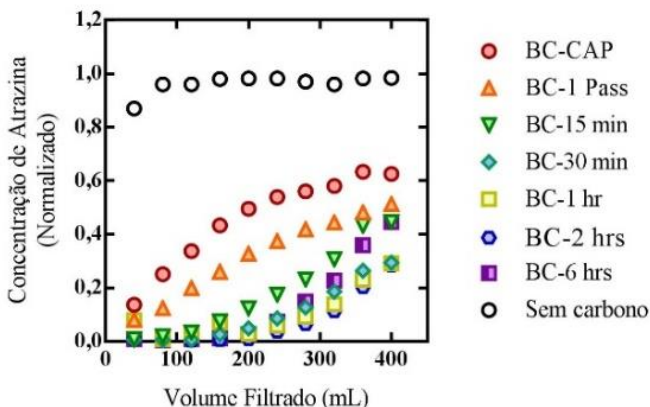
Figura 4.6: Concentração normalizada de Atrazina (concentração da amostra dividida pela concentração inicial) após a filtração com membranas revestidas com 1 mg de BC CAP e S-CAP e (a) AB1 (ATZ), (b) AB2 (ATZ + RSMON) e (c) AB3 (ATZ + RSMON + cálcio).



Resultados similares foram observados utilizando água natural proveniente do Rio Edisto (Figura 4.7). A remoção média de Atrazina, quando utilizada a membrana sem revestimento, foi de aproximadamente 4%. Os valores médios de remoção de Atrazina obtidos em experimentos realizados com a AB4 foram superiores aos valores obtidos com o AB3,

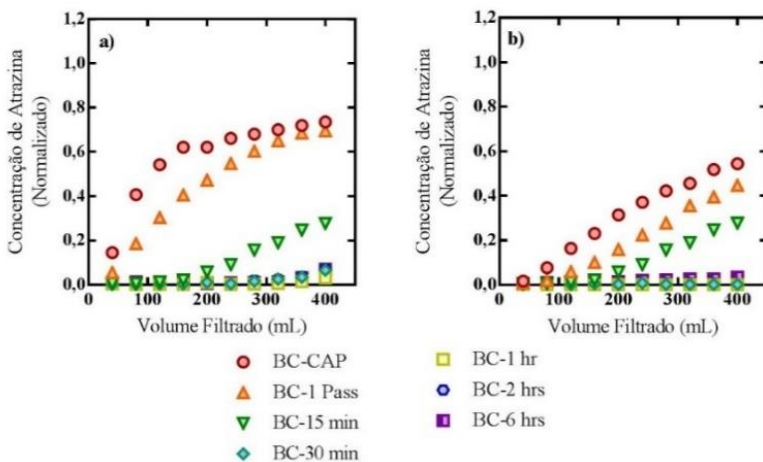
para todos os carvões BC. O BC CAP removeu em média 54% e os BC S-CAPs obtiveram remoções médias de Atrazina entre 68 e 93%.

Figura 4.7: Concentração normalizada de Atrazina (concentração da amostra dividida pela concentração inicial) presente na AB4 (ATZ + REMON) após a filtração com membramas revestidas com 1 mg de BC CAP e S-CAPs.



Foram realizados também experimentos com a AB3, utilizando 2 e 4 mg de carvão BC (5 e 10 mg.L⁻¹) para o revestimento das membramas (Figura 4.8). O objetivo era determinar o ganho de eficiência na remoção de Atrazina com o aumento da massa do CAP e S-CAPs. O BC CAP obteve uma remoção de Atrazina 10 vezes superior com 4 mg quando comparado com 1 mg, passando de 7% para 69%. O S-CAP BC-1 Pass obteve o dobro de remoção quando utilizado 2 mg e uma remoção adicional de 50% com 4 mg, quando comparado com 1 mg de CA. Os demais S-CAPs removeram mais de 90% de Atrazina com 2 mg, o que representa uma melhora expressiva considerando que o BC-15 min, BC-30 min e BC-6 hrs obtiveram remoção média de Atrazina menores que 70% com 1 mg de carvão, entretanto não foi observado um aumento de remoção significativo de Atrazina entre 2 e 4 mg.

Figura 4.8: Concentração normalizada de Atrazina (concentração da amostra dividida pela concentração inicial) após a filtração da AB3 (ATZ + RSMON + cálcio) com membranas revestidas com 2 mg (a) e 4 mg (b) de BC CAP e S-CAP.



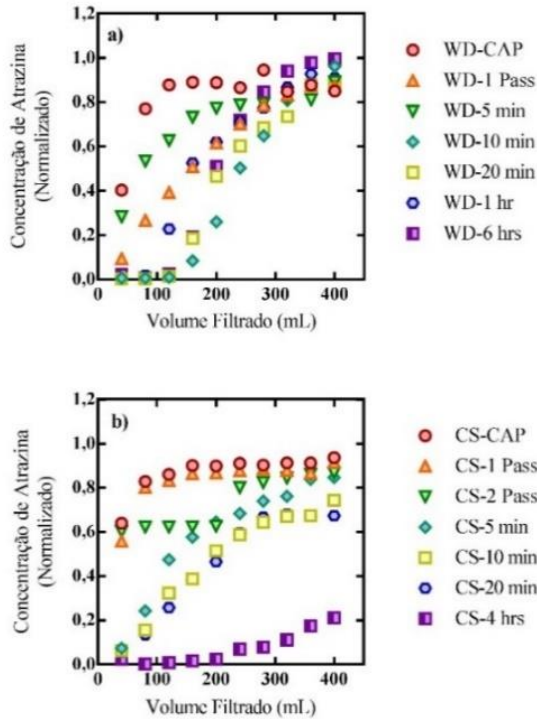
Para todos os BC S-CAPs testados a remoção de Atrazina foi menor na presença de MON. A presença de RSMON reduziu a remoção de Atrazina pelo BC CAP em cerca de 48% e para os BC S-CAPs em cerca de 35% (1 Pass), 17% (15 min), 13% (30 min), 4% (1 hr) e 3% (2 hrs). Estes resultados comprovam uma menor concorrência da MON para os S-CAPs, quando comparado com o CAP. Esta menor concorrência pode estar relacionada, conforme mencionado anteriormente, com a distribuição do volume dos poros e a área superficial apresentada pela S-CAP e também pelo fato de a MON absorver principalmente na parte mais externa da partícula do adsorvente e não penetrar nas partículas, não alcançando os poros que se encontram mais no interior (ANDO et al., 2010, 2011; MATSUI et al., 2011).

Ainda sobre a influência da MON, sistemas híbridos adsorção/filtração com fluxo contínuo podem ser afetados pela presença da MON de forma distinta dos sistemas em batelada, devido principalmente ao acúmulo progressivo da MON na superfície do CA.

Lebeau et al. (1999) e Li et al. (2003) observaram a diminuição da capacidade de adsorção da Atrazina em um sistema híbrido CAP/MF, devido ao gradual acúmulo da fração da MON altamente competitiva. Estes efeitos devem ser menos pronunciados com a utilização do S-CAP, visto os resultados obtidos com este material.

Experimentos de filtração utilizando o WD e o CS obtiveram resultados variados (Figura 4.9). O WD S-CAP não apresentou correlação entre tempo de moagem e remoção de Atrazina. A remoção média mais alta foi obtida com o WD-10 min (58%) e o mais baixo foi obtida com o WD-5 min, 29%, (Figura 4.9a). Já para os S-CAPs CS pode-se observar um aumento de remoção de Atrazina com o tempo de moagem, de uma remoção média de 13% com o CAP a 93% com o CS-4 hrs (Figura 4.9b).

Figura 4.9: Concentração normalizada de Atrazina (concentração da amostra dividida pela concentração inicial) após a filtração da AB3 (ATZ+RSMON + cálcio) utilizando membranas revestidas com 1 mg de CAP e S-CAPs (a) WD e (b) CS.

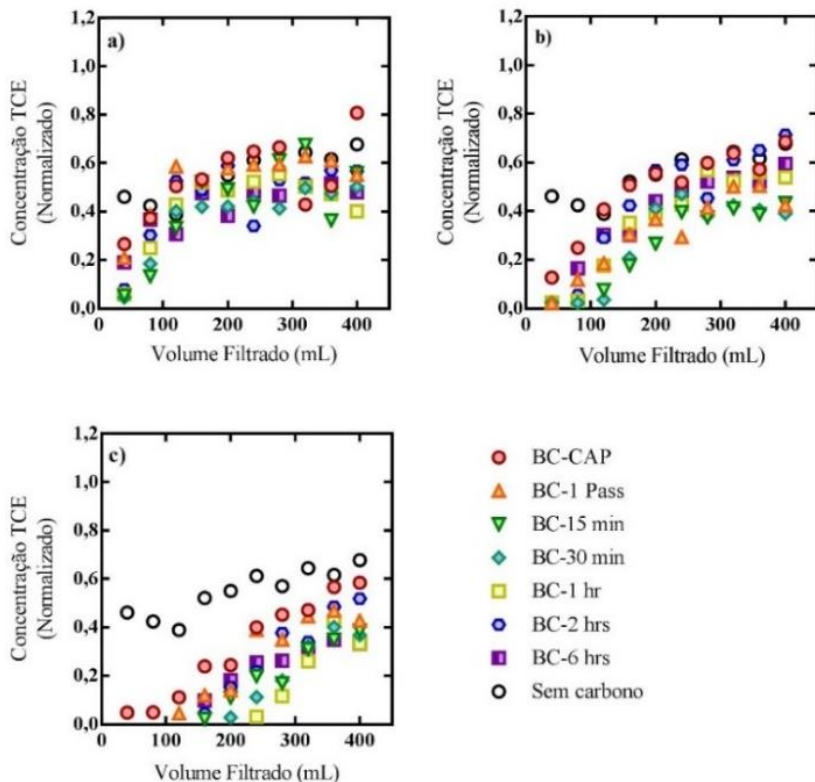


Resultados obtidos por Dastgheib e Karanfil (2004), em experimentos realizados com vinte diferentes tipos de CAs, modificados ou não, visando a remoção de TCE, mostraram que o tamanho molecular e a geometria do composto, a hidrofobicidade da superfície do carvão, o volume e a distribuição do tamanho dos poros (principalmente a presença de microporos) são os parâmetros que controlam a adsorção do TCE em soluções aquosas. Ainda segundo estes autores, e também de acordo com Ersan et al. (2016) e Chintawar e Green (1997), a adsorção do TCE é inversamente proporcional a hidrofobicidade do carvão, e proporcional a presença de microporos com volumes menores que 10 \AA , especialmente na faixa entre 5 e 8 \AA , isso porque o TCE parece acessar as regiões mais internas dos microporos devido a sua geometria mais plana.

A eficiência de remoção para o composto TCE foram mais baixas que as obtidas nos experimentos com a Atrazina e não foi observado correlação entre tempo de moagem e eficiência de remoção (Figura 4.10). Quando utilizado 1 mg, a porcentagem de remoção média mais baixa, 47%, foi observada para o BC CAP e para o BC S-CAP com o tempo de moagem mais curto (1 Pass). Entretanto, a remoção média mais alta foi observada para o segundo tempo de moagem mais curto, BC-30 min, aproximadamente 62%.

O aumento da massa de carbono para 2 mg e 4 mg não resultou em correlação entre eficiência e tempo de moagem e em um aumento de eficiência expressiva na remoção do TCE. Para a massa de 2 mg o BC-30 min também apresentou a maior eficiência média de remoção, 72%, entretanto as remoções mais baixas foram observadas para o BC CAP e BC-2 hrs, cerca de 52%. Quando utilizado 4 mg foi observado uma baixa variação entre os valores de remoção obtidos, o BC CAP apresentou a remoção média mais baixa, 68%, e o BC-15 min a mais alta, 78%.

Figura 4.10: Concentração normalizada de TCE (concentração da amostra dividida pela concentração inicial) após a filtração da AB5 (TCE) com membramas revestidas com 1 mg (a), 2 mg (b) e 4 mg (c) de BC CAP e S-CAP.



4.3.1.1 Tempo de Contato de Leito Vazio (TCLV) e Taxa de Utilização do Carvão

Os valores de volume do leito (V_b), utilizados para o cálculo do TCLV, foram obtidos de duas maneiras distintas. Na primeira, foi considerado que o carvão forma uma camada única (monocamada) na superfície da membrana, sendo neste caso calculado o TCLV I. Entretanto, como a formação de monocamada não corresponde ao observado na prática, imagens obtidas por MEV foram analisadas e a espessura das camadas de S-CAPs foram estimadas, sendo estas utilizadas para o cálculo do TCLV

II. Os valores de TLCV I e TLCV II, para fins de comparação, e também da TUC, estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Tempo de contato de leito vazio (TCLV) e taxa de utilização do carvão (TUC) dos carbonos BC, WD e CS.

Tipo	TCLV I (min)	TCLV II (min)	TUC (L.g⁻¹)
BC			
CAP	$4,1 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	0
1 pass	$2,29 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0
15 min	$1,48 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-4}$	80
30 min	$1,44 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	120
1 hr	$1,31 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-4}$	160
2 hrs	$1,29 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-4}$	160
6 hrs	$1,91 \times 10^{-5}$	$3,310^{-4}$	120
WD			
CAP	$4,6 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	0
1 pass	$5,68 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-4}$	0
5 min	$4,70 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0
10 min	$2,70 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-4}$	160
20 min	$2,67 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	120
1 hr	$2,33 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-4}$	80
6 hrs	$4,26 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-4}$	120
CS			
CAP	$3,6 \times 10^{-4}$	$5,59 \times 10^{-2}$	0
1 pass	$2,52 \times 10^{-5}$	$4,73 \times 10^{-2}$	0
2 pass	$1,93 \times 10^{-5}$	$4,58 \times 10^{-2}$	0
5 min	$2,60 \times 10^{-5}$	$5,94 \times 10^{-2}$	40
10 min	$2,38 \times 10^{-5}$	$4,47 \times 10^{-2}$	40
20 min	$2,12 \times 10^{-5}$	$4,24 \times 10^{-2}$	40
4 hrs	$2,78 \times 10^{-5}$	$9,62 \times 10^{-2}$	280

Os resultados de TCLV I apresentaram valores mais baixos para os S-CAPs, quando comparado com o CAP, para os diferentes tipos de CAs. Já os valores de TCLV II não apresentaram variações tão expressivas, principalmente quando comparado o CAP com os S-CAPs.

Em ambos os cálculos, TCLV I e TCLV II, os valores obtidos para os S-CAPs são muito mais baixos que os valores encontrados na literatura para o CAG, entre 5 e 10 minutos (WU; XIE, 2014). Estes resultados permitem concluir que mesmo para tempos de contato extremamente baixos (ainda mais baixos que os testados nos estudos de cinética de adsorção) os S-CAPs se apresentaram eficientes remoção de Atrazina.

No geral, as TUCs foram maiores para os S-CAPs, quando comparado com os CAPs. Todos os CAPs e S-CAPs 1 Pass e os S-CAPs WD e CS 15 min apresentaram valores de TUC igual a zero, isso porque a primeira amostra analisada em cada experimento era formada pela mistura dos primeiros 40 mL de permeado, sendo assim a eficiência de 90% pode ter sido alcançada somente nos primeiros segundos de filtração, decaindo rapidamente ao longo do processo.

Existe uma relação entre os valores de TCLV e TUC, visto que quanto maior o TCLV menor é a quantidade de material adsorvente necessária por unidade de volume tratado. Os resultados obtidos neste estudo mostram que mesmo com os baixos valores de TCLV a taxa de utilização de alguns S-CAPs é alta, comprovando a viabilidade da utilização de S-CAPs como revestimento de membranas de filtração para remoção de Atrazina em sistemas híbridos.

4.3.2 Remoção MON

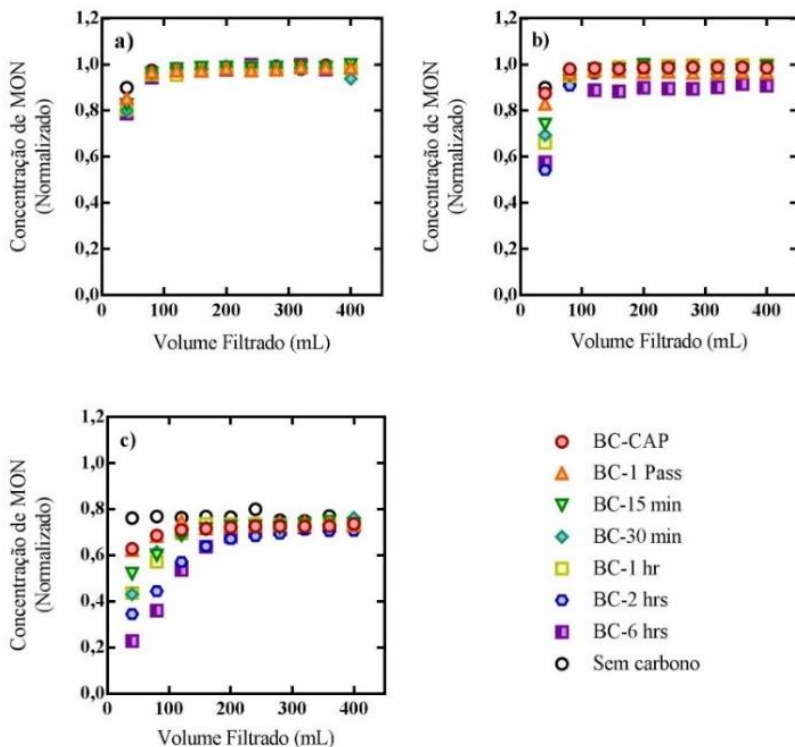
Estudos comprovam a maior eficiência de CAs com menores tamanhos de partícula na remoção da MON, devido principalmente à sua maior área superficial externa específica por unidade de massa (WEBER et al., 1983; NAJM et al., 1990; ANDO et al., 2010, 2011). Visto que todos os S-CAPs utilizados neste estudo apresentaram área superficial específica externa maiores do que seus respectivos CAPs, era esperada uma maior eficiência de adsorção da MON pelos S-CAPs, o que não foi observado. Todos os S-CAPs testados mostraram baixas capacidades de remoção de MON nas amostras provenientes do Rio Suwannee ou do Rio Edisto (Figura 4.11).

Nas filtrações utilizando a AB2, sem o revestimento da membrana com o carvão, a remoção de MON foi de 2,6%, valor próximo ao obtido com 1 mg do BC CAP, 3,2%. Os BC S-CAPs não apresentaram correlação entre eficiência de remoção e o tempo de moagem; e a média

de remoção de MON foi de 3% a 4%. Com a adição de cálcio (AB3) foi observada uma melhora na eficiência, entretanto os valores permaneceram baixos para todos os BC S-CAPs, e apenas para o BC-6 hrs uma eficiência maior que 10% foi observada. Para a AB4, a remoção de MON obtida pelos BC S-CAPs foram superiores, chegando a 50% com o BC-6 hrs, entretanto, somente a membrana (sem revestimento) já apresentou uma remoção média de 38%.

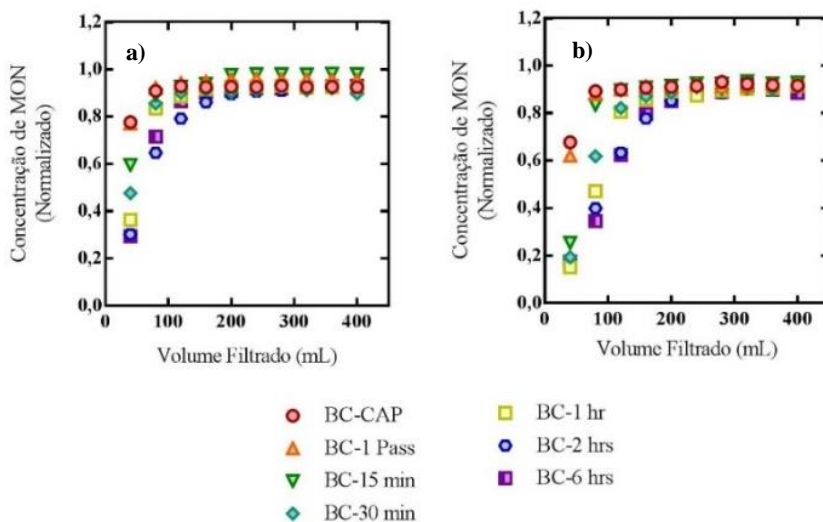
Sobre as possíveis causas da baixa eficiência de remoção, Partlan et al. (2015) coloca que apesar do tamanho das partículas do CA ser o maior responsável pela cinética de adsorção mais rápida para compostos de menor tamanho, que encontram distâncias mais curtas até os poros mais internos da partícula, para moléculas de maior tamanho, que adsorvem na região mais externa do carvão, a taxa de remoção permanece a mesma que a do CAP. Isto levanta a hipótese de que o tempo contato entre a AB e o S-CAP, obtida na filtração, não foi suficiente para remoção de MON nas concentrações utilizadas neste estudo.

Figura 4.11: Concentração normalizada de MON (concentração da amostra dividida pela concentração inicial) após a filtração com membramas revestidas com 1 mg de BC CAP e S-CAPs e (a) AB2 (ATZ + RSMON), (b) AB3 (ATZ + RSMON + cálcio) e (c) AB4 (ATZ + REMON).



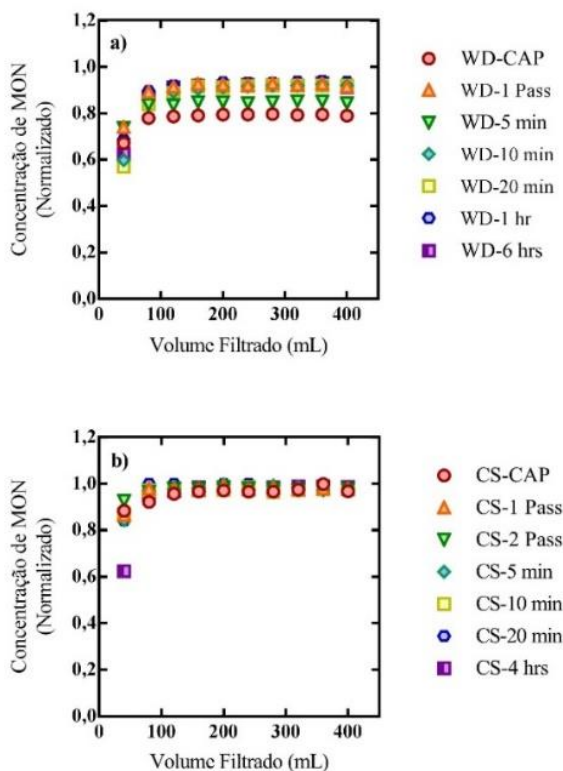
Com a AB3, o aumento da massa do carvão BC para 2 mg e 4 mg resultou em uma remoção inicial maior, porém o ponto de ruptura da MON ocorreu após a filtração de 100 mL da AB, a mesma obtida quando utilizado 1 mg de carvão. As eficiências de remoção médias para o BC S-CAP foram de 7% (BC-15 min) a 19% (BC-2 hrs) com 2 mg e de 12% (BC-1 Pass) a 27% (BC-6 hrs) com 4 mg (Figura 4.12).

Figura 4.12: Concentração normalizada de MON (concentração da amostra dividida pela concentração inicial) após a filtração da AB3 (ATZ + RSMON + cálcio) com membranas revestidas com (a) 2 mg e (b) 4 mg de BC CAP e S-CAPs.



A mesma baixa eficiência de remoção de RSMON obtida pelo BC foi observada para o WD e o CS (Figura 4.13). O WD CAP apresentou remoção média mais alta que os WD S-CAPs, 22%, e entre os S-CAPs o mais eficiente foi o WD-5 min com 16%. O carvão CS não apresentou uma variação expressiva entre os valores de remoção média de RSMON para os diferentes tempos de moagem. A remoção variou entre 2,5 % e 5,5 %, sendo o valor mais alto obtido pelo CS-4 hrs, seguido pelo CS CAP (4,3%).

Figura 4.13: Concentração normalizada de MON (concentração da amostra dividida pela concentração inicial) após a filtração da AB3 (ATZ + RSMON + cálcio) com membranas revestidas com 1 mg de (a) WD e (b) CS CAPs e S-CAPs.



4.3.3 Fluxo do permeado

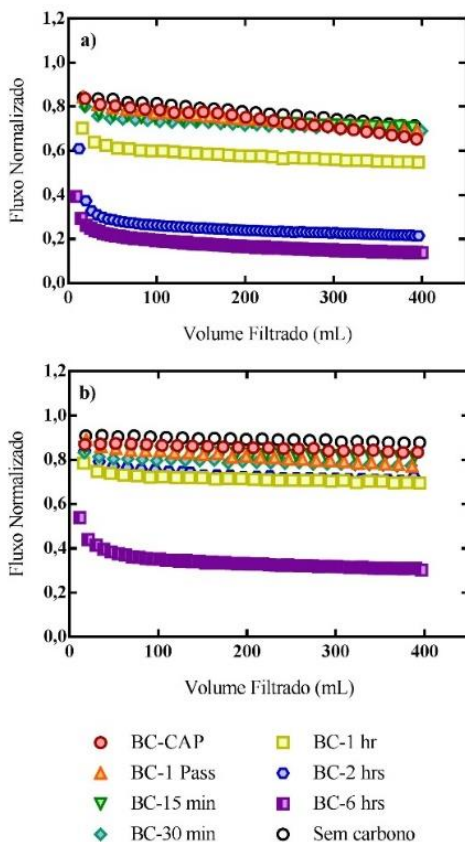
Neste estudo foram testadas membranas de microfiltração como material suporte para os S-CAPs. A escolha de membranas de MF está relacionada ao menor gasto energético necessário para promover a separação e ao maior fluxo de permeado obtido. Além disso, segundo Matsui et al. (2005), estas membranas são eficientes na retenção de partículas de S-CAP, tornando a MF uma opção viável para ser utilizada em sistemas híbridos adsorção/membrana.

Nas filtrações com AB1, as membranas revestidas com BC S-CAPs apresentaram baixa redução do fluxo do permeado, de 1% a 14%, exceto para o BC-6 hrs, que obteve uma redução de fluxo de 55%. Quando utilizada a AB2 a redução do fluxo foi mais severa (Figura 4.14a). A membrana sem revestimento obteve uma redução média no fluxo de 23%, praticamente o mesmo decréscimo observado para o BC CAP (27%) e os S-CAPs com menores tempos de moagem, BC-1 Pass (27%), BC-15 min (27%) e o BC-30 min (29%). Deste modo pode-se concluir que, para estes S-CAPs, a presença da MON é a força motriz para a redução do fluxo e não as partículas do CA. Os S-CAPs BC- 2 hrs e BC-6 hrs apresentaram uma redução de fluxo mais acentuada, 76% e 84%, respectivamente, valores estes expressivamente mais altos que os obtidos sem a RSMON.

Com a adição de cálcio (AB3) foi observado uma melhora no fluxo do permeado para todos os BC S-CAPs, mas principalmente para o BC-2 hrs, cuja diminuição do fluxo passou de 76% (AB2) para 25% (AB3) (Figura 4.14b). Esta melhora no fluxo do permeado na presença de cálcio não era esperada, visto que vários estudos apontam que a presença de íons divalentes pode acentuar a formação de *fouling* da membrana pela MON (HONG; ELIMELECH, 1997; ZHU; ELIMELECH, 1997; SEIDEL; ELIMELECH, 2002; LI; ELIMELECH, 2004). Segundo Li e Elimelech (2004) e Listiarini et al. (2009), o cálcio tem um forte potencial para formar complexos com a MON e é capaz de formar pontes entre a superfície da membrana e a MON. Entretanto, uma possível hipótese para a melhora do fluxo na presença de cálcio pode estar relacionada à camada de CA agindo como uma barreira protetora, absorvendo uma parte da MON, não permitindo assim que esta alcance a membrana e acentue o *fouling*. Esta barreira pode agir de forma mais eficiente na presença de cálcio, visto que este pode causar o “empacotamento” das macromoléculas de MON, que diminui de tamanho, permitindo seu acesso aos poros mais internos do carvão. Além disso, a presença do cálcio pode melhorar a taxa de adsorção da MON, por agir como uma ponte entre a MON e o CA, de maneira similar com que forma pontes entre a superfície da membrana e a MON, o que permite a adsorção de agregados de MON na superfície do CA. Estes mecanismos podem

explicar também a diminuição na remoção de Atrazina e o leve aumento na remoção da MON na presença do cálcio.

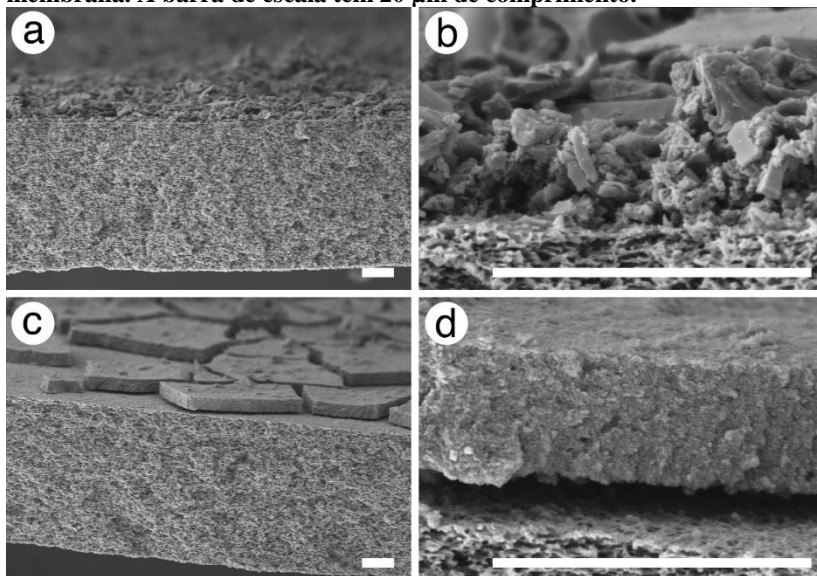
Figura 4.14: Fluxo normalizado obtido para a membrana revestida com 1 mg de BC CAP e S-CAPs para a (a) AB2 (ATZ + RSMON) e (b) AB3 (ATZ + RSMON + cálcio).



Micrografias das membranas revestidas com 1 mg dos S-CAPs BC-1 Pass e BC-6 hrs, utilizadas para filtração de AB2, foram obtidas por MEV (Figura 4.15). Nestas imagens é possível observar a deposição das

partículas do carvão sobre a superfície da membrana, e fica visível a diferença entre a camada formada pelos dois diferentes S-CAPs. As partículas de maior tamanho do BC- 1 Pass formam agregados, tornando a camada mais permeável (Figura 4.15a e b). As partículas de menor tamanho do BC-6 hrs sofrem compressão e formam uma camada compacta, o que pode ter auxiliado na redução mais acentuada do fluxo observada nos experimentos com este S-CAP (Figura 4.15c e d).

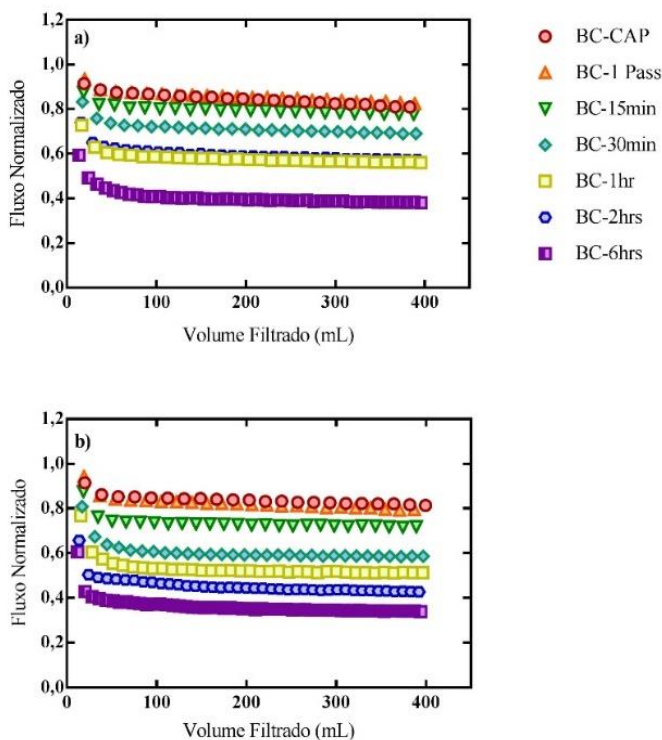
Figura 4.15: Microimagens obtidas com o MEV do S-CAP BC-1 Pass com magnificação de 500x (a) e magnificação de 5.000 x (b) e do BC-6 hrs com magnificação de 500x (c) e 5.000x (d), depositado sobre a superfície da membrana. A barra de escala tem 20 μm de comprimento.



Com a utilização de 2 mg e 4 mg do carvão BC, o declínio de fluxo foi baixo para quase todos os S-CAPs (Figura 4.16). Este fenômeno foi mais evidente para os S-CAPs com menores tempos de moagem. Membranas revestidas com 4 mg do BC CAP, BC-1 Pass e BC- 15 min obtiveram praticamente a mesma redução no fluxo do permeado observado quando utilizado 1 mg. A exceção foi para o BC-2 hrs, onde

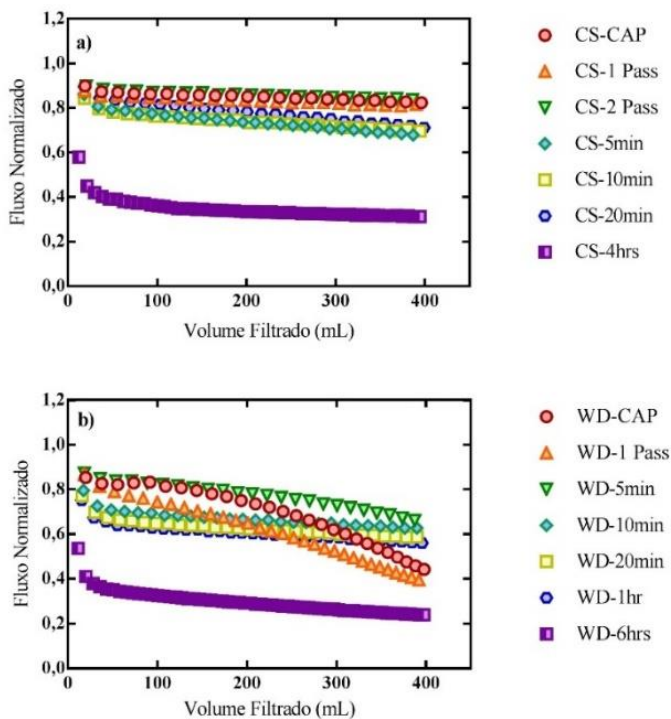
foi observada uma redução do fluxo de permeado 30% maior, passando de 25% (1 mg) para 56% (4 mg). Membranas revestidas com o BC- 6 hrs, onde a formação de *fouling* mais severo foi observado, apresentaram uma melhora no fluxo do permeado, ainda que pequena, com o aumento da massa de S-CAP, com reduções de 60% (2 mg) e 65% (4 mg). Estes resultados podem ser considerados como mais uma evidencia de que a presença da MON, e não as partículas do S-CAP, seria o maior causador do *fouling* das membranas revestidas com CA.

Figura 4.16: Fluxo normalizado obtido para a membrana revestida com (a) 2 mg e (b) 4 mg de BC CAP e S-CAP para a AB3 (ATZ + RSMON + cálcio)



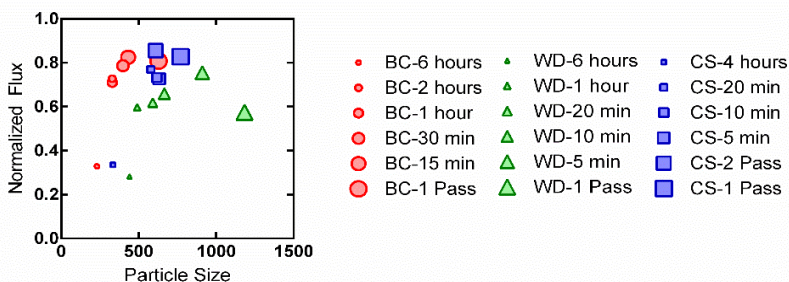
Para o CS e o WD foi também observado fluxos médios do permeado mais baixos para os S-CAPs com maiores tempos de moagem (Figura 4.17). A redução do fluxo de permeado para o carvão CS foi de cerca de 15% para o CS CAP, CS-1 Pass e CS-2 Pass até 67% para o CS-4 hrs (Figura 4.17a). O carvão WD apresentou um *outlier*, com o WD-1 Pass apresentando uma das maiores reduções no fluxo do permeado, cerca de 42%, ficando atrás somente do WD-6 hrs com 72% (Figura 4.17b). Para o WD CAP, WD-1 Pass e WD 5 min a estabilização do fluxo do permeado não foi atingida durante o período de filtração (400 mL de amostra).

Figura 4.17: Fluxo normalizado obtido para a membrana revestida com 1 mg de (a) CS e (b) WD de CAPs e S-CAPs para a AB3 (ATZ + RSMON + cálcio).



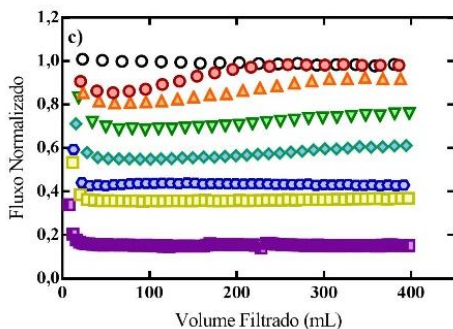
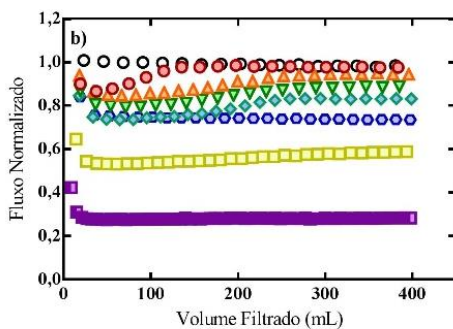
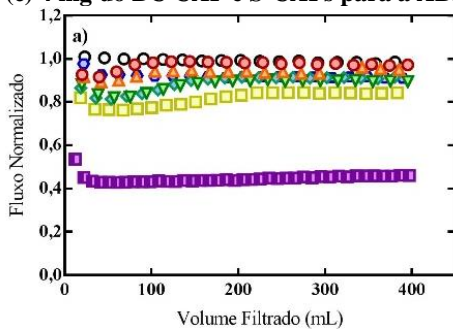
Com a análise dos resultados de fluxo do permeado, é possível observar que a tendência de maiores fluxos para partículas maiores não é linear (Figura 4.18). Parece haver um determinado tamanho de partículas limite onde, a partir deste, o declínio do fluxo observado é subitamente mais intenso, principalmente para partículas de menor tamanho, e este limite é dependente do tipo do carvão ativado (material precursor e características). Estes resultados sugerem que desde de que o tamanho das partículas permaneça acima de um determinado valor, este pode ganhar os benefícios de adsorção das partículas de menor tamanho sem sofrer uma perda de fluxo relevante.

Figura 4.18: Comparação entre o tamanho da partícula e o declínio do fluxo do permeado para membranas revestidas com 1 mg dos carvões BC, CS e WD e AB3 (ATZ + RSMON + cálcio).



O comportamento do fluxo do permeado nas filtrações com revestimento de 1 mg, 2 mg e 4mg do BC CAP e S-CAPs, para a AB5, não apresentou um padrão claro em relação ao tamanho das partículas dos S-CAPs (Figura 4.19). Para massa de 1 mg, a menor queda do fluxo de permeado foi observado com o BC-1 Pass (6,1%) seguido do BC-2 hrs (8,3%) e a maior foi observada pelo BC-6 hrs (55%). Para 2 mg a menor redução foi observada para o BC-1 Pass (10%) e a maior para o BC-6 hrs (72%), porém o BC-2 hrs se apresentou como um *outlier*, apresentando uma redução menor que o BC-1 hr, 26%. O mesmo comportamento pode ser observado quando utilizado 4 mg do BC-2 hrs, queda do fluxo do permeado menor que o obtido com o BC-1 hr, 57%.

Figura 4.19: Fluxo normalizado obtido para a membrana revestidas com (a) 1 mg, (b) 2 mg e (c) 4 mg do BC CAP e S-CAPs para a AB5 (TCE).



- BC-CAP
- ▲ BC-1 Pass
- ▼ BC-15min
- ◆ BC-30min
- BC-1hr
- BC-2hrs
- BC-6hrs
- Sem carbono

4.3.3.1 Resistência da Membrana (R_m) e Resistência do CA (R_c)

Conforme observado nos experimentos de adsorção/filtração a adição do S-CAP é responsável por uma parte do *fouling* causado na membrana, e sendo assim, a resistência da membrana (R_m) e a resistência causada pelo revestimento de CA foram calculados e comparados (Tabela 4.6).

Tabela 4.6: Resistência da membrana (R_m) e Resistência do CA (R_c) para o CAP e S-CAPs BC.

Tipo	R_m (m^{-1})	R_c (m^{-1})
BC		
CAP	$1,21 \times 10^{10}$	$6,18 \times 10^7$
1 Pass	$1,21 \times 10^{10}$	$6,12 \times 10^7$
15 min	$1,17 \times 10^{10}$	$2,34 \times 10^8$
30 min	$1,15 \times 10^{10}$	$1,17 \times 10^9$
1 hr	$1,15 \times 10^{10}$	$1,64 \times 10^9$
2 hrs	$1,25 \times 10^{10}$	$6,91 \times 10^8$
6 hrs	$1,16 \times 10^{10}$	$1,3 \times 10^{10}$

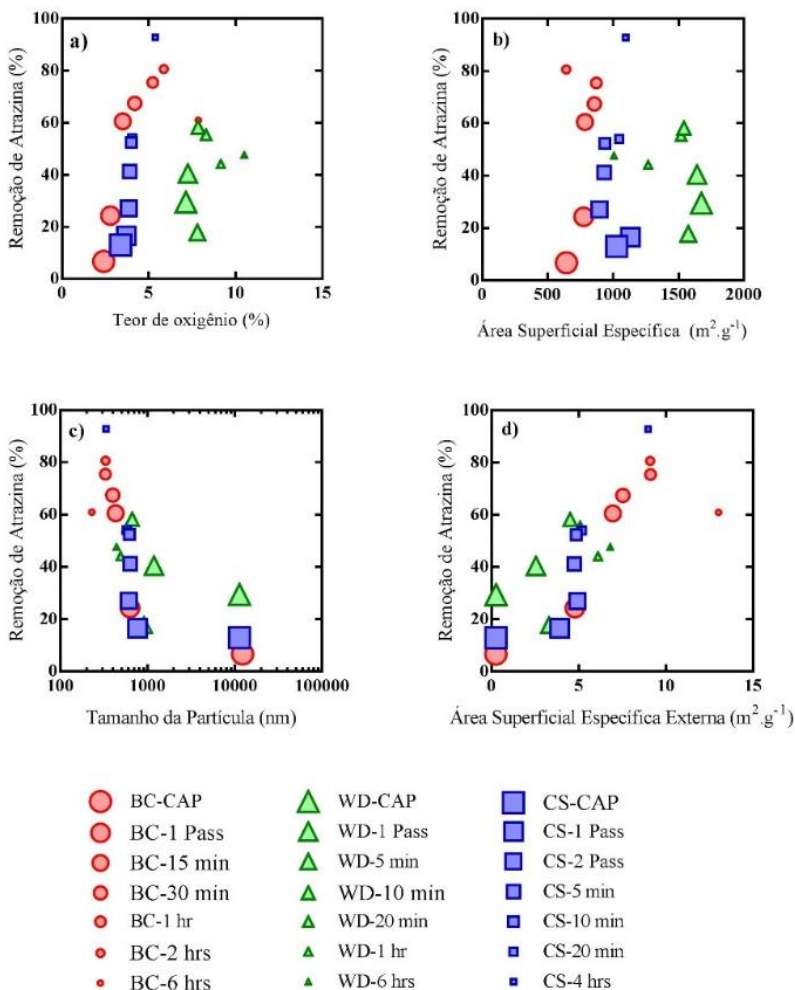
São necessários estudos adicionais visando entender os mecanismos determinantes na resistência causada pela camada de S-CAP. Já a resistência causada pela camada de CAP em membranas, dentro de sistemas híbridos, foi estudada por Khan et al. (2011) e Shao et al. (2016), que concluíram que somente o CAP causa uma resistência desprezível, devido ao seu maior tamanho de partícula (sendo estas cinco ordens de magnitude menor que a resistência causada pela MON). Porém, segundo Shao et al. (2016), a adsorção de NOM na superfície da partícula pode resultar em mudanças nas propriedades desta superfície, e assim alterar a repulsão eletrostática entre as partículas (agregação/estabilização) e estas mudanças podem alterar substancialmente a resistência, sendo este fenômeno mais pronunciado para partículas de maior tamanho.

4.4 IMPACTO DAS CARACTERÍSTICAS DOS S-CAPs NA ADSORÇÃO/FILTRAÇÃO

Visando determinar quais as propriedades que mais influenciam a performance dos S-CAPs, a remoção de Atrazina foi correlacionada com algumas das propriedades físico-químicas obtidas para os diferentes CAPs

avaliados neste estudo, incluindo teor de oxigênio, área superficial específica, tamanho das partículas e área superficial específica externa (Figura 4.20).

Figura 4.20: Comparação entre o teor de oxigênio (a), área superficial (b), tamanho das partículas (c) e área superficial externa (d) com a remoção de Atrazina (%) com filtração em membranas revestidas com 1mg dos S-CAPs BC, CS e WD e AB3 (ATZ + RSMON + cálcio).



A Tabela 4.7 apresenta os coeficientes de correlação linear (R^2) encontrado entre a remoção de Atrazina e cada uma das características avaliadas neste tópico, para cada um dos CA testados.

Tabela 4.7: Coeficiente de correlação obtidos entre a remoção de Atrazina e o tamanho de partícula, teor de oxigênio, área superficial específica (S_{BET}) e área superficial específica externa (S_{EXT}) para os CAPs e S-CAPs BC, WD e CS.

Coeficiente de Correlação (R^2)			
	BC	CS	WD
Tamanho de partícula	0,56	0,25	0,61
Teor de oxigênio	0,46	0,89	0,18
S_{BET}	0,14	0,05	0,14
S_{EXT}	0,66	0,77	0,32

O teor de oxigênio foi o parâmetro que melhor se correlacionou com remoção de Atrazina para o carvão CS. Já os resultados obtidos com os carvões BC e WD apresentaram baixa correlação, sendo estes resultados consistentes com os apresentados pelos autores Yu et al. (2007), que avaliando a adsorção dos compostos MIB e geosmina, em um carvão com uma ampla distribuição de poros, não encontraram correlação estatisticamente significativas entre a capacidade de adsorção e teor de oxigênio ou grupos funcionais presentes na superfície.

Ainda que a área superficial geralmente apresente correlação com o aumento da capacidade de adsorção, diversos estudos concluíram que uma maior área superficial nem sempre se traduz em maiores eficiências de remoção para o carvão ativado (MONDAL et al., 2015; LIU et al., 2013; SARDELLA et al., 2015; HADI et al., 2015). O WD apresentou a maior área superficial entre os S-CAPs, cerca de $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, quando comparado com $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ou menos apresentado pelo BC e CS, assim como a maior variação durante o processo de moagem, perdendo $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ após 6 horas de moagem, entretanto estas mudanças não apresentaram correlação com a remoção de Atrazina.

A adsorção da Atrazina aumentou com a diminuição do tamanho das partículas quando comparado o CAP com os S-CAPs, onde a remoção aumentou de 20% para 99%, entretanto entre os S-CAPs esta correlação não foi tão expressiva. A área superficial específica externa, calculada a partir do tamanho das partículas medidos, se apresentou como o melhor preditor da remoção de Atrazina para o BC e o WD, apesar da baixa correlação estatística apresentada pelo WD, decorrente de um ponto *outlier*.

O teste de regressão linear múltipla foi utilizado visando prever a remoção de Atrazina a partir destes quatro parâmetros. Foi encontrado uma equação de regressão significativa ($F(3,17) = 15,64$, $p < 0,0001$), com $R^2 = 0,73$. A remoção de Atrazina foi predita pela equação $15,89 + 0,04(OXY) + 5,98(SAext) - 1,26(OXY - 5,62)(SAext - 5,34)$ onde OXY é o teor de oxigênio e a SAext é a área superficial externa específica. O teor de oxigênio e a área superficial externa específica se correlacionam entre si, como esperado, visto que a maioria do novo oxigênio está ligado somente a superfície externa do material adsorvente, como visto anteriormente. Com estes dois parâmetros se apresentando como os mais significativos preditores da remoção de Atrazina, o modelo sugere que as interações ocorrentes na superfície externa podem ser o fator crucial da adsorção. No que diz respeito a filtração em membrana revestidas com carvão, onde o tempo de contato é muito curto, este resultado sugere que uma maneira de aumentar a eficiência de adsorção seria aumentar a área superficial em que a solução entra em contato enquanto atravessa a camada adsorvente.

4.5 ANÁLISE DA PERFORMANCE DO MATERIAL ADSORVENTE

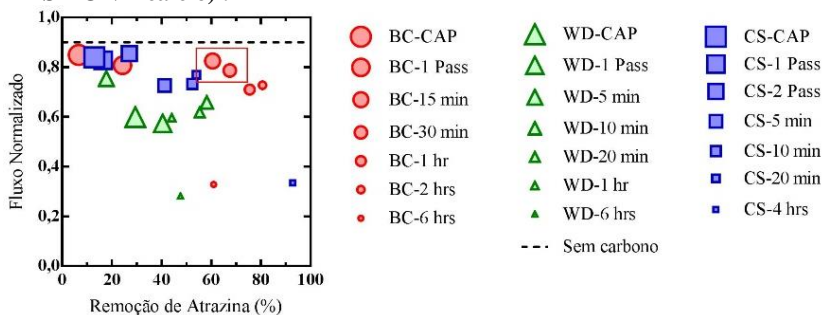
O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a utilização do S-CAP para recobrimento de membranas de MF, visando remover o herbicida Atrazina de águas de abastecimento. Uma parte importante do processo de avaliação, e que influencia tanto a eficiência da remoção do material adsorvente, quanto o processo de filtração, é o tamanho das partículas, e este tamanho está associado ao tempo de moagem utilizado para a produção de cada um dos diferentes tipos de S-CAPs.

Os benefícios da redução do tamanho das partículas visando aumentar a eficiência da remoção de Atrazina são antagonizadas pelo aumento da

energia necessária para produção do S-CAP e o aumento no custo da aplicação desta tecnologia, devido a maiores demandas do processo de filtração. Visando avaliar a eficiência de cada um dos S-CAPs, a remoção de atrazina foi comparada com o fluxo do permeado obtido com as membranas revestidas, e indiretamente com a energia necessária para produção dos S-CAPs, visto que o tempo de moagem está linearmente relacionado com o gasto energético. A situação ideal é aquela onde um determinado S-CAP tem tempo de moagem mínimo; redução do fluxo de permeado mínima, quando utilizado em conjunto a membrana da MF; e remoção de Atrazina máxima.

Considerando os resultados obtidos para a AB3, os S-CAPs BC-15 min e BC-30 min apresentaram uma remoção de Atrazina superior a 60% e um declínio do fluxo do permeado relativamente baixo, aproximadamente 20%. O carvão WD também apresentou um bom balanço entre remoção de Atrazina e fluxo do permeado para os tempos de moagem mais curtos, o WD-10 min se apresentou como o mais favorável entre os carvões WD, com eficiência de remoção de cerca de 60% e queda do fluxo do permeado de 35%. O CS seguiu o mesmo padrão, com o S-CAP CS-20 min como mais favorável devido a redução do fluxo mais baixa, mas não pela remoção de Atrazina, que teve seu melhor resultado quando utilizado o CS-4 hrs (e neste caso declínio do fluxo de 70%). Entretanto para este carvão, tempos de moagem adicionais são necessários, e podem revelar um tempo de moagem ideal entre o CS-20 min e o CS-4 hrs (Figura 4.21).

Figura 4.21: Comparação entre a remoção da Atrazina (%) e o fluxo do permeado (normalizado) obtido com membranas de MF revestidas com 1 mg dos CAPs e S-CAPs BC, WD e CS utilizadas na filtração da AB3 (ATZ + RSMON + cálcio) .



No geral, BC-15 min e BC-30 min tiveram a melhor performance entre os S-CAPs aqui avaliados, eles apresentaram alta remoção de Atrazina combinado com menor custo energético de produção e menor queda no fluxo do permeado.

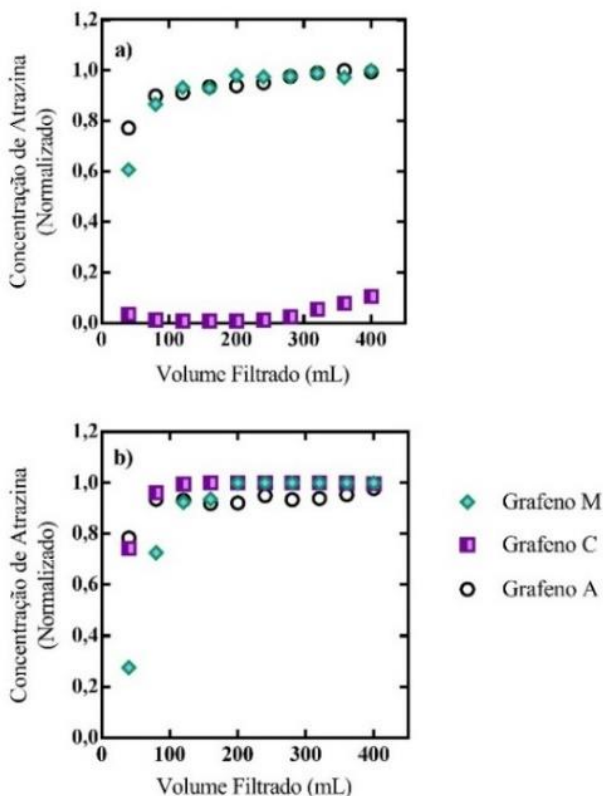
4.6 ADSORÇÃO/FILTRAÇÃO (GRAFENO)

4.6.1 Remoção da Atrazina

A literatura apresenta variados estudos que comprovam a excelente capacidade de adsorção do grafeno para corantes, compostos a base de tetraciclina, compostos aromáticos, pesticidas e cianotoxinas (JI et al., 2009; YANG et al., 2011; WU et al., 2011; AI; ZHANG; CHEN, 2011; LI et al., 2011; RAMESHA et al., 2011; GAO et al., 2012; MALIYEKKAL et al., 2013; PAVAGADHI et al., 2013; WANG et al., 2013).

Entretanto, neste estudo, para a AB1, somente o grafeno C, apresentou uma alta remoção da Atrazina, cerca de 96%, os grafenos A e M apresentaram eficiências menores que 10%. Já nos experimentos com a AB3, o grafeno C obteve uma remoção média de Atrazina de apenas 10%, sendo esta a mais baixa entre os três grafenos testados (Figura 4.22).

Figura 4.22: Concentração normalizada de Atrazina (concentração da amostra dividida pela concentração inicial) após a filtração com membramas revestidas com 1 mg de grafeno e (a) AB1 (ATZ) e (b) AB3 (ATZ + RSMON + cálcio).



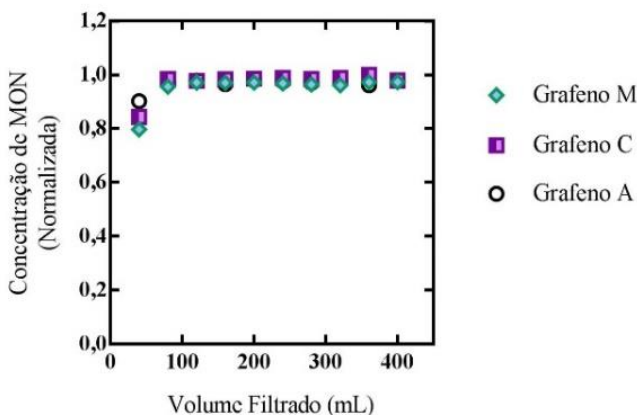
A boa performance do grafeno C foi observada por Cai e Larese-Casanova (2014), para o composto carbamazepina, sem a presença da MON. Entre os grafenos testados por estes autores, somente o grafeno C obteve remoções mais altas deste composto que o CAG e os nanotubos de carbono, sendo a maior área superficial apresentada por este grafeno, a possível responsável pela sua maior eficiência.

A interferência da MON na adsorção de compostos orgânicos pelo grafeno foi pouco estudada, sendo encontrados poucos trabalhos que abordem esse tema (APUL et al., 2013; ZHU et al., 2015, ERSAN et al., 2016). De acordo com Ersan et al. (2016) a capacidade de adsorção de alguns compostos orgânicos, como o TCE e o fenantreno, pelo óxido de grafeno diminui na presença da MON pelos mesmo mecanismos observados no CA, competição pelos sítios de adsorção e bloqueio dos interstícios, entretanto investigações mais detalhadas devem ser feitas para buscar o entendimento destes processos.

4.6.2 Remoção MON

Os grafenos A, M e C apresentaram baixas remoções médias de MON, 3,5%, 2,8 % e 10,4%, respectivamente (Figura 4.23). Novamente foi observada uma maior eficiência de remoção para o grafeno com maior área superficial, grafeno C, entretanto as remoções obtidas neste estudo foram muito menores que as obtidas por Cai, Peak e Larese-Casanava (2015), que alcançaram remoções maiores que 90%, já nos primeiros minutos dos ensaios de cinética de adsorção, utilizando $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ grafeno C para remoção de SRNOM em concentrações que variaram de 6,2 a $13,3 \text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 4.23: Concentração normalizada de MON (concentração da amostra dividida pela concentração inicial) após a filtração da AB3 (ATZ + RSMON + cálcio) com membramas revestidas com 1 mg de grafeno.

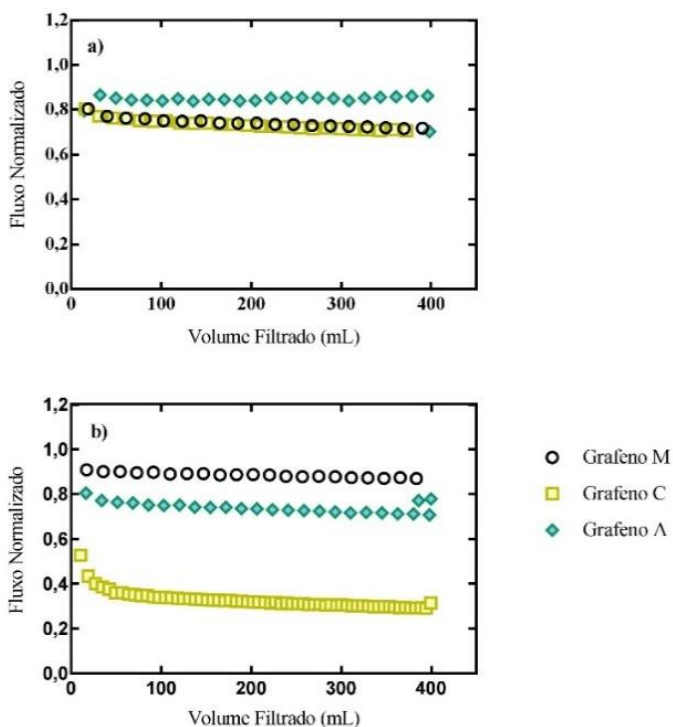


Estudos recentes sobre mecanismos fundamentais da interação entre a MON e o grafeno mostraram que a adsorção é governada pelas similaridades químicas entre a MON e o grafeno, de maneira parecida com as interações entre a MON e o carvão ativado ou nanotubos de carbono (CAI; PEAK; LARESE-CASANOVA, 2015). Segundo Mauter e Elimelech (2008) os mecanismos de interação que governam a adsorção da MON pelo grafeno são variados, podendo-se citar as interações π - π pela sobreposição de anéis aromáticos do adsorvente e adsorvato; as interações eletrostáticas e interações entre grupos ácidos desprotonados da MON e grupos funcionais carregados presentes na superfície do grafeno; as formação de pontes de hidrogênio entre metades polares presentes na MON e grupos funcionais hidrofílicos que contem oxigênio presente na superfície do grafeno; e as interações hidrofóbicas entre estruturas similares de carbono. Entretanto, a dependência destes mecanismos de interação, nas propriedades do material adsorvente, na competição com a MON e nas características químicas da água ainda foram pouco estudadas para este material.

4.6.3 Fluxo do permeado

Para o grafeno a relação entre fluxo de permeado e tamanho das partículas também foi observada, sendo, entretanto, mais evidente nos experimentos utilizando a AB3 (Figura 4.24). Nos ensaios utilizando AB1 o declínio do fluxo do permeado foi baixo para os três grafenos testados, mas especialmente para o grafeno M, com menos de 1%. Para a AB3 o grafeno M (X-Y dimensão de 25 μm e espessura = 6 nm) apresentou uma redução de fluxo de 12%, seguido pelo grafeno A (X-Y dimensão de 14 μm e espessura = 10 nm) com 16% e por último o grafeno C (X-Y dimensão de 2 μm e espessura = 2 nm) com 68%.

Figura 4.24: Fluxo normalizado obtido para a membrana revestida com 1 mg de grafeno para (a) AB1 (ATZ) e (b) AB3 (ATZ + RSMON + cálcio).



Ellerie et al. (2013), trabalhando com membranas de MF (tamanho de poro 0,1 μm) revestidas com grafeno (diâmetro 5 μm e espessura de 1 nm), sem a adição da MON, obteve reduções do fluxo de permeado menores que 4%, e observou também que após a retro lavagem, a recuperação do fluxo do permeado chegou a 92%, mostrando a viabilidade de utilização deste material como revestimento de membranas de filtração.

Capítulo 5

Considerações Finais e Recomendações

“Bom mesmo é ir a luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o triunfo pertence a quem se atreve. A vida é muita para ser insignificante”

Charles Chaplin

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 CONCLUSÕES

O S-CAP é um material adsorvente ainda pouco estudado, e os conhecimentos gerados nesta pesquisa contribuem para avaliar se sistemas híbridos que utilizam S-CAP/MF são viáveis para remoção de Atrazina de água de abastecimento. Diante dos resultados obtidos, e de acordo com as hipóteses levantadas, concluiu-se que:

Primeira hipótese: A maior permanência das partículas do CAP dentro do moinho, ou seja, tempos de moagem mais longos, acarretam em mudanças mais significativas em todas as características dos S-CAPs avaliadas neste estudo.

- ✓ Tempos de moagem mais longos resultam em menores tamanho de partículas para os todos os carvões testados.
- ✓ Os valores de pH_{pzc} diminuíram e os de teor de oxigênio aumentaram com o tempo de moagem.
- ✓ A área superficial específica não apresentou grande variação com o tempo de moagem para os carvões BC e CS, entretanto o WD perdeu mais de $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ após 6 horas no moinho.
- ✓ A área superficial específica externa variou com o tempo de moagem, os valores obtidos para os tempos de moagens mais longos, 6 horas (BC e WD) e 4 h (CS), são de 25 a 50 vezes mais altas que as obtidas para os respectivos CAPs.

Segunda hipótese: O S-CAP terá maior eficiência na adsorção do herbicida Atrazina quando comparado ao respectivo CAP. Os S-CAPs com maior tempo de moagem apresentarão maior eficiência na remoção da Atrazina. A presença da MON e da MON+cálcio irá influenciar negativamente na adsorção da Atrazina pelos CAPs e S-CAPs.

- ✓ Todos os S-CAPs testados neste estudo promoveram uma melhor remoção de Atrazina quando comparados com seus respectivos CAPs.

- ✓ A remoção de Atrazina aumenta com o tempo de moagem para o carvão CS e BC, com exceção do BC-6 hrs.
- ✓ Para todos os BC S-CAPs a remoção de Atrazina foi menor na presença de MON e NOM+cálcio.
- ✓ O teor de oxigênio e a área específica superficial externa dos carvões, foram os parâmetros que apresentaram maior correlação com a remoção da Atrazina pelos S-CAPs.
- ✓ O aumento da massa do BC S-CAP de 1 para 2 mg resultou em uma melhora expressiva na eficiência de remoção de Atrazina, já a eficiência adicional obtida com o aumento de 2 para 4 mg não justifica o maior gasto do material adsorvente.
- ✓ Comparando a eficiência dos BC S-CAPs na remoção de TCE, estas foram no geral mais baixas que as obtidas para a Atrazina e não foi observada relação entre tempo de moagem e a eficiência de remoção.

Terceira hipótese: O S-CAP terá maior eficiência na adsorção da MON quando comparado ao respectivo CAP. Os S-CAPs com maior tempo de moagem apresentarão maior eficiência na remoção da MON.

- ✓ Nenhum carvão testado neste estudo, BC, WD e CS, se apresentou eficiente na remoção da MON nas amostras proveniente dos Rios Suwannee ou Edisto.
- ✓ Os S-CAPs não foram mais eficientes na remoção de MON do que seus respectivos CAPs. A remoção de MON não variou com o tempo de moagem do S-CAP.
- ✓ Com o aumento da massa dos BC-S-CAPs para 2 e 4 mg, foi observada uma maior remoção inicial de RSMON, porém as eficiências médias foram, ainda, em geral baixas.

Quarta hipótese: S-CAP com menor tamanho de partícula ocasionará uma maior diminuição no fluxo do permeado. A presença da MON e da MON+cálcio irá influenciar negativamente o fluxo do permeado durante a filtração.

- ✓ Os S-CAPs com menores tamanhos de partículas causaram maior queda do fluxo do permeado, e esta relação é mais visível para os S-CAPs de menor tamanho.
- ✓ A presença da MON causa um maior declínio do fluxo do permeado, e sua presença foi a maior responsável pelo *fouling* da membrana na maioria dos experimentos, e não as partículas do BC S-CAP.
- ✓ A adição de cálcio resultou em uma melhora no fluxo do permeado na presença da MON para todos os BC S-CAPS, mas principalmente para o BC-2 hrs.

Quinta hipótese: Levando-se em consideração os parâmetros de avaliação escolhidos, os tempos ótimos de moagem serão os intermediários, visto que as partículas obtidas apresentarão características que permitam uma boa eficiência em termos de remoção de Atrazina, menor queda do fluxo permeado, e menor gasto energético para a sua produção.

- ✓ Os S-CAPs produzidos com tempos de moagem mais curtos, entre 10 e 30 minutos, se mostraram mais favoráveis, nas condições utilizadas neste estudo, apresentando uma boa eficiência de remoção da Atrazina e uma perda de fluxo aceitável, quando utilizada como revestimento da membrana em sistemas híbridos.

Sexta hipótese: O sistema híbrido grafeno/MF apresentará maior eficiência que o S-CAP/MF na remoção da Atrazina, devido às características deste material.

- ✓ O sistema híbrido S-CAP/MF, seja com carvões BC, WD ou CS, se apresentou mais eficiente que o sistema grafeno/MF na remoção de Atrazina, principalmente na presença de MON+cálcio.

5.2 RECOMENDAÇÕES

Após o desenvolvimento do presente estudo, sugere-se sua continuidade através do desenvolvimento dos seguintes tópicos:

- ✓ Estudar a eficiência do sistema híbrido S-CAP/MF para diferentes compostos orgânicos;
- ✓ Estudar sistemas híbridos com diferentes configurações de membranas;
- ✓ Estudar o processo de limpeza da membrana revestida com S-CAP;
- ✓ Estudar o processo de regeneração do S-CAP;
- ✓ Avaliar a passagem do S-CAP pela membrana e sua presença na água tratada;
- ✓ A partir dos dados experimentais realizar a modelagem e simulação das curvas de ruptura.

Capítulo 6

Referências bibliográficas

“A vida começa todos os dias”

Erico Verissimo

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A.W., KLERER, J. Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley & Sons. 1990.

AHN, W-Y., KALINICHEV, A. G.; CLARK, M. M. Effects of background cations on the fouling of polyethersulfone membranes by natural organic matter: Experimental and molecular modeling study. **Journal of Membrane Science**, v. 309, p. 128 – 140, 2008.

AI, L.; ZHANG, C.; CHEN, Z.; Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1515-1524, 2011.

AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Brack B by *Rhizopus arrhizus* in a bath system: effect of temperature. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 431 – 439, 2000.

AKTAR, W.; SENGUPTA, D.; CHOWDHURY, A. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 2, p. 1-12, 2009.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. **Environment Pollution**, v. 56, p. 39 - 50, 1989.

AMARANTE JUNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, p. 589–593, 2002.

ANDO, N. Direct observation of solid-phase adsorbate concentration profile in powdered activated carbon particle to elucidate mechanism of high adsorption capacity on super-powdered activated carbon. **Water Research**, v. 45, p. 761-767, 2011.

ANDO, N. et al. Comparison of natural organic matter adsorption capacities of super-powdered activated carbon and powdered activated carbon. **Water Research**, v. 44, p. 4127–4136, 2010.

APUL, O. G. et al. Adsorption of aromatic organic contaminants by graphene nanosheets: Comparison with carbon nanotubes and activated carbon. **Water Research**, v. 47, p. 1648-1654, 2013.

ARMAS, E. D. et al. Diagnostico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v.30, p. 1119-1127, 2007.

AWWA (1992). Membrane Processes in Potable Water Treatment, AWWA Membrane Technology Research Committee Report. *J. AWWA*, 84, 1, 59–67.

AWWA (1998). Membrane Processes, AWWA Membrane Technology Research Committee Report. *J. AWWA*, 90, 6, 91–105.

AWWA (2005a). Committee Report: Recent Advances and Research Needs in Membrane Fouling. *J. AWWA*, 97, 8, 79–89.

BAIRD, C. Química Ambiental. Porto Alegre, 2002.

BAKER, R.W. Membrane Technology and applications. 2a ed. John Wiley & Sons LTDA, 2004.

BALUCH, A. S.; WILSON, B.; MILLER, J. C. Patenting Graphene: Opportunities and Challenges. **Nanotechnology Law & Business**, v. 5, p. 103-112, 2008.

BARCELÓ, D. Applications of gas chromatography mass spectrometry in monitoring environmentally important compounds. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 10, p. 323-329, 1991.

BARCELÓ, D. Emerging contaminants in water analyses I. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, p. XIV–XVI, 2003.

BIRADAR, D.P.; RAYBURN, A.L. Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies. **Journal of Environmental Quality**, v. 24, p. 1222-1225, 1995.

BORTOLUZZI, E. C. et al. Qualidade de sedimento e processos de eutroficação de águas fluviais em uma pequena bacia hidrográfica do Rio

Grande do Sul. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, Porto Alegre, 2006. Anais. Porto Alegre, Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2006. CD-ROM.

BRAGHETTA, A.; DIGIANO, F. A.; BALL, W.P. Nanofiltration of natural organic matter: pH and ionic strength effects. **Journal of Environment Engineering**, v. 123, p. 628 – 641, 1997.

BROUWER, A. et al. Characterization of potential endocrine related health effects at lowdose levels of exposure to PCBs. **Environmental Health Perspect**, v. 107, p. 639 - 649, 1999.

BROWN, N. W. et al. Atrazine removal using adsorption and electrochemical regeneration. **Water Research**, v. 38, p. 3067 – 3074, 2004.

CAI, N.; LERESE-CASANOVA, P. Sorption of carbamazepine by commercial graphene oxides: A comparative study with granular activated carbon and multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 426, p. 152-161, 2014.

CAI, N.; PEAK, D.; LARESE-CASANOVA, P. Factors influencing natural organic matter sorption onto commercial graphene oxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 568-579, 2015.

CAMPINAS, M.; ROSA, M.J. Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems. **Water Research**, v. 44, p. 1636 – 1644, 2010.

CAMPOS, C. et al. PAC-membrane filtration process I: Model development. **Journal of Environmental Engineering**, v. 126, p. 97–103, 2000.

CAMPOS, C. et al. Adsorption of trace organic compounds in CRISTAL® processes. **Desalination**, v. 117, p. 265 – 271, 1998.

CASTILLA, M. C; RAMÒN, L. V. M; MARIN, C. F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v. 38, p. 1995-2001, 2000.

CASTRO, C. S., et al. Activated carbon/iron oxides composites for the removal of atrazine from aqueous medium. **Journal of Hazardous Material**, v. 164, p. 609 – 614, 2009.

CEREJEIRA, M. J. et al. Pesticides in Portuguese surface and ground Waters. **Water Research**. v. 37, p. 1055–1063, 2003.

CHANG, S. et al. Assessment of trace estrogenic contaminants removal by coagulant addition, powdered activated carbon adsorption and powdered activated carbon/microfiltration processes. **Journal of Environmental Engineering**, v. 130, p. 736 – 742, 2004.

CHANG, S.; WAITE, T. D.; FANE, A. G. A simplified model for trace organics removal by continuous flow PAC adsorption/submerged membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 253, p. 81 – 87, 2005.

CHAPMAN, R. N.; STRANGER, J. W. Horticultural pesticide residues in water: a review of potential for water contamination by pesticides in the vegetable industry in Victoria. Melbourne, Australia: Department of Food and Agriculture, 1992.

CHEN, X., et al. NOM fouling behavior during ultrafiltration: Effect of membrane hydrophilicity. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 1 – 10, 2015.

CHINTAWAR, P. S.; GREEN, H. L. Adsorption and catalytic destruction of trichloroethylene in hydrophobic zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 14, p. 37-47, 1997.

CHO, J. W.; AMY, G.; PELLEGRINO, J. Membrane filtration of natural organic matter: initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes. **Water Research**, v. 33, p. 2517 –2526, 1999.

CHO, J. W.; AMY, G.; PELLEGRINO, J. Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 164, p. 89 – 110, 2000.

CHOWDHURY, Z.K. Activated Carbon: Solutions for Improving Water Quality. Denver: American Water Works Association, 2013.

CHRISTIN, M. S. et al. Marcogliese, L. Rollins-Smith, M. Fournier, Effects of agricultural pesticides on the immune system of *Xenopus laevis* and *Rana pipiens*. **Aquatic Toxicology**, v. 67, p. 33–43, 2004.

COELHO, E. R. C.; DI BERNARDO, L. Remoção de atrazina e metabólitos pela filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, p. 269 – 276, 2012.

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**, v. 17, p. 421-428, 2012.

COMBE, C., et al. The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid. **Journal of Membrane Science**, v. 154, p. 73 – 87, 1999.

COOKSON, J. T. Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon”. In: Cheremisinoff, P.N., Ellerbusch, F. (Eds.), Carbon Adsorption Handbook. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, p. 241–279, 1978.

CREMLYN, R. J. Agrochemicals: preparation and mode of action. Washington: John Wiley, 1991.

CRISP T. M. et al. Environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis. **Environmental Health Perspect**, v. 106, p. 11 – 56, 1998.

CRITTENDEN, J. C., et al. Design considerations for GAC treatment of organic chemicals. **J. AWWA**, v. 79, p. 74 – 82, 1987.

CRITTENDEN, J. C. MWH’s Water treatment: Principles and design. 3th ed. New Jersey: John Wiley & Sons INC, 2012.

DASTGHEIB, S. A.; KARANFIL, T.; CHENG, W. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. **Carbon**, v. 42, p. 547-557, 2004.

DENG, J-H, et al. Simultaneous removal of Cd (II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 189 – 200, 2013.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. Métodos e técnicas de tratamento de água. São Carlos: Editora Rima, 2005.

DUNN, S.E.; KNAPPE, D.R.U. Disinfection by-Product precursor and micropollutant removal by powdered activated carbon. Water Research Foundation: Denver, Colorado, 2013.

EBIE, K.; LI, F.; AZUMA, Y.; YUASA, A.; HAGISHITA, T. Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. **Water Research**, v. 35, p. 167-179, 2001.

ECOBICHON, D. J. Toxic Effects the Pesticides. 6 ed. New York: McGraw-Hill, p. 763 – 810, 2001.

EL-HENDAWY, A. A. Variation in the FTIR spectra of a biomass under Impregnation, carbonization and oxidation conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, p. 159-166, 2006.

ELLERIE, J. et al. Comparing graphene, carbon nanotubes, and superfine powdered activated carbon as adsorptive coating materials for microfiltration membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 91–98, 2013.

ERSAN, G. et al. Adsorption of organic contaminants by graphene nonosheets, carbon nanotubes and granular activated carbons under natural organic matter preloading conditions. **Science of the Total Environment**, v. 565, p. 811-817, 2016.

FANE, A. G.; FELL, C. J. D. A review of fouling and fouling control in ultrafiltration. **Desalination**, v. 62, p.117 – 136, 1987.

FITZER, E. et al. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, p. 473-508, 1995.

- FOSTER, D.M.; RACHWAL, A.J.; WHITE, S.L. New treatment processes for pesticides and chlorinated organics control in drinking water. **Water and Environmental Journal**, v. 5, n. 4, p. 466-476, 1991.
- FRIEDMANN, A.S. Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripubertal exposure. **Reproductive Toxicology**, v. 16, p. 275-279, 2002.
- GAO, Y. et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. **Journal Colloid and Interface Science**, v. 368, p.540-546, 2012.
- GARCÍA, M. Á.; SANTAEUFEMIA, M.; MELGAR, M. J. Triazine residues in raw milk and infant formulas from spanish northwest, by a diphasic dialysis extraction. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, n. 03-04, p. 503-510, 2011.
- GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. **Science**, v. 329, p. 1530 - 1534, 2009.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183 - 191, 2007.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, p. 695-706, 2007.
- GIBSON, G.; KOIFMAN, S. Consumo de agrotóxicos e distribuição temporal da proporção de nascimentos masculinos no Estado do Paraná, Brasil. **Revista Panamericana de Saúde Pública**, v. 24, p. 240-247, 2008.
- GLUCINA, K.; LAÎNÉ, J.M.; DURAND-BOURLIER, L. Assessment of Filtration Mode for the Ultrafiltration Membrane Process. **Desalination**, v. 118, p. 205 – 211, 1998.
- GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environmental International**, v. 26, p. 483–495, 2001.

GRAZIANO, N. et al. National Atrazine Occurrence Monitoring Program Using the Abraxis ELISA Method. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 1163–1171, 2006.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press, 1982.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, p. 1226-1232, 2006.

GUZMAN-PEREZ, C. A.; SOLTAN, J.; ROBERTSON, J. Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon. **Separation and Purification**, v. 79, p. 8 – 14, 2011.

HACHACHE, N., et al. Improvement of the adsorption of quaternary ammonium on polypropylene affinity membrane through the control of its surface properties. **Materials Science and Engineering: C**, v. 35, p. 386 – 391, 2014.

HADI, P. et al. Significance of “effective” surface area of activated carbons on elucidating the adsorption mechanism of large dye molecules. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1029-1037, 2015.

HASSAL, A. K. The biochemistry and uses of pesticides: structure, metabolism, mode of action and uses in crop protection. 2 ed. Weinheim: VHC, 1990.

HAYES, T. B. et al. Feminization of male frogs in the wild: Water-borne herbicide threatens amphibian populations in parts of the United States. **Nature**, v. 419, p. 896, 2002.

HAYES, T. B. et al. Characterization of atrazine-induced gonadal malformations in African clawed frogs (*Xenopus laevis*) and comparisons with effects of an androgen antagonist (cyproterone acetate) and exogenous estrogen (17 β -Estradiol): support for the demasculinization/feminization hypothesis castration in male African clawed frogs. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, p. 134-141, 2006.

HEIJMAN, S. G. J. et al. Submicron powdered carbono used as pre-coat in ceramic micro-filtration. **Desalination and Water Treatment**, v. 9, p. 86-91, 2009.

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

HO, Y-S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reaction. **Scientometrics**, v. 59, p. 171 – 177, 2004.

HONG, S. K.; ELIMELECH, M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 132, p. 159 – 181, 1997.

HOOPER, S. M. et al. GAC performance for DBP control: Effect of influent concentration, seasonal variation, and pretreatment. In Proceedings of AWWA Annual Conference, Toronto, Ontario, Canada. Denver: American Water Works Association, 1996.

HOPMAN, R.; SIEGERS, W.G.; KRUIHOF, J. C. Organic micropollutant removal by activated carbon fiber filtration. **Water Supply**, v. 13, p. 257-261, 1995.

HU, J., et al. Anionic Exchange for NOM removal and effects on micropollutant adsorption competition on activated carbono. **Separation and Purification Technology**, v. 129, p. 25 – 31, 2014.

HUMBERT, H. et al. Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activate carbon (PAC). **Water Research**, v. 42, p. 1635-1643, 2008.

HURLEY, P. M.; HILL, R. N.; WHITING, R. J. Mode of carcinogenic action of pesticides inducing thyroid follicular cell tumours in rodents. **Environmental Health Perspect**, v. 106, p. 437 – 445, 1998.

JACK, A.M.; CLARK, M.M. Using PAC-UF to treat a low quality surface water, *J. AWWA* 90, v. 11, p. 83-95, 1998.

JAIN, S.; YAMGAR, R.; JAYARAM, R. V. Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbono. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 342 – 347, 2009.

JEONG, S. Submerged membrane hybrid system as pretreatment in seawater reverse osmosis (SWRO): optimisation and fouling mechanism determination. **Journal of Membrane Science**, v. 411 - 412, p. 173-181, 2012.

JI, L.; CHEN, W.; DUAN, L.; ZHU, D. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. **Environment Science Technology**, v. 43, p. 2322-2327, 2009.

JIA, Y.; WANG, R., FANE, A.G. Hybrid PAC-submerged membrane system for trace organics removal II: system simulation and application study. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, p. 42-49, 2009.

JIA, Y.; WANG, R.; FANE, A. G. Atrazine adsorption from aqueous solution using powdered activated carbon – Improved mass transfer by air bubbling agitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, p. 53 – 59, 2006.

JIANG, H.; ADAMS, C. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. **Water Research**, v. 40, p. 1657-1667, 2006.

JONES K. L.; O'MELIA, C. R. Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: effect of pH and ionic strength. **Journal of Membrane Science**, v. 165, p. 31- 46, 2000.

JUANG, R. S.; LEE, W. C.; CHEN, C. L. Removal of sodium dodecyl benzene sulfonate and phenol from water by a combined PAC adsorption and cross-flow microfiltration process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, p. 240-246, 2004.

JUDD, S. The MBR Book: Principles and Applications of Membrane KARGE, H.G., WEITKAMP, J. Adsorption and Diffusion – Molecular Sieves. Science and Technology, Springer, v. 7, Oxford, UK, 2006.

KANG, S. K.; CHOO, K. H. Why does a mineral oxide adsorbent control fouling better than powdered activated carbon in hybrid ultrafiltration water treatment? **Journal of Membrane Science**, v. 355, p. 69 – 77, 2010.

KARANFIL, T.; KILDUFF, J.E. Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 3217–3224, 1999.

KHAN, M.M.T., et al. Membrane fouling due to dynamic particle size changes in the aerated hybrid PAC–MF system. **Journal of Membrane Science**, v. 137, p.99–107, 2011.

KIM, C. et al. Removal of geosmin and 2-methylisoborneol (2-MIB) by membrane system combined with powdered activated carbon (PAC) for drinking water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, p. 91 – 98, 2014.

KIM, H. S.; TAKIZAWA, S.; OHGAKI, S. Application of microfiltration systems coupled with powdered activated carbon to river water treatment. **Desalination**, v. 202, p. 271-277, 2007.

KIM, H. S. et al. Development of a microfilter separation system coupled with a high dose of powdered activated carbon for advanced water treatment. **Desalination**, v. 186, p. 215-226, 2005.

KIM, J., et al. Chlorination byproducts in surface water treatment process. **Desalination**, v. 15, p. 1-9, 2002.

KIM, J.; CAI, Z.; BENJAMIN, M. M. Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. **Journal of Membrane Science**, v. 310, p. 356–364, 2008.

KOLPIN, D. W.; MARTIN J. D. Pesticides in ground water: summary statistics: preliminary results from cycle 1 of the National Assessment Program (NAWQA) 1992–2001. Provisional data, US Geological Survey, 2003.

KUCH, H. M.; BALLSCHMITTER, K. Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCD)-MS in the picogram per liter range. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 3201 - 3206, 2001.

LA FARRÉ, M. et al. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in aquatic environment. **TRAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, p. 991-1007, 2008.

LAABS, V. et al. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the Northeastern Pantanal Basin, Brazil. **Journal of Environmental Quality**, v.31, p. 1636-1648, 2002.

LAMBERT, T.; HOLMES, C.; HRUDEY, S. Adsorption of microcystin-LR by activated carbon removal in full scale water treatment. **Water Research**, v. 30, p. 1411-1422, 1996.

LARINI, L. Toxicologia dos Praguicidas. São Paulo: Monolo, 1999.

LEBEAU T. et al. Effect of natural organic matter loading on the atrazine adsorption capacity of an aging powdered activated carbon slurry. **Water Research**, v. 33, p.1695-1705, 1999.

LEBEAU, T. et al. Immersed membrane filtration for the production of drinking water: combination with PAC for NOM and SOCs removal. **Desalination**, v. 117, p. 219–231, 1998.

LEE, N. H., et al. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). **Water Research**, v. 38, p. 4511-4523, 2004.

LEE, S. J.; CHOO, K-H.; LEE, C-H. Conjunctive use of ultrafiltration with powdered activated carbon adsorption for removal of synthetic and natural organic matter. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 6, p. 357 – 364, 2000.

LEENHEER, J. A. Progression from model structures to molecular structures of natural organic matter components. **Annals of Environmental Science**, v. 1, p. 57-68, 2007.

LEENHEER, J. A.; CROUE, J. P. Characterizing aquatic dissolved organic matter. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 19A – 26A, 2003.

LI N., et al. A work group report on ultrafine particles (American Academy of Allergy, Asthma & Immunology): Why ambient ultrafine

and engineered nanoparticles should receive special attention for possible adverse health outcomes in human subjects. **Journal of Allergy and Clinical Immunology**, v. 138, p.387-396, 2016.

LI, G. et al. Effect of calcium on adsorption capacity of powdered activated carbon. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25 (Suppl), p. S101-S105, 2013.

LI, K. et al. Synthesis of mesoporous graphene and tourmaline co-doped titania composites and their photocatalytic activity towards organic pollutant degradation and eutrophic water treatment. **Catalysis Communications**, v. 28, p. 196-201, 2012.

LI, N. et al. Preparation of magnetic $\text{COF}_e\text{2O}^{4-}$ functionalized graphene sheets via facile hydrothermal method and their adsorption properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 84, p. 953-958, 2011.

LI, Q.; ELIMELECH, M. Natural organic matter fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 4, p. 245–251, 2004.

LI, Q.; ELIMELECH, M. Organic Fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: Measurements and mechanisms. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 4683-4693, 2004.

LI, Q.; HAI, F. I.; NGHIEM, L. D. Simultaneous activated carbon adsorption within a membrane bioreactor for an enhanced micropollutant removal. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5319 - 5324, 2011.

LI, Q.; SNOEYINK, V. L.; MARIÁAS, B. J.; CAMPOS, C. Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds. **Water Research**, v. 37, p. 773 – 784, 2003.

LISTIARINI, K.; SUN, D. D.; LECKIE, J. O. Organic fouling of nanofiltration membranes: Evaluating the effects of humic acid, calcium, alum coagulant and their combinations on the specific cake resistance. **Journal of Membrane Science**, v. 332, p. 56-62, 2009.

LIU, J.; LI, Y.; LI, K. Optimization of preparation of microporous activated carbon with Mondal characteristics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 389–397, 2013.

LLADÓ, J., et al. Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. **Process safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 51 – 50, 2015.

LOPEZ-RAMON, M. V., et al. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, v. 37, p. 1215 – 1221, 1999.

LOWENBERG, J. et al. Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: Process performance and removal efficiency. **Water Research**, v. 56, p. 26 – 36, 2014.

ISLAN, M.O.; HARA, M.; MIYAKE, J. Induction of P-glycoprotein, glutathione-S-transferase and cytochrome P450 in rat liver by atrazine. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 12, p. 1– 6, 2002.

MALIYEKKAL, S. M. et al. Graphene: A reusable substrate for unprecedented adsorption of pesticides. **Small**, v. 9, p. 273-283, 2012.

MATSUI, Y. et al. Branched pore kinetic model analysis of geosmin adsorption on super-powdered activated carbon. **Water Research**, v. 43, p. 3095 – 3103, 2009.

MATSUI, Y. et al. Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine and conventionally sized powdered activated carbons. **Water Research**, v. 46, p. 4741-4749, 2012.

MATSUI, Y. et al. Modeling high adsorption capacity and kinetics of organic macromolecules on super-powdered activated carbon. **Water Research**, v. 45, p. 1720–1728, 2011.

MATSUI, Y., et al. Geosmin and 2-methylisoborneol adsorption on super-powdered activated carbon in the presence of natural organic matter. **Water Science and Technology**, v. 62, p. 2664 - 2668, 2010.

MATSUI, Y. et al. Geosmin and 2-methylisoborneol removal using superfine powdered activated carbon: Shell adsorption and branched pore kinetic model analysis and optimal particle size. **Water Research**, v. 47, p. 2873-2880, 2013.

- MATSUI, Y. et al. Rapid adsorption pretreatment with submicrometre powdered activated carbon particles before microfiltration. **Water Science and Technology**, v. 51, p. 249-256, 2005.
- MATSUI, Y.; YUASA, A.; ARIGA, K. Removal of a synthetic organic chemical by PAC-UF systems: theory and modeling. **Water Research**, v. 35, p. 455 - 463, 2001.
- MAUTER, M. S.; ELIMELECH, M. Environmental applications of carbon-based nanomaterials. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 5843-5859, 2008.
- MCKAY, G. Use of adsorbents for removal of pollutants from wastewater. Florida: CRC Press, 1996, 186 p.
- MENÉNDEZ, J. A. et al. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. **Carbon**, v. 33, p. 1655-1659, 1995.
- METCALF & EDDY. Wastewater Engineering – Treatment and Reuse. Fourth Edition, New York, 2003, 1819 p.
- MIDIO, A. F.; MARTINS, D. I. Herbicidas em alimentos. São Paulo, 1997.
- MIERZWA, J. C.; DA SILVA, M. C.; RODRIGUES, L.; HESPANHOL, I. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, p. 78-87, 2008.
- MONDAL, S. et al. Adsorption thermodynamics and kinetics of ranitidine hydrochloride onto superheated steam activated carbon derived from mung bean husk. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 187-195, 2015.
- MOREIRA, J.C. et al. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência e Saúde Coletiva**, v.17, n.6, p.1557-1568, 2012.

MOURÃO, P. A. M. et al. Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from Lignocellulosic precursors. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 241-246, 2011.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers. Holanda, 2003. 557p.

MÜLLER, C.C.; RAYA-RODRIGUEZ, M.T.; CYBIS, L.F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 29-38, 2009.

MULLER, E.A.; GUBBINS, K.E. Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behavior of activated carbon surfaces. **Carbon**, v. 36, p. 1433-1438, 1998.

NAJM, I. N.; SNOEYINK V. L.; SUIDAN, M. T. Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC. **Journal of American Water Works Association**, v. 82, p.65-72, 1990.

NAJM, I.N.; SNOEYINK, V.L.; RICHARD, Y. Effect of initial concentration of a SOC in natural water on its adsorption by activated carbon. **Journal of American Water Works Association**, v. 83, p. 57-63, 1991.

NEWCOMBE, G. et al. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects. **Carbon**, v. 40, p. 2147-2156, 2002.

NOVOSELOV, K. S., et al. Electric field Effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666 - 669, 2004.

OBENG, Y.; SRINIVASAN, P. Graphene: Is it the future for semiconductors? An overview of the material, devices, and applications. **The Electrochemical Society Interface**, p. 47 - 52, 2011.

OH H. et al. Evaluation of PAC behavior and fouling formation in na integrated PAC–UF membrane for surface water treatment. **Desalination**, v. 192, p. 54 – 62, 2006.

- PARTLAN, E. et al. Effect of bead milling on chemical and physical characteristics of activated carbons pulverized to superfine sizes. **Water Research**, v. 89, p.161-170, 2016.
- PAVAGADHI, S. et al. Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: Adsorption and kinetic experiments. **Water Research**, v. 47, p. 4621-4629, 2013.
- PEI, Q. X.; ZHANG, Y. W.; SHENOY, V. B. A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalized graphene. **Carbon**, v. 48, p. 898-904, 2010.
- PEIXOTO, M. F. S. P. et al. Degradação e formação de resíduos ligados de ¹⁴C-atrazina em Latossolo Vermelho Escuro e Glei Húmico. **Scientia Agricola**, v. 57, 2000.
- PELEKANI, C.; SNOEYINK V. L. Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. **Water Research**, v. 33, p. 1209 – 1219, 1999.
- PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. Competitive adsorption between atrazine and Metilene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, v. 38, n. 10, p. 1423-1436, 2000.
- PERREAULT, F.; TOUSLEY, M. E.; ELIMELECH, M. Thin-film composite polyamide membranes functionalized with biocidal graphene oxide nanosheets. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 1, p. 71-76, 2014.
- PIMENTEL, D.; LEVITAN, L. Pesticides: amount applied and amounts reaching pests. In: PIMENTEL, D. CRC Handbook of pest: Management in agriculture. 2. ed. Boca Raton. v.1, p. 741-750, 1991.
- RAMESHA, G. K., et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 361, p. 270 - 277, 2011.
- RAMOS, P. H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, p. 1139-1143, 2009.

RANDTKE, S. J.; SNOEYINK, V. L. Evaluation GAC adsorptive capacity . **Journal of the American Water Works**, v. 75, p. 406, 1983.

REMY, M. et al. Low powdered activated carbon addition at high sludge retention times to reduce fouling in membrane bioreactors. **Water Research**, v. 43, p. 345 – 350, 2009.

RICHTER, E.D. Acute Human Pesticide Poisonings. In Encyclopedia of Pest. Management; Pimentel, D., Ed.; Taylor & Francis: Boca Raton, FL, USA, 2002.

RIDGWAY, H. F.; FLEMMING, H.C. Membrane Biofouling, Chap. 6, in J. Mallevialle, P. E. Odendaal, and M. R. Wiesner (eds.), *Water Treatment Membrane Processes*, McGraw-Hill, New York, 1996.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; LINARES-SOLANO, A. Chemistry and physics of carbon. v. 21, New York: Marcel Decker, 1989.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental. In: RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (Ed.) *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*. Madrid: Ediciones CYTED, p. 37-52, 2004.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in colloid and interface Science**, v. 76-77, p. 271-294, 1998.

RUEGG, E. F., et al. Impacto dos agrotóxicos sobre o ambiente, saúde e a sociedade. 2 ed. São Paulo: Ícone, 1991.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SARDELLA, F. et al. Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 253–260, 2015.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso. São Paulo: ABES, 2001, 234 p.

SEIDEL, A.; ELIMELECH, M. Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control. **Journal of Membrane Science**, v. 203, p. 245–255, 2002.

SENGIL, I. A.; OZACAR, M. A. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 565 – 572, 2005.

SHAO, S. et al. Combined influence by humic acid (HA) and powdered activated carbon (PAC) particles on ultrafiltration membrane fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 99-105, 2016.

SHI, B. et al. Adsorption of atrazine by natural organic matter and surfactant dispersed carbon nanotubes. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, p. 1195 – 1202, 2010.

SNOEYINK, V. L.; CHEN, A. S. C. Removal of organic micropollutants by coagulation and adsorption. **The Science of Total Environment**, v. 47, p. 155 -167, 1985.

SNOEYINK, V. L.; SUMMERS, R. S. In: LETTERMAN, R. D. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 5th ed. New York: McGraw-Hill INC, 1999.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, v. 48, p. 2127-2150, 2010.

SONTHEIMER, H.; CRITTENDEN, J.C.; SUMMERS, R.S. Activated carbon for water treatment. Denver: American Water Works Association, 1988.

STOQUART, C. et al. 2012. Hybrid membrane processes using activated carbon treatment for drinking water: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 411 - 412, p. 1 -12, 2012.

SUFFET, I.H.; MCGUIRE, M.J. Activated Carbon - Adsorption of organics from the aqueous phase: vol. 1. Ann Arbor Science, 1980.

SUMMERS, R.S., KNAPPE, D.R.U., SNOEYINK, V.L. Adsorption of organic compounds by activated carbon. In: Edzwald, J. (Ed.), American

Water Works Association (AWWA): *Water Quality & Treatment: a Handbook on Drinking Water*, sixth ed. McGraw-Hill, New York (Chapter 14), 2011.

SWAN, S. H. et al. Semen quality in relation to biomarkers of pesticide exposure. **Environmental Health Perspectives**, v. 111, n. 12, p. 1478-1484, 2003.

TEIBERG, C. E. W.; LORENZ, R.; SPIESER, O. H. Effects of atrazine on swimming behavior of Zebrafish, *brachydanio rerio*. **Water Research**. v. 29, p. 981–985, 1995.

THURMAN E. M. Organic geochemistry of natural waters. Dordrecht/Boston/Lanscaster: Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers; 1985.

TOMASZEWSKA, M.; MOZIA, S. Removal of organic matter from water by PAC/UF system. **Water Research**, v. 36, p. 4137 – 4143, 2002.

TROESTER, M.; BRAUCH, H-J.; HOFMANN, T. Vulnerability of drinking water supplies to engineered nanoparticles. **Water Research**, v. 96, p. 255-279, 2016.

U.S. EPA Office of Pesticide Programs, Environmental Fact Sheet, Atrazine Label Amendments, Washington, 1990.

UYAMA, Y.; KATO, K.; IKADA, Y. Surface modification of polymers by grafting. **Grafting/Characterization Techniques/Kinetic Modeling**, v. 137, p. 1– 39, 1998.

VALIX, M., CHEUNG, W. H.; ZHANG, K. Role of heteroatoms in activated carbon for removal of hexavalent chromium from wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p.395-405, 2006.

VELISEK, J. et al. Effects of long-term exposure to simazine in real concentrations on common carp (*Cyprinus carpio L.*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 79-86, 2012.

VIGNESWARAN, S. et al. Application of a PAC-membrane hybrid system for removal of organics from secondary sewage effluent: Experiments and modelling. **Separation Science and Technology**, v. 38, p. 2183 - 2199, 2003.

- WANG, H. et al. Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn (II) removal from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 279, p. 432-440, 2013.
- WANG, H. et al. Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 336-347, 2013.
- WANG, H. et al. Combined effects of PAC adsorption and in situ chlorination on membrane fouling in a pilot-scale coagulation and ultrafiltration process. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1374-1383, 2016.
- WANG, Y.Q., et al. Pluronic polymers and polyethersulfone blend membranes with improved fouling-resistant ability and ultrafiltration performance. **Journal of Membrane Science**, v. 283, p. 440 – 447, 2006.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. **Journal of Sanitary Engineering - Division ASCE**, v. 89, p. 31 – 60, 1963.
- WEBER, W. J.; VOICE, T. C.; JODELLAH, A. Adsorption of humic substances: the effects of heterogeneity and system characteristics. **Journal of American Water Works Association**, v. 75, p. 612-619, 1983.
- WEIGEL, S.; KUHLMANN, J.; HUHNERFUSS, H. Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. **Science of the Total Environment**, v. 295, p. 131 – 134, 2002.
- WHITE, D. M., et al. Natural organic matter and DBP formation potential in Alaskan water supplies. **Water Research**, v. 37, p. 939-947, 2003.
- WHO. Guidelines for drinking-water quality, First addendum to third edition. Vol. 1. Geneva: World Health Organization. Geneva 2006.
- WIGMANS, T. Industrial aspects of production and use of activated carbons. **Carbon**, v. 27, p. 13 – 22, 1989.

WU, H. W.; XIE, Y. F. Effects of EBCT and water temperature on HAA removal using BAC. **Journal - American Water Works Association**, v. 97, p. 94-101, 2014.

WU, T. et al. Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 144-149, 2011.

YAN, X. M. et al. Adsorption and desorption of atrazine on carbon nano tubes. **Colloid and Interface Science**, v. 321, p. 30 -38, 2008.

YANG, S. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 359, p. 24-29, 2011.

YOON, J. et al. Low trihalomethane formation in Korean drinking water. **Science of Total Environmental**, n. 302, p. 157-166, 2003.

YU, J. et al. Effects of surface characteristics of activated carbon on the adsorption of 2-methylisobornel (MIB) and geosmin from natural water. **Separation and Purification Technology**, v. 56, p. 363–370, 2007.

YUAN, W., ZYDNEY, A. Humic acid fouling during microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 157, p. 1–12, 1999.

YUAN, W.; KOCIC, A.; ZYDNEY, A. L. Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage-cake filtration model. **Journal of Membrane Science**, v. 198, p. 51–62, 2002.

ZADAKA, D. et al. Atrazine removal from water by polycation-clay composites: Effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon. **Water Research**, v. 43, p. 677 – 683, 2009.

ZAMBRONE, F. A. D. Descrição: perigosa família. In: Defensivos agrícolas ou agrotóxicos? **Revista Ciência Hoje**, p. 49-52, 1986.

ZHANG, M. et al. Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 1663 – 1669, 2003.

ZHANG, W. J., et al. Fast and considerable adsorption of methylene blue dye onto graphene oxide. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 87 p. 86–90, 2011.

ZHAO, Z., et al. Determination of triazine herbicides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography using graphene-coated magnetic nanoparticles as adsorbent. **Analytica Chimica Acta**, v. 708, p. 155-159, 2011.

ZHU, X.; ELIMELECH, M. Colloidal fouling of reverse osmosis membranes: measurements and fouling mechanisms. **Environmental Science & Technology**, v. 31, p. 3654–3662, 1997.

7. APÊNDICES

Apêndice A

Tabela 4.4: Teor dos compostos presentes nos CAPs e S-CAPs BC, WD e CS (%).

Tipo	P	K	Ca	Mg	Zn	Cu	Mn	Fe	S	Na	B	Al
BC1												
CAP	0,8	0,6	8,0	1,9	1,0	0,0	0,2	2,7	2,7	1,0	0,1	-
6 hrs	0,6	0,6	6,0	1,6	0,9	0,0	0,2	2,1	2,0	0,5	0,0	-
WD												
CAP	2,0	1,2	1,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	13,9	0,0	0,5
6 hrs	14,6	0,9	1,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	10,4	0,0	0,6
CS												
CAP	0,8	11,5	3,5	1,9	0,1	0,3	0,0	5,5	1,3	3,9	0,1	2,8
4 hrs	0,8	10,6	6,1	1,7	0,1	0,1	0,1	7,1	2,1	4,1	0,1	3,8

