



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Remoção do herbicida 2,4-D por adsorção em carvão ativado em pó

Autor: Juliane Pastorello Rubbo

Orientador: Mariliz Gutterres Soares

Porto Alegre, dezembro de 15

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Classificação toxicológica e de periculosidade ambiental dos agrotóxicos	4
2.2 Poluição das águas e tratamento	8
2.3 Sorção por carvão ativado	10
2.4 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)	12
3 Materiais e Métodos	16
3.1 Adsorbato e adsorvente	16
3.2 Equipamentos e condições experimentais	17
3.3 Efeito do pH da solução	17
3.4 Efeito da concentração de CAP	17
3.5 Efeito da concentração inicial do poluente	18
3.6 Degradação do 2,4-D em água	18
4 Resultados	19
4.1 Efeito do pH da solução na adsorção	20
4.2 Efeito da concentração de CAP	21
4.3 Efeito da concentração inicial do poluente	22
4.4 Degradação do 2,4-D em água	24
5 Conclusões	25
6 Referências	27

Agradecimentos

Agradeço a Deus por permitir que eu chegasse até aqui.

Aos meus pais, Lucindo e Mercedes, pelo apoio, incentivo e orações.

Ao meu marido Diogo também pelo apoio e incentivo, pelo carinho e companheirismo.

À minha irmã Joviane e meus cunhados Luciano e Lucas pela amizade e torcida.

Agradeço aos meus sogros, Milton e Celina, pelo apoio e a todos os familiares que torcem por mim, em especial à *nonna* Victória e à *nonna* Jandira.

À professora Mariliz Gutterres Soares pela orientação e aos bolsistas de iniciação científica, mestrandos e doutorandos do LACOURO que me ajudaram e contribuíram com dicas para a realização deste trabalho de conclusão de curso.

Resumo

A preocupação com a contaminação dos corpos hídricos por agrotóxicos vem crescendo nos últimos anos com o aumento significativo do uso dessas substâncias no Brasil. Como os agrotóxicos não são efetivamente removidos no tratamento convencional da água, processos mais complexos para sua remoção são necessários para garantir uma água potável livre desses poluentes. A adsorção por carvão ativado é um método eficaz e amplamente utilizado na remoção de poluentes tanto da água para consumo humano como de efluentes. Conforme sua apresentação, granulado ou em pó, o carvão ativado apresenta vantagens e desvantagens que devem ser levados em consideração. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) de amostras líquidas sintéticas com carvão ativado em pó comercial, em temperatura ambiente. Avaliou-se os seguintes parâmetros experimentais: pH da solução, concentração de adsorvente e concentração inicial de poluente. Após adsorção com carvão ativado em pó (CAP), as amostras foram filtradas a vácuo e a detecção do 2,4-D residual foi feita com espectrofotômetro no comprimento de onda de 282 nm. Os resultados obtidos mostraram uma maior remoção do 2,4-D em pH 2-3, relação linear entre a concentração de CAP e a concentração residual do poluente para quinze minutos de adsorção e que a saturação do CAP é atingida mais rapidamente e com maior remoção do adsorvente para concentrações menores de 2,4-D. A adsorção de 2,4-D com carvão ativado é uma alternativa eficiente de remoção deste poluente da água para consumo humano e de efluentes, sendo que ajustes nas variáveis de operação podem aumentar sua eficiência. A degradação do 2,4-D em água, recebendo apenas radiação ultravioleta de lâmpadas fluorescentes, também foi verificada e após trinta e três dias a concentração do princípio ativo manteve-se praticamente inalterada.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Consumo de agrotóxicos e afins entre 2000 e 2013 no Brasil	2
Figura 2.2: Diferença entre produto técnico e produto formulado	8
Figura 2.3: Processos naturais de degradação/destinação dos agrotóxicos	8
Figura 2.4: Ilustração esquemática do tratamento de água convencional.....	9
Figura 2.5: Processo de sorção (adsorção e absorção)	10
Figura 2.6: Estrutura química do 2,4-D.....	13
Figura 4.1: Curva de calibração do 2,4-D para o espectrofotômetro utilizado nos experimentos.....	19
Figura 4.2: Efeito do pH na adsorção de 2,4-D após 15 minutos de agitação da solução contendo 300 $\mu\text{L.L}^{-1}$ de Tordon® com 0,10 g de CAP	20
Figura 4.3: Efeito da variação da concentração de CAP na remoção de 2,4-D após 15 minutos de adsorção	21
Figura 4.4: Efeito da concentração inicial de Tordon® na concentração residual de 2,4-D para duas diferentes concentrações	23
Figura 4.5: Remoção de 2,4-D para duas concentrações iniciais diferentes de Tordon® ...	23

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Vendas por classes de usos dos agrotóxicos, em toneladas de ingrediente ativo (IA), no Brasil em 2013	3
Tabela 2.2: Classificação toxicológica dos agrotóxicos segundo a ANVISA.....	5
Tabela 2.3: Critérios utilizados pela ANVISA para a classificação toxicológica dos agrotóxicos	6
Tabela 2.4: Comparação entre CAG e CAP	11
Tabela 2.5: Características do 2,4-D	13
Tabela 2.6: Trabalhos científicos sobre adsorção de 2,4-D em carvão ativado.....	14
Tabela 3.1: Especificações do CAP utilizado	16

Lista de Símbolos

® – Marca registrada comercial

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CAG – Carvão Ativado Granulado

CAP – Carvão Ativado em Pó

CL₅₀ – Concentração Letal 50%

2,4-D – Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

DL₅₀ – Dose Letal 50%

IA – Ingrediente Ativo

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

LACOURO – Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente

PPA – Potencial de Periculosidade Ambiental

PPI – pré-plantio incorporado

ppm – partes por milhão

2,4,5-T – Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

1 Introdução

Com o consumo de agrotóxicos aumentando nos últimos anos, é crescente a preocupação com os danos causados pelos seus resíduos ao meio ambiente e à saúde dos seres humanos e animais. A lixiviação dos agrotóxicos pode levar à contaminação do lençol freático e o escoamento superficial pode contaminar a água superficial (REBELO; CALDAS, 2014). E mesmo em baixas concentrações tornam a água imprópria para grande parte dos usos. A racionalização no uso de agrotóxicos, por meio de campanhas educativas e legislação que limite seu emprego, é considerada a única forma de combater este tipo de contaminação (ZINI *et al.*, 2015).

No Brasil, o controle da qualidade da água para consumo humano é feito pelo Programa Nacional de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Vigiagua) que tem por objetivo garantir à população o acesso à água em qualidade compatível de potabilidade estabelecido na legislação vigente por meio de ações de vigilância sistemática da qualidade da água consumida (BRASIL, 2005).

Como os agrotóxicos não são efetivamente removidos no tratamento convencional da água, processos mais complexos para sua remoção são necessários para garantir uma água potável livre desses poluentes (BRASIL, 2006).

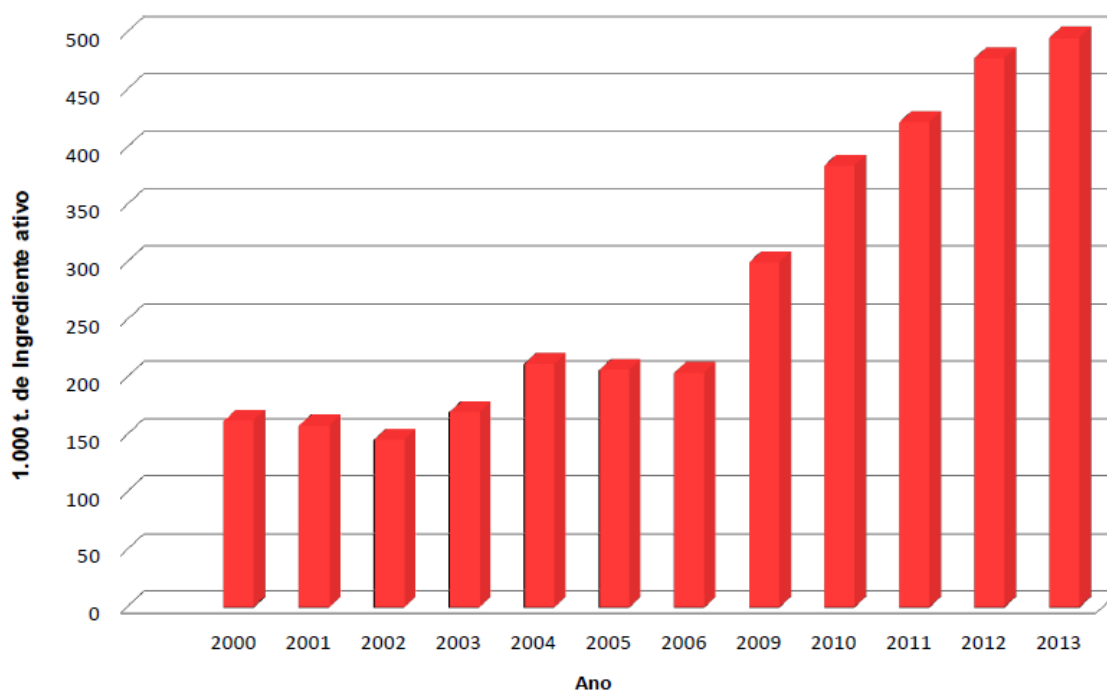
O objetivo deste trabalho é avaliar a remoção do herbicida 2,4-D por adsorção em carvão ativado em pó visando minimizar os impactos negativos que este composto causa no meio ambiente e na saúde humana e animal. A degradação do 2,4-D em água também será avaliada.

2 Revisão Bibliográfica

O decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, define agrotóxicos e afins como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais. A finalidade destes compostos é alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

No Brasil, o consumo de agrotóxicos apresenta crescimento anual a partir de 2009, como pode ser observado na Figura 2.1. Estes dados foram atualizados pelo IBAMA em 2014, através da consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002.

Figura 2.1: Consumo de agrotóxicos e afins entre 2000 e 2013 no Brasil



Fonte: Ibama (2014).

Dentre as diversas classes de usos a que se destinam os agrotóxicos, os herbicidas são os campeões de venda. Dados do IBAMA referentes a 2013 mostram que estes representaram mais de 60% do total de vendas no país (Tabela 2.1).

Tabela 2.1: Vendas por classes de usos dos agrotóxicos, em toneladas de ingrediente ativo (IA), no Brasil em 2013

	Classe de Uso	Quantidade (toneladas IA)	(%)
1	Herbicida	303.573,23	61,23
2	Inseticida	56.993,88	11,50
3	Fungicida	54.030,27	10,90
4	Inseticida, Acaricida	31.725,65	6,40
5	Adjuvante	19.038,99	3,84
6	Adjuvante, Acaricida, Inseticida	6.259,94	1,26
7	Acaricida, Fungicida	5.434,31	1,10
8	Espalhante	3.748,41	0,76
9	Acaricida	3.530,77	0,71
10	Inseticida, Nematicida	2.371,12	0,48
11	Adjuvante, Inseticida	2.209,14	0,45
12	Inseticida, Acaricida, Fungicida	1.934,32	0,39
13	Regulador de Crescimento	1.922,62	0,39
14	Inseticida, Fungicida	1.273,18	0,26
15	Fungicida, Bactericida	931,11	0,19
16	Inseticida, Cupinicida	484,75	0,10
17	Protetor de Sementes	187,22	0,04
18	Fungicida, Formicida, Herbicida, Inseticida, Acaricida, Nematicida	94,99	0,02
19	Formicida, Inseticida	18,72	0,00
20	Formicida	0,91	0,00
21	Feromônio	0,87	0,00
22	Moluscicida	0,13	0,00
	TOTAL	495.764,55	100,00

Fonte: IBAMA (2014).

Herbicidas são substâncias químicas que evitam, reduzem ou eliminam plantas infestantes nas lavouras, que competem por água e nutrientes com a planta cultivada, levando vantagens sobre estas e causando perdas nas culturas (REBELO *et al.*, 2010).

Conhecer a seletividade de um herbicida é um pré-requisito básico para seu uso, pois indica o espectro de plantas que são controladas e quais são menos sensíveis a ele. Herbicidas seletivos matam ou restringem severamente o crescimento de plantas daninhas numa cultura, sem prejudicar as espécies de interesse além de um nível

aceitável de recuperação. Já os herbicidas não seletivos são capazes de matar ou avariar severamente a maior parte das plantas, quando aplicados nas doses recomendadas (OLIVEIRA JUNIOR; CONSTANTIN; INOUE, 2011).

Quanto à translocação, há herbicidas com ação de contato e herbicidas com ação sistêmica. Herbicidas com ação de contato não se translocam ou se translocam de forma muito limitada, causando danos de forma rápida e aguda nas partes que entram em contato direto com os tecidos das plantas. Os herbicidas com ação sistêmica translocam-se pelos vasos condutores de seiva das plantas e, como dependem da atividade metabólica delas, geralmente têm efeito mais demorado, crônico (OLIVEIRA JUNIOR; CONSTANTIN; INOUE, 2011).

Os herbicidas também são classificados quanto à época de sua aplicação (LOUREIRO, 2012):

- Herbicidas aplicados em pré-plantio incorporado (PPI) – aplicados ao solo e incorporados mecanicamente ou por irrigação;
- Herbicidas aplicados em pré-emergência – aplicação após semeadura ou plantio, mas antes da emergência da cultura, das plantas daninhas ou de ambas;
- Herbicidas aplicados em pós-emergência – aplicações são feitas, normalmente, em fases precoces do desenvolvimento das plantas invasoras. O produto é absorvido em maior parte via foliar, por isso a cultura deve ter boa tolerância à exposição do herbicida.

2.1 Classificação toxicológica e de periculosidade ambiental dos agrotóxicos

Compete à Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), órgão de controle do Ministério da Saúde, avaliar e classificar toxicologicamente os agrotóxicos, seus componentes, e afins, conforme decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Esta classificação toxicológica indica o grau de risco de contaminação humana e animal, sem levar em conta a contaminação ambiental (CHAIM; FRIGHETTO; VALARINI, 1999). Cada classe é identificada por uma cor no rótulo e na bula do produto, conforme Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Classificação toxicológica dos agrotóxicos segundo a ANVISA

Classe	Toxicidade	Cor indicada no produto
I	Extremamente tóxico	Vermelha
II	Altamente tóxico	Amarela
III	Medianamente tóxico	Azul
IV	Pouco tóxico	Verde

Segundo cartilha sobre agrotóxicos da ANVISA (2011), produtos da Classe I e II só devem ser utilizados se realmente necessários, nos casos em que não houver produtos das Classes III ou IV para a mesma praga ou doença e que não exista nenhuma outra maneira de combate desta praga.

Não são classificados toxicologicamente pela ANVISA produtos agrotóxicos, seus componentes e afins que são, através de dados validados, comprovadamente teratogênicos, carcinogênicos ou mutagênicos. Produtos agrotóxicos e afins que provocarem corrosão, ulceração ou opacidade na córnea, irreversível dentro de sete dias após a aplicação nas conjuntivas dos animais testados, são submetidos a estudo especial para ter ou não classificação toxicológica. A Tabela 2.3 apresenta os critérios utilizados pela ANVISA para classificar toxicologicamente os agrotóxicos (Anexo III da Portaria nº 03/92).

Tabela 2.3: Critérios utilizados pela ANVISA para a classificação toxicológica dos agrotóxicos

		Classe I	Classe II	Classe III	Classe IV
DL ₅₀ oral para ratos (mg.kg ⁻¹)	Sólido	DL ₅₀ ≤ 5	5 < DL ₅₀ ≤ 50	50 < DL ₅₀ ≤ 500	DL ₅₀ > 500
	Líquido	DL ₅₀ ≤ 20	20 < DL ₅₀ ≤ 200	200 < DL ₅₀ ≤ 2000	DL ₅₀ > 2000
DL ₅₀ dérmica, ratos (mg.kg ⁻¹)	Sólido	DL ₅₀ ≤ 10	10 < DL ₅₀ ≤ 100	100 < DL ₅₀ ≤ 1000	DL ₅₀ > 1000
	Líquido	DL ₅₀ ≤ 40	40 < DL ₅₀ ≤ 400	400 < DL ₅₀ ≤ 4000	DL ₅₀ > 4000
CL ₅₀ inalatória para ratos (mg.L ⁻¹ de ar por 1h de exposição)		CL ₅₀ ≤ 0,2	0,2 < CL ₅₀ ≤ 2	2 < CL ₅₀ ≤ 20	CL ₅₀ > 20
Irritação ocular nos animais testados		Opacidade na córnea reversível ou não dentro de 7 dias ou irritação persistente nas mucosas oculares.	Sem opacidade na córnea; irritação reversível nas mucosas oculares dentro de 7 dias.	Sem opacidade na córnea; irritação reversível nas mucosas oculares dentro de 72h.	Sem opacidade na córnea; irritação leve, reversível nas mucosas oculares dentro de 24h.
Irritação dérmica nos animais testados		Ulceração ou corrosão da pele.	Irritação severa: método de Draize ≥ 5	Irritação moderada ou 3 < método de Draize < 5	Irritação leve ou método de Draize < 3

Os dados toxicológicos não precisam estar todos na mesma classe para a classificação, o dado mais agravante é utilizado para classificar o agrotóxico. Produtos ainda em fase de desenvolvimento, a serem pesquisados ou experimentados no Brasil, são enquadrados na Classe I.

A modalidade de emprego dos agrotóxicos também é levada em conta pela ANVISA, considerando a seguinte ordem decrescente de riscos:

- a) fumigação de ambientes fechados para o tratamento de grãos;
- b) pulverização de partes aéreas de culturas altas por via terrestre;
- c) pulverização de partes de culturas altas por avião;

- d) pulverização de culturas baixas;
- e) tratamento do solo.

Cabe ao Ministério do Meio Ambiente, segundo decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, realizar a avaliação ambiental dos agrotóxicos, seus componentes e afins, estabelecendo suas classificações quanto ao potencial de periculosidade ambiental. Por meio do inciso IX, Artigo 1º do Decreto nº 6.099/07, foi delegada ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) – autarquia federal vinculada ao Ministério do Meio Ambiente – a competência para realizar a análise, registro e controle de agrotóxicos, seus componentes e afins.

O IBAMA classifica os agrotóxicos e afins, quanto ao potencial de periculosidade ambiental (PPA), baseando-se nos parâmetros de bioacumulação (estudo realizado com peixes), persistência (em água e solo), transporte (em ar, solo e água), toxicidade a diversos organismos e potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico:

- Classe I – Produto altamente perigoso ao meio ambiente;
- Classe II – Produto muito perigoso ao meio ambiente;
- Classe III – Produto perigoso ao meio ambiente;
- Classe IV – Produto pouco perigoso ao meio ambiente.

Para classificar um agrotóxico, produto formulado, o IBAMA atribui a ele os parâmetros de transporte, persistência e bioacumulação alcançados pelo respectivo produto técnico – produto cuja composição contenha teor definido de ingrediente ativo e impurezas, destinado à obtenção de produtos formulados – empregado na formulação (Figura 2.2). Isso porque os estudos a que se referem tais parâmetros são conduzidos, em regra, com o ingrediente ativo em elevado grau de pureza. Já as classificações correspondentes aos diferentes organismos não alvo são todas obtidas com testes ecotoxicológicos conduzidos com o produto formulado (IBAMA).

Figura 2.2: Diferença entre produto técnico e produto formulado



Fonte: Rebelo *et al.* (2010).

2.2 Poluição das águas e tratamento

Os processos naturais de degradação/destinação dos agrotóxicos (lixiviação, escoamento superficial, sorção, degradação química e biológica e volatilização) dependem de suas propriedades físico-químicas e forma de aplicação, características do solo e condições ambientais (Figura 2.3). A lixiviação depende principalmente da umidade e porosidade do solo e pode levar à contaminação do lençol freático. Já o escoamento superficial pode contaminar a água superficial, expondo organismos aquáticos a níveis de agrotóxicos que podem ser tóxicos a várias espécies (REBELO; CALDAS, 2014).

Figura 2.3: Processos naturais de degradação/destinação dos agrotóxicos



Fonte: Rebelo e Caldas (2014).

Resíduos de vários agrotóxicos são encontrados não apenas nos corpos hídricos, como também em alimentos e na água potável. Os agrotóxicos pertencem ao maior grupo de substâncias classificadas como desreguladores endócrinos – substâncias encontradas no

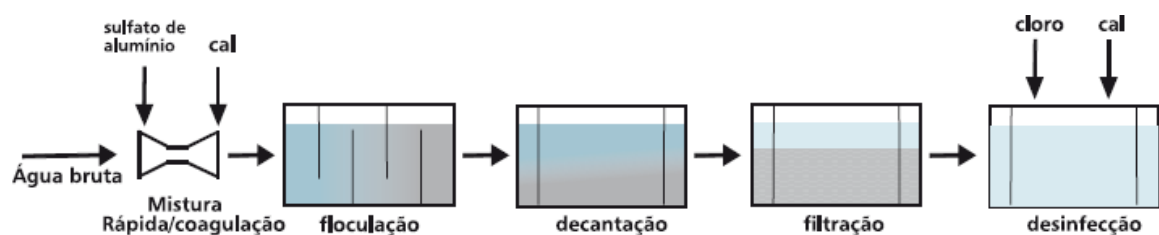
meio ambiente em concentrações da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} e suspeitas de causarem efeitos adversos à saúde humana e animal (BILA; DEZOTTI, 2007).

Os agrotóxicos detectados na água, mesmo em baixas concentrações, tornam a água imprópria para grande parte dos usos (ZINI *et al.*, 2015). Segundo os autores, a contaminação de um corpo d'água por agrotóxicos ocorre de forma difusa, o que dificulta a adoção de medidas que impeçam sua chegada aos rios, lagos e captações subterrâneas. Assim, a única forma de combater este tipo de contaminação é através da racionalização no uso de agrotóxicos por meio de campanhas educativas e legislação que limite seu emprego.

No Brasil, o controle da qualidade da água para consumo humano é feito pelo Programa Nacional de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Vigiagua), coordenado no âmbito federal pelo Ministério da Saúde/Secretaria de Vigilância em Saúde e que tem por objetivo garantir à população o acesso à água em qualidade compatível de potabilidade estabelecido na legislação vigente por meio de ações de vigilância sistemática da qualidade da água consumida (BRASIL, 2005).

O problema é que a maioria das substâncias tóxicas, como os agrotóxicos, não é efetivamente removida em tratamento convencional da água (Figura 2.4) – composto pelas etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção –, e requer processos mais complexos para sua remoção (BRASIL, 2006).

Figura 2.4: Ilustração esquemática do tratamento de água convencional



Fonte: Brasil (2006).

Bila e Dezotti (2007) citam processos oxidativos avançados, adsorção em carvão ativado, processos com membranas de nanofiltração e osmose inversa como formas de tratamento de água potável ou de outros sistemas aquosos que vem sendo investigados para remoção de desreguladores endócrinos. As autoras também citam estudo realizado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) para avaliar quais

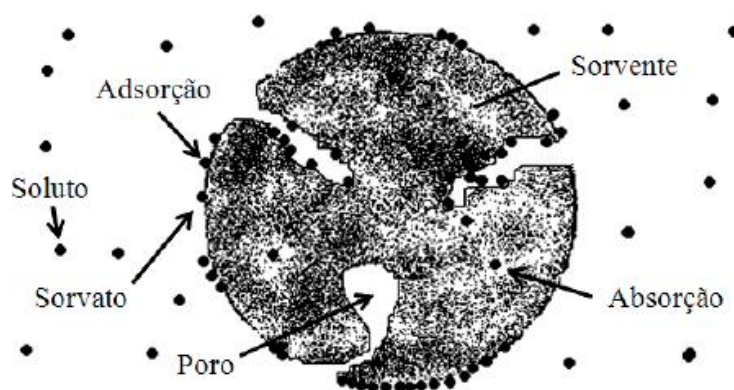
processos usados no tratamento de água removem alguns desreguladores endócrinos, em que o processo de adsorção em carvão ativado granuloso foi considerado a melhor tecnologia disponível para remoção de agrotóxicos e outros poluentes.

2.3 Sorção por carvão ativado

Sorção é um termo genérico que abrange os processos de adsorção e absorção. A adsorção por carvão ativado baseia-se na concentração e imobilização de um contaminante, líquido ou gasoso, na superfície do carvão ativado (MURANAKA, 2010). O poder adsorvente do carvão ativado provém de sua alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (GUILARDUCI *et al.*, 2006). Já na absorção ocorre a penetração do poluente no carvão ativado.

A Figura 2.5 ilustra o processo de sorção (adsorção e absorção) e os termos utilizados. Soluta é a espécie química a ser sorvida, enquanto que sorvente é o material sobre o qual a sorção ocorre. Depois de sorvido, o soluto passa a se chamar sorvato.

Figura 2.5: Processo de sorção (adsorção e absorção)



Fonte: Zanella (2012).

O carvão ativado, granuloso ou em pó, é produzido a partir de material com alto teor de carbono (madeira, lignina, casca de coco, grãos de café, bambu, carvão mineral, resíduos de petróleo, etc.) e tem diversas aplicações: na medicina em casos de envenenamento e overdose, impedindo a absorção do veneno pelo sistema gastrointestinal; na purificação de gases; na descoloração de soluções; na extração de metais; na captura de compostos orgânicos voláteis de tintas; no tratamento de água contendo compostos não biodegradáveis ou compostos orgânicos tóxicos (GORZA, 2012; MURANAKA, 2010).

O carvão ativado tem sido amplamente utilizado no tratamento de águas de abastecimento e de efluentes devido a sua efetiva remoção dos poluentes, conferindo alto grau de purificação de correntes líquidas ou gasosas contaminadas. Nos efluentes industriais é utilizado para remoção de cor, odor, sabor, poluentes orgânicos e inorgânicos (HARO, 2013).

O carvão ativado pode ser utilizado em pó ou granular. O carvão ativado em pó (CAP) é adicionado ao líquido a ser tratado e, após a adsorção, o carvão é separado por filtração, decantação ou centrifugação, não sendo possível sua regeneração. Já o carvão ativado granulado (CAG) é usado tanto na adsorção em fase líquida quanto em fase gasosa e pode ser regenerado após sua utilização (GORZA, 2012). A Tabela 2.4 mostra os principais usos, vantagens e desvantagens do CAG e do CAP.

Tabela 2.4: Comparação entre CAG e CAP

	CAG	CAP
Principais usos	<ul style="list-style-type: none"> • Controle dos compostos orgânicos tóxicos em águas subterrâneas. • Barreira contra picos ocasionais de produtos orgânicos tóxicos em águas superficiais e controle de compostos causadores de gosto e odor. • Controle de desinfecção de subprodutos (matéria orgânica natural). 	<ul style="list-style-type: none"> • Controle sazonal de compostos causadores de gosto e odor e de agrotóxicos presentes em baixas concentrações ($< 10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Menor taxa de utilização de carvão por unidade de volume de água tratada em relação ao CAP. 	<ul style="list-style-type: none"> • Facilmente adicionado à água captada ou instalações de coagulação para ocasional controle de compostos orgânicos.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Necessidade de tubulação para distribuir o fluxo e substituir o carvão saturado. • Compostos anteriormente adsorvidos podem desorver e, em alguns casos aparecer no efluente em concentrações superiores às presentes no afluente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Impraticável de se recuperar de lodos provenientes da etapa de coagulação. • Maior taxa de utilização de carvão por unidade de volume de água tratada em relação ao CAG.

Adaptado de Howe *et al.* (2012).

Alguns fatores influenciam a eficiência do carvão ativado em água (MURANAKA, 2010):

- Tipo de composto a ser removido – compostos com peso molecular maior que 45 g.mol^{-1} e baixa solubilidade são mais bem adsorvidos;
- Concentração do composto a ser removido – quanto maior a concentração para uma dada vazão, maior a quantidade de carvão necessária;
- Presença de outros compostos orgânicos que podem competir pelos sítios ativos de adsorção;
- pH da solução – compostos ácidos são mais bem adsorvidos em pH ácido.

Após a adsorção de compostos tóxicos, o carvão ativado torna-se um resíduo perigoso, devendo ser tratado ou disposto de forma apropriada. A viabilidade econômica do processo de adsorção está diretamente relacionada com a possibilidade de reuso do carvão ativado. Na etapa de regeneração do adsorvente, o poluente geralmente é removido por arraste de vapor ou extraído por solvente. O poluente concentrado na regeneração não é convertido em outros compostos tóxicos e deve ser tratado ou descartado apropriadamente (POLAERT; WILHELM; DELMAS, 2002; MURANAKA, 2010).

2.4 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético, mais conhecido como 2,4-D, foi sintetizado em 1941, tornando-se o primeiro marco relevante no controle químico moderno (POKORNY, 1941, apud OLIVEIRA JUNIOR; CONSTANTIN; INOUE, 2011). As propriedades dos derivados dos ácidos fenoxiacéticos sobre o crescimento das plantas foram descobertas durante a segunda guerra mundial e, após o fim desta guerra, anunciou-se a ação do 2,4-D como herbicida seletivo (HAMMER & TUKEY, 1944; MARTH & MICHELL, 1944, apud OLIVEIRA JUNIOR; CONSTANTIN; INOUE, 2011).

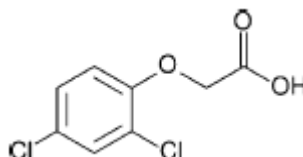
A Tabela 2.5 apresenta algumas características do 2,4-D e a Figura 2.6 mostra a sua estrutura química.

Tabela 2.5: Características do 2,4-D

Fórmula molecular	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Massa molar	221,02 g.mol ⁻¹
Grupo químico	Ácido ariloxialcanóico
Classificação toxicológica	Classe I

Fonte: ANVISA (2015); Loureiro (2012).

Figura 2.6: Estrutura química do 2,4-D



Fonte: Hameed, Salman e Ahmad (2009).

Combinado com outro herbicida, o ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético ou apenas 2,4,5-T, o 2,4-D deu origem ao Agente Laranja utilizado na guerra do Vietnã – guerra nunca declarada, contrariando a Convenção de Genebra, e que terminou em abril de 1975 com a evacuação dos americanos de Saigon. O Agente Laranja, que na verdade, é incolor, recebeu este nome porque era armazenado em barris identificados com tarja laranja. Foi utilizado em larga escala pelo exército norte-americano para desfolhar partes da selva com o objetivo de facilitar os ataques e em plantações para cortar os suprimentos alimentares dos vietcongues. O Agente Laranja foi banido do uso militar em 1971 após expor tanto americanos quanto vietnamitas aos seus efeitos, que incluem câncer e deformidades em recém-nascidos (GRANDES GUERRAS, 2004).

Segundo dados de comercialização do IBAMA, dos dez ingredientes ativos mais vendidos no Brasil em 2013, o 2,4-D aparece em segundo lugar, perdendo apenas para o glifosato e seus sais. O 2,4-D é empregado na pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo (ANVISA, 2015). A morte das plantas suscetíveis ocorre, geralmente entre três e cinco semanas após a aplicação (OLIVEIRA JUNIOR; CONSTANTIN; INOUE, 2011).

Os produtos à base de 2,4-D são classificados, de forma geral, como perigosos ao meio ambiente (classe III); altamente transportáveis, muito persistentes e muito tóxicos

para organismos aquáticos e pouco tóxicos para organismos do solo, aves e abelhas (REBELO *et al.*, 2010).

Quanto à presença de 2,4-D em águas destinadas ao consumo humano, a portaria 2.914 de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde, em seu anexo VII, determina o valor máximo permitido de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a soma dos princípios ativos 2,4-D e 2,4,5-T (BRASIL, 2011).

Existem muitos estudos sobre a remoção de agrotóxicos por adsorção em carvão ativado tanto de água para abastecimento humano quanto de efluentes aquosos, devido à elevada contaminação das águas e aos efeitos negativos destes sobre o meio ambiente e à saúde humana (MEZZARI, 2002). A Tabela 2.6 apresenta alguns trabalhos científicos sobre adsorção de 2,4-D em carvão ativado.

Tabela 2.6: Trabalhos científicos sobre adsorção de 2,4-D em carvão ativado

	Adsorvente	Pureza 2,4-D	Principais condições	Efeitos analisados
Salman e Hameed (2010)	CAG comercial	97,9%	30°C; 1 g.L ⁻¹ CAG	pH (2 a 12); concentração inicial de 2,4-D
Hameed, Salman e Ahmad (2009)	CAG fabricação própria	95%	30°C; 1 g.L ⁻¹ CAG	pH (2 a 11); concentração inicial de 2,4-D
Kim, Kim e Cho (2005)	CAG comercial	-	298 K; 0,45 mol.m ⁻³ 2,4-D	pH (3,5;7,0;10,0)
Aksu e Kabasakal (2004)	CAG comercial	98%	1 g.L ⁻¹ CAG; extração com acetato de etila e ácido sulfúrico	pH (2 a 8); concentração inicial de 2,4-D; temperatura (25, 35 e 45°C)

Nos quatro trabalhos científicos apresentados na Tabela 2.6, a presença de 2,4-D nas amostras foi detectada por espectrofotometria (comprimento de onda de 284 nm nos três primeiros artigos citados e 282 nm no último). Todos concluíram, por meio de seus resultados experimentais, que o pH mais ácido testado foi o que apresentou a maior remoção do 2,4-D nas amostras sintéticas. Os três trabalhos que avaliaram o efeito da concentração inicial do poluente na adsorção concluíram que em concentrações iniciais menores chega-se à saturação do carvão ativado em menos tempo e a remoção do 2,4-D

é maior. Aksu e Kabasakal (2004) foram os únicos a analisar a influência da temperatura na adsorção e os resultados encontrados mostraram que a quantidade adsorvida de 2,4-D é maior em temperaturas maiores.

3 Materiais e Métodos

Optou-se pelo uso de carvão ativado para remover o poluente das amostras devido a sua eficácia e facilidade operacional. Já a escolha do princípio ativo baseou-se nas formas de detecção de agrotóxicos em água encontradas na literatura e disponíveis no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO).

3.1 Adsorbato e adsorvente

Para a realização dos experimentos foi utilizado o herbicida comercial Tordon® (herbicida seletivo de ação sistêmica), da empresa Dow AgroSciences Industrial Ltda, que apresenta dois ingredientes ativos em sua formulação, o 2,4-D e o Picloram, nas concentrações de 402,0 g.L⁻¹ e 103,6 g.L⁻¹, respectivamente. Líquido marrom escuro de pH 6,99 a 25°C (valor típico que pode ser ligeiramente diferente para um determinado lote do produto), totalmente solúvel em água (DOW AGROSCIENCES, 2013). O Tordon® é classificado como sendo de Classe I – Extremamente tóxico, segundo a Anvisa e de Classe III – Perigoso ao meio ambiente, pelo Ibama. Segundo bula que acompanha o produto, ele é altamente persistente no meio ambiente e é altamente móvel, apresentando alto potencial de deslocamento no solo, podendo atingir, principalmente, águas subterrâneas. É indicado para o controle de dicotiledôneas indesejáveis de porte arbóreo, arbustivo e subarbustivo em pastagens e para a erradicação de touças de eucalipto na reforma de áreas florestais.

O adsorvente utilizado foi carvão ativado em pó P.A. (purificado) da Dinâmica Química Contemporânea Ltda cujas especificações são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Especificações do CAP utilizado

Limites máximos de impurezas	Perda por secag. (120°C, 4h)	8,0%
	Ferro (Fe)	0,03%
	Metais pesados (como Pb)	0,005%
	Cloreto (Cl)	0,1%
	Sulfato (SO ₄)	0,01%
	Zinco (Zn)	0,001%
Absorção de azul de metileno (0,15% solução)		Mín. 2 mL/0,1 g

Fonte: Rótulo do produto (2015).

3.2 Equipamentos e condições experimentais

Os ensaios de adsorção foram realizados em frascos de vidro, com tampa, de 250 mL. Cada amostra continha 200 mL de solução preparada com água destilada e contaminada com o herbicida Tordon®.

Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente, utilizando-se agitador de Wagner (ACB Labor) com velocidade de rotação de 25 rotações por minuto para a agitação das amostras.

Após agitação, as amostras foram filtradas a vácuo e a detecção do 2,4-D residual foi feita com espectrofotômetro T80 + UV/VIS (PG Instruments Ltd) no comprimento de onda de 282 nm – pico de absorção de luz identificado pelo equipamento em varredura feita de 200 a 800 nm e que se aproxima do comprimento de onda encontrado na literatura para o 2,4-D.

Os seguintes parâmetros foram investigados em ensaios de adsorção, sem repetição: pH da solução, concentração de CAP e concentração inicial de poluente. A fotodegradação do 2,4-D em água também foi verificada.

3.3 Efeito do pH da solução

O efeito do pH na remoção do 2,4-D foi examinado variando-se o pH da solução de 2 a 6. O pH foi ajustado usando alíquotas de solução 0,1 M de HCl em pHmetro Digimed DM-22, com amostra sob agitação em agitador magnético.

Quatro amostras de 200 mL de solução inicial preparada com 300 $\mu\text{L.L}^{-1}$ do herbicida em água destilada e contendo 0,1 g de CAP foram agitadas por 15 minutos em agitador de Wagner, em temperatura ambiente. Após o tempo de adsorção estabelecido, cada amostra foi filtrada a vácuo e sua absorbância medida no espectrofotômetro no comprimento de onda de 282 nm.

3.4 Efeito da concentração de CAP

Variou-se a quantidade de CAP de 0,10 a 0,65 g em amostras de 200 mL contendo 300 $\mu\text{L.L}^{-1}$ de Tordon®, sem modificar o pH da solução (pH 6-7). As amostras foram agitadas

por 15 minutos e, após este tempo, foram filtradas a vácuo e a absorvância medida em 282 nm.

3.5 Efeito da concentração inicial do poluente

Sem alterar o pH da solução (pH 6-7) e utilizando 0,20 g de CAP, em temperatura ambiente, amostras de 200 mL com 150 e 300 $\mu\text{L.L}^{-1}$ de Tordon® foram agitadas por tempos pré-determinados. Após a adsorção as amostras foram filtradas a vácuo e a absorvância medida em 282 nm.

3.6 Degradação do 2,4-D em água

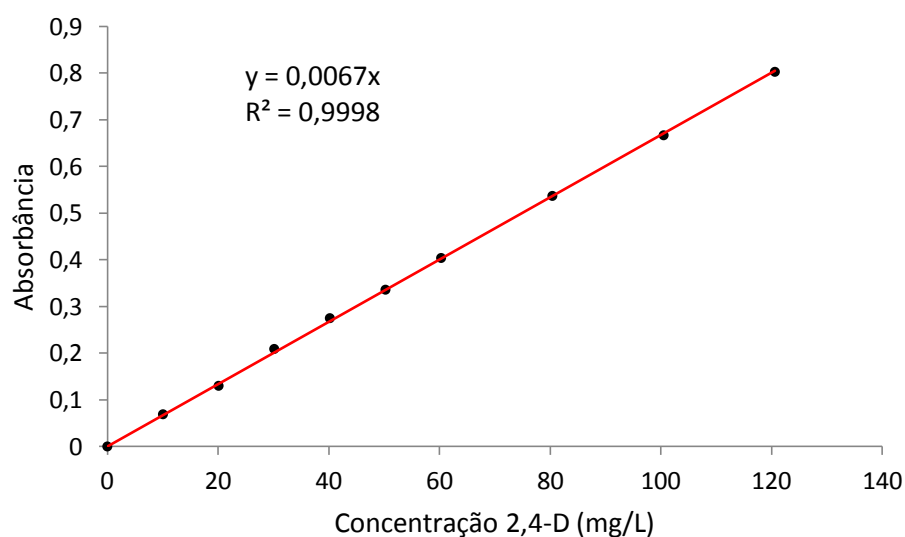
Solução preparada com 300 $\mu\text{L.L}^{-1}$ de Tordon® em água destilada foi mantida em balão volumétrico fechado e exposta apenas à radiação ultravioleta de lâmpadas fluorescentes do laboratório, em temperatura ambiente. Por um período de trinta e três dias esta solução foi analisada no espectrofotômetro, em comprimento de onda de 282 nm, para verificar a degradação do 2,4-D nestas condições experimentais.

4 Resultados

Amostras contaminadas com glifosato, presente na formulação do herbicida comercial Glifosato Atanor 48, foram analisadas por cromatografia iônica (cromatógrafo iônico Metrohm 883 Baisc IC plus), porém não foi possível definir, dentre os picos do cromatograma gerado, qual correspondia a este princípio ativo. O glifosato também foi analisado por espectrofotometria, mas a absorvância foi nula na região de radiação de ultravioleta a visível. Testou-se então o segundo princípio ativo mais vendido no Brasil em 2013, o 2,4-D, por espectrofotometria e obteve-se pico de absorvância em comprimento de onda compatível com o encontrado em artigos científicos.

Depois de definido o método de remoção (adsorção em carvão ativado), o princípio ativo (2,4-D) e a sua forma de detecção (espectrofotometria), o primeiro resultado obtido foi a curva de calibração do poluente para o espectrofotômetro do LACOURO (Figura 4.1). Esta curva de calibração forneceu a relação linear entre a absorvância medida e a concentração de 2,4-D, em mg.L^{-1} . Na sequência, analisou-se o efeito do pH da solução, da concentração de CAP e, por fim, da concentração inicial do poluente na adsorção. A degradação do 2,4-D em água também foi verificada. Foi considerada a concentração de 2,4-D que consta na bula do Tordon® ($402,0 \text{ g.L}^{-1}$) e desconsiderada a possível influência do Picloram sobre os resultados.

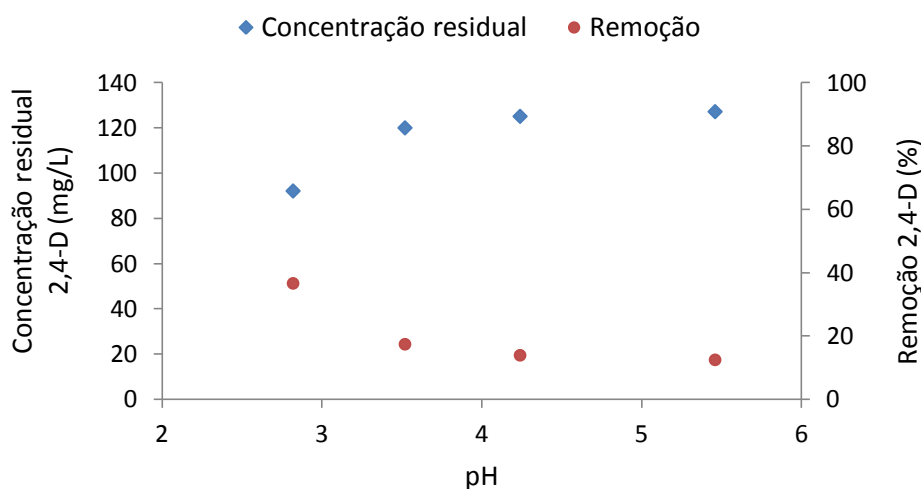
Figura 4.1: Curva de calibração do 2,4-D para o espectrofotômetro utilizado nos experimentos



4.1 Efeito do pH da solução na adsorção

A absorvância da solução inicial com $300 \mu\text{L.L}^{-1}$ de Tordon®, em 282 nm, antes da inserção do CAP, foi de 0,973, o que corresponde a $147,015 \text{ mg.L}^{-1}$ de 2,4-D. A Figura 4.2 apresenta o efeito do pH da solução na adsorção de 2,4-D por 0,10 g de CAP após 15 minutos de agitação.

Figura 4.2: Efeito do pH na adsorção de 2,4-D após 15 minutos de agitação da solução contendo $300 \mu\text{L.L}^{-1}$ de Tordon® com 0,10 g de CAP



Observa-se que a amostra com pH ajustado em 2-3 apresentou a menor concentração residual de 2,4-D após 15 minutos de agitação da solução contendo $300 \mu\text{L.L}^{-1}$ de Tordon® e 0,10 g de CAP. Esta amostra teve sua concentração reduzida de $145,224 \text{ mg.L}^{-1}$ para $92,090 \text{ mg.L}^{-1}$ de 2,4-D, concentração menor que nas demais amostras, que mantiveram pequena diferença entre elas. Em pH 5-6, a concentração de 2,4-D passou para $127,164 \text{ mg.L}^{-1}$ enquanto que em pH 3-4 ficou em $120,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

Os resultados obtidos mostram que quanto mais ácida a solução, maior é a adsorção do 2,4-D em carvão ativado em pó. Isto já era esperado, pois Salman e Hameed (2010); Hameed, Salman e Ahmad (2009); Kim, Kim e Cho (2005); Aksu e Kabasakal (2004) mostraram em seus experimentos que, quanto mais ácida a solução, maior é a adsorção do 2,4-D por carvão ativado granulado.

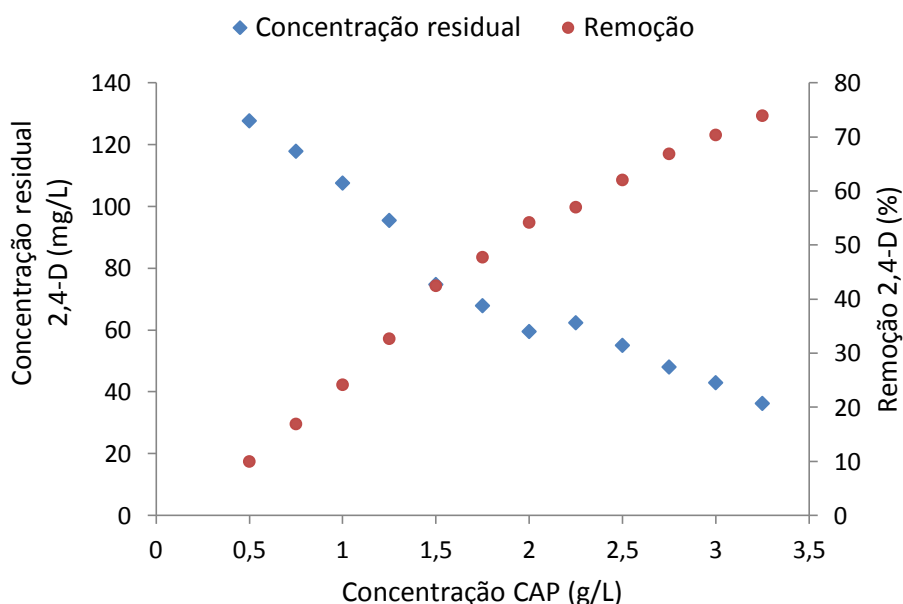
A amostra com pH 2-3 teve 36,59% de 2,4-D removido em 15 minutos de adsorção enquanto que em pH 5-6 a remoção foi de 12,44%. Apesar dos resultados obtidos, que mostram uma eficiência de remoção maior para o pH 2-3, optou-se por não modificar o

pH da solução contendo Tordon® (pH 6-7) nos experimentos posteriores devido à grande quantidade necessária de solução 0,1 M de HCl para se chegar ao pH 2-3.

4.2 Efeito da concentração de CAP

A influência da quantidade de CAP na remoção de 2,4-D das amostras foi determinada sem modificação do pH da solução e tempo de adsorção de 15 minutos, variando a massa de CAP de 0,10 a 0,65 g. A Figura 4.3 mostra o efeito da concentração do CAP na concentração final e o percentual de remoção de 2,4-D em amostras de 200 mL com $300 \mu\text{L.L}^{-1}$ de Tordon®.

Figura 4.3: Efeito da variação da concentração de CAP na remoção de 2,4-D após 15 minutos de adsorção



A Figura 4.3 mostra que, com o aumento da concentração de CAP, a concentração residual de 2,4-D diminui linearmente. Quanto maior a quantidade de adsorvente, maior foi a remoção do poluente. Das doze amostras, a que apresentou maior remoção de 2,4-D (73,96%) foi a que continha a maior massa de CAP, 0,65 g ($3,25 \text{ g.L}^{-1}$). A amostra com menor quantidade de adsorvente, 0,1 g ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$), removeu apenas 9,99% de 2,4-D nos 15 minutos de agitação. Segundo Zanella (2012), o aumento da quantidade de sólido sorvente no sistema possibilita o aumento da área de sorção e, desta forma, o teor de poluente na solução é reduzido.

Contudo, esperava-se que, com o aumento da concentração de sorvente no sistema, a concentração residual de 2,4-D diminuísse gradativamente até permanecer praticamente constante a partir de certa quantidade de CAP. Acredita-se que esta situação não foi atingida devido ao baixo tempo de adsorção (15 minutos).

Haro (2013), em seus ensaios de adsorção de bisfenol-A, pode determinar a concentração de carvão ativado adequada do ponto de vista econômico do processo para a remoção do poluente a partir do estudo do efeito da concentração de sólido sorvente sobre a concentração residual do adsorvente, fixando-se pH da solução, concentração inicial de bisfenol-A e tempo de sorção (trinta minutos).

Özer *et al.* (2004) também chegaram a uma concentração ideal de farelo desidratado de trigo na adsorção de cobre e citam fatores que contribuem para que a concentração residual do poluente permaneça praticamente constante a partir de certa quantidade de sorvente. O primeiro e mais importante fator é que alguns sítios de adsorção permanecem insaturados durante o processo de adsorção. A segunda causa pode ser a agregação/aglomeração de partículas adsorventes na amostra, o que levaria a uma diminuição da área superficial e um aumento do comprimento do percurso da difusão. A interação das partículas poluentes com uma alta concentração de adsorvente também pode contribuir para dessorver íons ligados fracamente na superfície do sorvente.

4.3 Efeito da concentração inicial do poluente

Para determinar o efeito da concentração inicial do 2,4-D, o pH da solução não foi alterado e utilizou-se 0,20 g de sólido sorvente. Para estes ensaios, esperava-se utilizar a massa de CAP ótima obtida ao estabilizar a remoção do poluente a partir de determinada concentração de adsorvente no experimento anterior, o que não foi possível. A Figura 4.4 e a Figura 4.5 apresentam o efeito da concentração inicial de Tordon® na remoção do 2,4-D para duas diferentes concentrações.

Figura 4.4: Efeito da concentração inicial de Tordon® na concentração residual de 2,4-D para duas diferentes concentrações

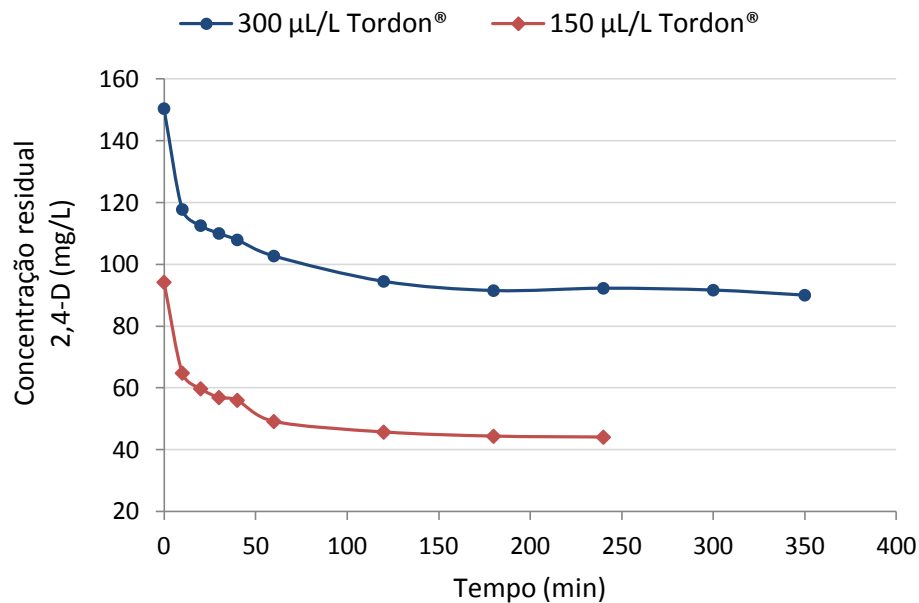
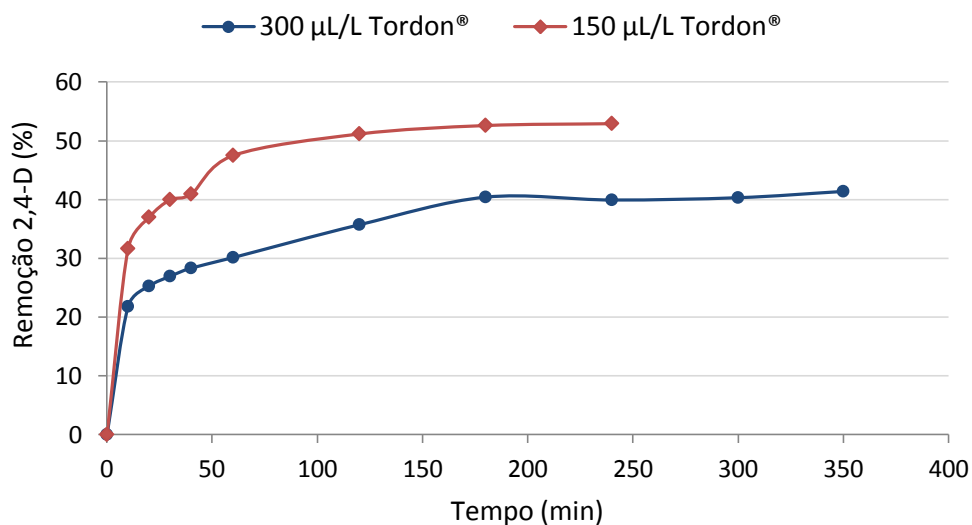


Figura 4.5: Remoção de 2,4-D para duas concentrações iniciais diferentes de Tordon®



A amostra com concentração inicial de $150 \mu\text{L.L}^{-1}$ de Tordon® atingiu a saturação do CAP em aproximadamente 120 minutos o que correspondeu a uma remoção de 51,20% de 2,4-D. Já a amostra com $300 \mu\text{L.L}^{-1}$ de Tordon® e que atingiu a saturação em 180 minutos, apresentou remoção de aproximadamente 40,43%.

Os resultados mostraram que a saturação do carvão ativado é atingida em menor tempo para a solução com menor concentração do poluente. Hameed, Salman e Ahmad (2009); Salman e Hameed (2010); Aksu e Kabasakal (2004) também analisaram o efeito da

concentração inicial do 2,4-D na adsorção e chegaram a esta conclusão a partir dos resultados experimentais que obtiveram.

Zanella (2012) explica que, inicialmente, todos os sítios ativos na superfície do carvão estão livres, o que resulta em uma rápida sorção. Próximo da saturação, a eficiência de remoção cresce lentamente, pois o número de sítios livres diminui, chegando próximo ao ponto de saturação do poluente sorvido no carvão.

Aksu e Kabasakal (2004) explicam que a concentração do poluente cai rapidamente no início, antes da difusão no interior da partícula começar a controlar a cinética de adsorção. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que um aumento da concentração inicial de 2,4-D resultou numa diminuição da velocidade inicial de adsorção.

4.4 Degradação do 2,4-D em água

A solução preparada com $300 \mu\text{L.L}^{-1}$ de Tordon® em água destilada foi mantida em balão volumétrico fechado e exposta apenas à radiação ultravioleta de lâmpadas fluorescentes do laboratório, em temperatura ambiente. Por um período de trinta e três dias esta solução foi analisada no espectrofotômetro para verificar a degradação do 2,4-D em água.

A absorvância da solução medida no dia de sua preparação, em comprimento de onda de 282 nm, manteve-se praticamente constante até a última medição, trinta e três dias depois, o que evidencia a persistência do 2,4-D em água, nas condições experimentais citadas.

Segundo a Organização Mundial da Saúde (2003), o 2,4-D é rapidamente biodegradado em água, embora possa ser degradado por fotólise perto da superfície. A meia-vida do 2,4-D na água pode variar de uma a várias semanas sob condições aeróbias e pode ser superior a 120 dias sob condições anaeróbias; a meia-vida no solo é relatada como variando de quatro a sete dias na maioria dos tipos de solo e até seis semanas em solos ácidos.

5 Conclusões

Após testar a detecção do glifosato, princípio ativo mais vendido no Brasil em 2013, por cromatografia iônica e por espectrofotometria sem sucesso, testou-se o segundo princípio ativo mais vendido, o 2,4-D por espectrofotometria e obteve-se absorção de radiação em 282 nm.

O 2,4-D foi removido de amostras sintéticas de água por adsorção em carvão ativado em pó, em temperatura ambiente. Analisou-se o efeito do pH da solução, da concentração de CAP e, por fim, da concentração inicial do poluente na adsorção. A degradação do 2,4-D em água por radiação ultravioleta de lâmpadas fluorescentes também foi verificada.

Como era esperado, a adsorção do 2,4-D é dependente do pH da solução – quanto mais ácida a solução, maior é a quantidade adsorvida pelo carvão ativado. Apesar do pH 2-3 ter apresentado a melhor adsorção, o pH da solução contendo Tordon® não foi modificado nos experimentos posteriores devido à grande quantidade necessária de solução 0,1 M de HCl para se chegar ao pH 2-3.

O efeito da quantidade de adsorvente na remoção do 2,4-D também foi avaliado. Os resultados obtidos mostraram que a concentração residual de 2,4-D diminuiu linearmente com o aumento da concentração de carvão ativado. Contudo, esperava-se que, com o aumento da concentração de sorvente no sistema, a concentração residual de 2,4-D diminuísse gradativamente até permanecer praticamente constante a partir de certa quantidade de CAP. Acredita-se que esta situação não foi atingida devido ao baixo tempo de adsorção fixado.

A concentração inicial do poluente é outro fator que influenciou a eficiência de adsorção. Os dados obtidos mostraram que, em concentrações menores do poluente a remoção é maior e a saturação do carvão ativado é atingida mais rapidamente.

Quanto à degradação do 2,4-D em água, as medições mostraram que a concentração do poluente manteve-se praticamente inalterada por um período de trinta e três dias após a preparação da solução que ficou exposta à radiação ultravioleta das lâmpadas fluorescentes do laboratório e em temperatura ambiente.

Os resultados obtidos nos experimentos comprovaram que a adsorção de 2,4-D com carvão ativado é eficiente na remoção deste poluente da água sendo que, se bem ajustadas as variáveis de operação, sua eficiência pode aumentar. Estudos sobre a viabilidade econômica da utilização do carvão ativado em pó são necessários visto que a sua regeneração é inviável e, após adsorção, o adsorvente torna-se um resíduo perigoso que deve ser disposto de forma apropriada.

6 Referências

AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 35, p. 223-240, 2004.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home>>. Acesso em: 01 out. 2015.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Cartilha sobre agrotóxicos**. Série Trilhas do Campo. Brasília: 2011. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/9e0b790048bc49b0a4f2af9a6e94f0d0/Cartilha.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 01 out. 2015.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, p. 651-666, 2007.

BRASIL. **Portaria nº 2.914**, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 01 out. 2015.

BRASIL. **Decreto nº 4.074**, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm>. Acesso em: 01 out. 2015.

BRASIL. **Manual de procedimentos de vigilância em saúde ambiental relacionada à qualidade da água para consumo humano**. Brasília: Ministério da Saúde, 2006.

BRASIL. **Programa Nacional de Vigilância em Saúde Ambiental relacionada à qualidade da água para consumo humano**. Brasília: Ministério da Saúde, 2005.

CHAIM, A.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. **Manejo de agrotóxico e qualidade ambiental**: manual técnico. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 1999.

DOW AGROSCIENCES. **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISPQ**. 2013. Disponível em:

<http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDAS/dh_0929/0901b8038092981f.pdf?filepath=br/pdfs/noreg/013-01049.pdf&fromPage=GetDoc>. Acesso em: 15 set. 2015.

GORZA, N. L. **Remoção de agrotóxicos em uma instalação piloto de tratamento de águas de abastecimento do tipo convencional, associado à pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

GRANDES GUERRAS: Guerra do Vietnã 1965-1975. São Paulo: Abril, out., 2004.

GUILARDUCI, V. V. S. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, p. 1226-1232, 2006.

HAMEED, B. H.; SALMAN, J. M.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 121-126, 2009.

HARO, N. K. **Remoção de bisfenol-A por adsorção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

HOWE, K. J. *et al.* **Principles of water treatment**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/index.php>>. Acesso em: 01 out. 2015.

KIM, T. Y.; KIM, S. Y.; CHO, S. J. Adsorption and separation characteristics of herbicides onto activated carbon. **Adsorption**, v. 11, p. 217-221, 2005.

LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011.

Organização Mundial da Saúde. **2,4-D in drinking-water**: background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Switzerland, 2003.

ÖZER, A.; ÖZER, D.; ÖZER, A. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 2183-2191, 2004.

POLAERT, I.; WILHELM, A. M; DELMAS, H. Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption-oxidation process on activated carbon. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 1585-1590, 2002.

REBELO, R. M.; CALDAS, E. D. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. **Química Nova**, v. 37, p. 1199-1208, 2014.

REBELO, R. M. *et al.* **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma bordagem ambiental**. Brasília: Ibama, 2010.

SALMAN, J. M.; HAMEED, B. H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular active carbon. **Desalination**, v. 256, p. 129-135, 2010.

ZANELLA, O. **Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂**: estudo de ciclos de sorção/regeneração. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ZINI, L. B. *et al.* Avaliação da presença de agrotóxicos na água para consumo humano em captações da bacia hidrográfica do Alto Jacuí. **XIV Oktoberforum** (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.