

Remoção do 2,4-D em amostras de águas pela adsorção em leitos fixos de carvão ativado granular em escala reduzida

Removal of 2,4-D in water samples by adsorption in fixed beds of granular activated carbon on reduced scale

Edumar Ramos Cabral Coelho^{1*} , Andréia do Rozário² 

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar, por meio dos testes rápidos de coluna em escala reduzida, a capacidade de adsorção do carvão ativado granular (CAG) na remoção do ácido 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D) em amostras de água ultrapura e de água filtrada proveniente de estação de tratamento de água. Os valores da capacidade de adsorção obtidos a partir de amostras de água ultrapura foram 67% superiores aos obtidos para água com presença de matéria orgânica natural (MON). A MON influenciou fortemente a remoção de 2,4-D competindo pelos sítios de adsorção do carvão ativado e diminuiu a capacidade de adsorção para 7,43 mg 2,4-D por grama de CAG. Para a concentração de 2,4-D no afluente igual a $7089 \pm 104 \mu\text{g.L}^{-1}$ e relação $\text{volume}_{\text{água}}/\text{volume}_{\text{CAG}}$ estimado em 766, foi possível produzir água com concentração de 2,4-D inferior a $30 \mu\text{g.L}^{-1}$, como recomendado pela Portaria Brasileira de Potabilidade de Água, do Ministério da Saúde (Portaria MS nº 2.914/2011).

Palavras-chave: adsorção; 2,4-D; carvão ativado granular; matéria orgânica natural; testes rápidos de coluna em escala reduzida.

ABSTRACT

The aim of this study was to assess by means of rapid tests of small-scale column the adsorption capacity of granular activated carbon (GAC) for removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from samples of ultrapure water and filtered water from a water treatment plant. The adsorption capacities values obtained from distilled water samples were 67% higher than those obtained for water having natural organic matter (NOM). NOM strongly influenced the removal of 2,4-D, competing for GAC adsorption sites, and decreasing its adsorption capacity to 7 mg 2,4-D g⁻¹ CAG. For 2,4-D concentration of $7089 \pm 104 \mu\text{g L}^{-1}$ and the water treated volume/GAC volume at 766, it was possible to produce treated water with 2,4-D concentration less than $30 \mu\text{g L}^{-1}$ as recommended by Brazilian Drinking Water Legislation of the Ministry of Health (Portaria MS 2914/2011).

Keywords: adsorption; 2,4-D; granular activated carbon; natural organic matter; Rapid Small-Scale Column Tests.

INTRODUÇÃO

O papel cada vez mais relevante dos agrotóxicos na produção de alimentos em larga escala tem resultado na ampliação de seu uso em nível mundial. O impacto ambiental dos agrotóxicos no meio ambiente e na saúde pública tem sido reportado por vários pesquisadores. Na saúde, podem causar danos ao sistema reprodutor e têm também papel estabelecido como precursores de câncer. Segundo as informações fornecidas pela base de dados da Pesticide Action Network (PAN, 2010), o ácido 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D) apresenta toxicidade moderada, é potencialmente cancerígeno e suspeito de causar alterações endócrinas.

A Portaria do Ministério da Saúde (MS) nº 2.914/2011 (BRASIL, 2011) estabelece, para somatória dos ácidos 2,4-D e 2,4,5-triclorofenoxyacético (2,4,5-T), o valor máximo permitido de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) classificou o 2,4-D como extremamente tóxico (Classe I) para a saúde (BRASIL, 2003a).

O Brasil destaca-se no cenário mundial como o maior consumidor de agrotóxicos da América Latina, respondendo por 86% do consumo desses produtos (IBGE, 2015). Nesse contexto, a classe de agrotóxicos mais intensamente aplicada é a dos herbicidas (mais de 50% do total), seguida pelos inseticidas, fungicidas e acaricidas. Entre os herbicidas,

¹Universidade Federal do Espírito Santo - Vitória (ES), Brasil.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo - Vitória (ES), Brasil.

*Autor correspondente: edumar.coelho@ufes.br

Recebido: 19/07/2017 - Aceito: 13/04/2018 - Reg. ABES: 182897

um dos princípios ativos mais utilizados é o 2,4-D, autorizado no Brasil para aplicação nas culturas de soja (em pré-plantio), milho, cana-de-açúcar, café, trigo, aveia, centeio, arroz e pastagem formada (IBAMA, 2010). Possui caráter polar e ácido, pKa igual a 2,87; solubilidade em água igual a 900 mg.L⁻¹ a 25°C, massa molar de 21,02 g.mol⁻¹ e largura molecular de 2,074 Å (CHINGOMBE; SAHA; WAKEMAN, 2006). Sua fórmula estrutural está representada na Figura 1.

Segundo Stackelberg *et al.* (2007) e Jin e Peldszuz (2012), o processo de tratamento de água por ciclo completo não tem sido efetivo na remoção de microcontaminantes, tais como o 2,4-D. Entre as tecnologias propostas para remoção de microcontaminantes, a adsorção em carvão ativado é considerada uma das mais efetivas para remoção de substâncias causadoras de gosto e odor, compostos orgânicos sintéticos, substâncias formadoras de cor, subprodutos de desinfecção, constituintes inorgânicos e agrotóxicos (CORWIN; SUMMERS, 2012; REN *et al.*, 2011; SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011).

O carvão ativado é constituído de uma estrutura composta de macroporos, mesoporos e microporos e possui grande área superficial, o que o torna atrativo para remoção de moléculas orgânicas presentes em águas para abastecimento. As propriedades físicas de superfície são frequentemente influenciadas pela área superficial específica (ASE) e pelo tamanho dos poros, enquanto as propriedades químicas dependem da natureza de grupos ácidos ou básicos e, também, da presença ou ausência desses grupos sobre sua superfície. Para o adsorvato, as principais características que influenciam na sua adsorção são: o tamanho molecular, a polaridade e as características ácidas ou básicas, medidas pelas constantes de acidez (Ka) ou de basicidade (Kb). No caso de um adsorvato como o 2,4-D, a natureza dos grupos substituintes dos anéis aromáticos também é um fator de influência (CASTILLA, 2004).

A remoção de contaminantes químicos, pelo processo de adsorção, é influenciada pelas propriedades do adsorvente e do adsorvato, pela temperatura, pelo tempo de contato e pelas características do meio líquido com suas espécies competitivas (JIANG; ADAMS, 2006). Em águas naturais, o processo de adsorção apresenta limitação pela presença de substâncias orgânicas e inorgânicas, que poderão competir com o adsorvato

pelos sítios ativos do carvão ou bloquear os seus poros (ERSAN *et al.*, 2016). A matéria orgânica natural (MON) de baixo peso molecular tem sido apontada como a principal causa de competição, enquanto a de maior peso molecular causa bloqueio dos poros, impedindo acesso do microcontaminante aos microporos (HUMBERT *et al.*, 2008). Por causa das variações das características da MON em águas naturais, torna-se difícil prever a extensão da adsorção e a competição em sistemas multicomponentes, sendo necessária a obtenção experimental de isoterms de adsorção ou a execução de testes de adsorção em colunas.

A adsorção em leitos fixos de carvão ativado granular (CAG) permite o contato contínuo entre o adsorvato e adsorvente, resultando em aumento da utilização do adsorvente, maior facilidade no controle do processo e melhor relação custo *versus* eficiência, quando comparado à aplicação do carvão ativado pulverizado (SCHIDEMAN *et al.*, 2007; SCHARF *et al.*, 2010). De acordo com Heijman e Hopman (2009), se a relação entre o volume de água tratada e o volume de carvão ativado é a mesma e a competição entre o agrotóxico é também considerada constante, as condições cinéticas e de competição estão combinadas em um único experimento, sendo suficiente a predição da curva de ruptura.

No dimensionamento e na determinação da capacidade de adsorção de sistemas de CAG, além da estação piloto, podem ser utilizados os testes rápidos de colunas em pequena escala ou escala reduzida (*rapid small-scale column tests* — RSSCT). Espera-se que os resultados dos testes em pequena escala produzam curva de ruptura semelhante à curva que ocorreria em escala real. Segundo Crittenden *et al.* (1987), a principal vantagem dos testes em pequena escala é que o tempo de ensaio é minimizado para atingir a curva de ruptura. Além disso, garante-se o uso de uma amostra de água coletada no mesmo dia, evitando variações significativas em suas propriedades físico-químicas (MATSUI; KNAPPE; TAKAGI, 2002). A norma da American Society for Testing and Materials (ASTM) D 6586-03 (ASTM, 2008) estabelece critérios para a realização dos ensaios em RSSCT para determinação da curva de ruptura.

O objetivo do presente estudo foi avaliar a remoção do 2,4-D em amostras de águas de diferentes qualidades por meio da adsorção em leitos fixos de CAG, com o uso dos RSSCT, para determinação do tempo de ruptura e da capacidade de adsorção na produção de efluente com valor igual ou inferior a 30 µg.L⁻¹, estabelecido pela Portaria MS nº 2.914/2011 (BRASIL, 2011).

METODOLOGIA

Caracterização do carvão ativado granular e das amostras de água

O CAG utilizado na pesquisa foi obtido comercialmente, sendo produzido, segundo dados do fabricante, a partir da casca de coco por

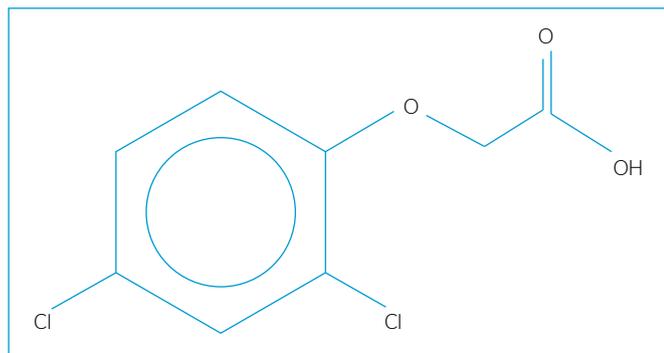


Figura 1 - Fórmula estrutural plana do ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

meio do processo de ativação física. Esse CAG possuía granulometria na faixa de 60 a 80 Mesh (entre 0,177 e 0,250 mm), conforme sugerido por Crittenden, Berrigan e Hand (1986).

O material foi caracterizado para os seguintes parâmetros:

- densidade aparente: ASTM D 2854 (ASTM, 1996);
- ASE: Brunauer, Emmett e Teller (BET) — N_2 a 77K;
- distribuição de porosidade: *quenched solid density functional theory* (QSDFT);
- número de iodo: ASTM D 4607 (ASTM, 1994);
- espectroscopia no infravermelho (*Fourier transform infrared spectroscopy* — FTIR);
- pH da água de lavagem do CAG: ASTM D 6851 (ASTM, 2002).

A preparação do carvão para montagem das colunas seguiu as recomendações da ASTM D 6586 (ASTM, 2008).

Os experimentos foram conduzidos em dois tipos de água, com adição de 2,4-D, para verificar a influência da MON na capacidade de adsorção. No primeiro ensaio foi utilizada água ultrapura e no segundo, água filtrada proveniente de estação de tratamento de água (ETA) após tratamento por filtração direta descendente. Durante os ensaios, a temperatura do laboratório foi mantida em $21 \pm 1^\circ\text{C}$.

Os parâmetros físico-químicos de caracterização foram pH, turbidez, condutividade, absorvância a 254 nm, cor verdadeira e alcalinidade, utilizando-se as metodologias estabelecidas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2000).

Para o preparo das soluções de alimentação das colunas de leito fixo, as amostras de água foram fortificadas com 2,4-D na concentração teórica inicial de $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. As soluções foram filtradas em membrana de fibra de vidro com $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade, conforme orientação da norma ASTM D 6586-03 (ASTM, 2008). O pH foi ajustado para 6,5 com solução aquosa de hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Preparo dos padrões, amostragem e procedimento analítico para determinação da concentração de 2,4-D

Foi preparada solução estoque de 2,4-D (Sigma Aldrich, Estados Unidos) em acetonitrila (J.T. Baker, Estados Unidos) na concentração de $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. O solvente foi previamente filtrado em membrana filtrante para solvente orgânico (porosidade de $0,22 \mu\text{m}$, Sartorius) e a solução foi mantida em frascos âmbar a 4°C .

As análises para quantificação do 2,4-D foram realizadas em cromatógrafo líquido da marca Shimadzu CBM-20A, com desgaseificador DGU-20AS, bombas LC-20AT, injetor automático SIL-20AHT, forno CTO-20A e detector de arranjo de diodos (DAD) SPD-M20A com o espectro de absorção em uma faixa de 190 a 300 nm. Utilizou-se uma coluna C-18 (Lichrospher 100 RP-18, $5 \mu\text{m}$, $250 \times 4 \text{ mm}$) acoplada a uma pré-coluna (Lichrospher 100 RP-18, $5 \mu\text{m}$, $4 \times 4 \text{ mm}$), em condições

isocráticas com fase móvel constituída por mistura ($42:58 \text{ v}\cdot\text{v}^{-1}$) de acetonitrila/água (acidificada com H_3PO_4 — $\text{pH} = 3,2$) com vazão de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura do forno da coluna foi fixada em 30°C e o volume de injeção da amostra foi de $20 \mu\text{L}$. O comprimento de onda utilizado para identificação e quantificação do 2,4-D, por calibração externa, foi de 200 nm. Os dados foram processados utilizando o *software* LCSolutions (versão 2.1).

A etapa de extração em fase sólida (EFS) foi adaptada do método proposto por Faria (2004). Os parâmetros avaliados para a validação do método de EFS por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de fotodiodo (EFS-CLAE-DAD) foram: linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ); recuperação e precisão foram determinados de acordo com a Resolução nº 899/2003 da ANVISA (BRASIL, 2003b).

Sistema adsorativo em escala reduzida

Para a determinação dos parâmetros a serem utilizados em sistemas adsorativos de leitos fixos em escala reduzida, foram utilizados dados obtidos a partir de sistemas adsorativos em escala real e as equações sugeridas por Crittenden *et al.* (1987).

O cálculo do tempo de contato em leito vazio (TCLV) para coluna em escala reduzida foi realizado de acordo com a Equação 1.

$$\frac{\text{TCLV}_{\text{reduzida}}}{\text{TCLV}_{\text{real}}} = \left[\frac{d_{\text{reduzida}}}{d_{\text{real}}} \right]^{2-x} \quad (1)$$

Em que:

$\text{TCLV}_{\text{reduzida}}$ = tempo de contato em leito vazio para coluna em escala reduzida (min);

$\text{TCLV}_{\text{real}}$ = tempo de contato em leito vazio para coluna em escala real (min);

d_{reduzida} = diâmetro médio da partícula de CAG usada na coluna em escala reduzida (mm);

d_{real} = diâmetro médio da partícula de CAG usada na coluna em escala real (mm);

x = fator de difusividade intrapartícula, sendo igual a 0 para difusividade constante, e igual a 1 para difusividade proporcional.

Em relação à determinação do valor para o fator de difusividade intrapartícula, dois conceitos devem ser lembrados: o da difusividade constante (DC), que assume que o coeficiente de difusão do adsorvato é independente do tamanho da partícula de CAG; e o da difusividade proporcional (DP), que assume que o coeficiente de difusão é linearmente dependente do tamanho da partícula de CAG (CRITTENDEN *et al.*, 1987). Segundo Snoeyink e Summers (1999), para a DC, as vazões variam de 50 a $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; e para a DP as vazões variam de 5 a $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

O cálculo da taxa de aplicação superficial para coluna em escala reduzida foi realizado conforme a Equação 2.

$$TAS_{reduzida} = TAS_{real} \cdot \frac{d_{real}}{d_{reduzida}} \cdot \frac{Re_{reduzida}}{Re_{real}} \quad (2)$$

Em que:

$TAS_{reduzida}$ = taxa de aplicação superficial para coluna em escala reduzida ($m \cdot h^{-1}$);

TAS_{real} = taxa de aplicação superficial para a coluna em escala real ($m \cdot h^{-1}$);

d_{real} = diâmetro médio da partícula de CAG usada na coluna em escala real (mm);

$d_{reduzida}$ = diâmetro médio da partícula de CAG usada na coluna em escala reduzida (mm);

$Re_{reduzida}$ = número de Reynolds da coluna em escala reduzida;

Re_{real} = número de Reynolds da coluna em escala real.

No dimensionamento de projetos segundo a DC, considera-se que os valores do número de Reynolds em escala real e reduzida são iguais (MWH, 2005). Já no dimensionamento segundo a DP, o valor do número de Reynolds para coluna em escala real pode ser determinado através da Equação 3.

$$Re_{real} = \frac{\rho v d}{\mu} \quad (3)$$

Na qual:

Re_{real} = número de Reynolds da coluna em escala real;

ρ = densidade do fluido ($kg \cdot m^{-3}$);

v = velocidade intersticial ($m \cdot s^{-1}$);

d = diâmetro médio da partícula de CAG (m);

μ = viscosidade dinâmica do fluido ($Pa \cdot s$ ou $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$).

A velocidade intersticial, por sua vez, pode ser calculada através da Equação 4.

$$v = \frac{TAS_{real}}{\epsilon} \quad (4)$$

Em que:

TAS_{real} = taxa de aplicação superficial para a coluna em escala real ($m \cdot h^{-1}$);

ϵ = porosidade do leito (adimensional).

Em relação ao valor do número de Reynolds para coluna em escala reduzida, Crittenden *et al.* (1987) sugerem a escolha de um valor mínimo, que denominaram de “número de Reynolds mínimo” (Re_{min}), entre 0,5 e 1. Porém ainda não há, na literatura, informações definidas acerca dos critérios necessários para se estabelecer o valor do Re_{min} .

O cálculo da altura do leito para coluna em escala reduzida foi realizado utilizando a Equação 5.

$$H_{reduzida} = TAS_{reduzida} \cdot TCLV_{reduzida} \quad (5)$$

Na qual:

$H_{reduzida}$ = altura do leito (cm);

$TAS_{reduzida}$ = taxa de aplicação superficial para coluna em escala reduzida ($m \cdot h^{-1}$);

$TCLV_{reduzida}$ = tempo de contato em leito vazio para coluna em escala reduzida (min).

O cálculo da vazão do sistema adsorativo em escala reduzida foi realizado conforme a Equação 6.

$$Q_{reduzida} = TAS_{reduzida} \cdot A_{reduzida} \quad (6)$$

Na qual:

$Q_{reduzida}$ = vazão (em $mL \cdot min^{-1}$);

$TAS_{reduzida}$ = taxa de aplicação superficial para coluna em escala reduzida ($m \cdot h^{-1}$);

$A_{reduzida}$ = área da seção circular da coluna em escala reduzida (cm^2).

Na determinação dos parâmetros do sistema adsorativo em escala reduzida foram utilizadas as Equações de 1 a 6, para difusividade proporcional, visto que a vazão estava na faixa de 5 a 20 $mL \cdot min^{-1}$, conforme orientações de Snoeyink e Summers (1999). Os demais parâmetros foram definidos considerando a existência de um leito adsorvente já existente em escala piloto e as recomendações da ASTM D 6586-03 (ASTM, 2008). Para a taxa de aplicação superficial, foi adotado o valor de 120 $m^3 \cdot m^{-2} \cdot dia^{-1}$ e para o TCLV, o tempo de 5 minutos. MWH (2005) sugere que a taxa de aplicação em leitos adsorventes esteja na faixa de 120 a 360 $m^3 \cdot m^{-2} \cdot dia^{-1}$ e o TCLV varie entre 5 e 30 minutos. Os valores encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de dimensionamento das colunas em escala reduzida e dados de escala real.

| Parâmetros do projeto | Unidade | Escala real | Escala reduzida |
|---------------------------------|-----------------------------------|-------------|-----------------|
| Granulometria do carvão | Mesh | 8 × 30 | 60 × 80 |
| | mm | 0,59-2,38 | 0,177-0,250 |
| Diâmetro médio da partícula | mm | 1,485 | 0,214 |
| Densidade aparente | $g \cdot cm^{-3}$ | 0,59 | 0,63 |
| Tempo de contato em leito vazio | min | 5 | 0,72 |
| Taxa de aplicação superficial | $m \cdot h^{-1}$ | 5 | 5 |
| | $m^3 \cdot m^{-2} \cdot dia^{-1}$ | 120 | 120 |
| Vazão | $mL \cdot min^{-1}$ | - | 6,5 |
| Número de Reynolds | adimensional | 3,61 | 0,55 |
| Diâmetro da coluna | cm | - | 1 |
| Altura do leito | cm | - | 6,0 |
| Volume do leito | cm^3 | - | 4,71 |

No sistema, utilizaram-se duas colunas de adsorção em série com 1,0 cm de diâmetro interno (buretas em vidro borossilicato com capacidade de 50 mL). A solução de alimentação foi armazenada em barrilhete de PVC com capacidade de 10 L. As vazões foram controladas por meio de bombas dosadoras peristálticas (modelos BPM 301 e 302, Allifer). Os ensaios de adsorção foram executados em fluxo contínuo com descarga livre, conforme instalação experimental esquematizada na Figura 2.

No preparo do carvão, seguiram-se as recomendações das normas ASTM D 6586-03 e ASTM D 3922-89 (ASTM, 1989). O leito de carvão foi apoiado em uma tela protegida por uma fina camada de lã de vidro, com o objetivo de evitar a passagem do adsorvente. O carvão molhado foi colocado cuidadosamente dentro das colunas, mantendo-se, durante a transferência, uma camada de água ultrapura acima do adsorvente. No topo da camada de carvão ativado, colocou-se uma fina camada de lã de vidro e algumas pérolas de vidro para evitar a flutuação de partículas e permitir a distribuição uniforme da solução de alimentação.

Após a montagem, as colunas foram alimentadas com água ultrapura em um fluxo ascendente com vazão de 2,0 mL.min⁻¹ para que as partículas do carvão se acomodassem e a presença de ar no leito fosse minimizada. A seguir, deixou-se passar água ultrapura em fluxo descendente na vazão estabelecida para o ensaio até a estabilização do sistema. Após a estabilização, as colunas foram alimentadas com as soluções de alimentação fortificadas com o 2,4-D.

As amostras foram coletadas em três pontos: entrada da primeira coluna e saídas da primeira e da segunda coluna. As primeiras coletas foram realizadas entre 60 e 90 minutos após o início dos ensaios,

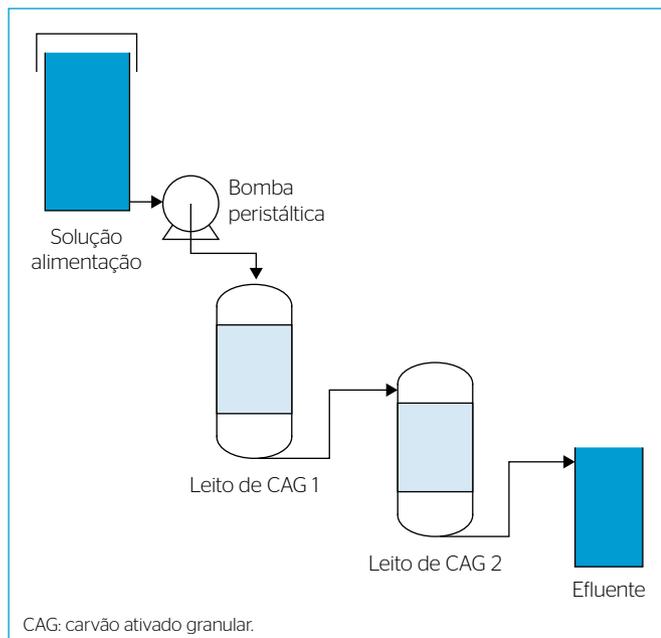


Figura 2 - Esquema da instalação experimental para os ensaios de adsorção do ácido 2,4-diclorofenoacético.

e as demais, a cada 2 horas em frascos âmbar de 100 mL. As amostras coletadas foram armazenadas em geladeira.

O ponto de ruptura foi definido como o ponto no qual foi alcançada a concentração máxima permitida para o 2,4-D, segundo a Portaria MS nº 2914 (BRASIL, 2011), que é de 30 µg.L⁻¹. As curvas de ruptura do 2,4-D foram construídas a partir dos dados obtidos nos ensaios de adsorção em amostras de água ultrapura e de água filtrada proveniente de ETA. Essas curvas foram expressas pela concentração de 2,4-D (em µg.L⁻¹) em função do volume de leito tratado (volume de água tratada em relação ao volume do leito de CAG).

Para a determinação da capacidade de adsorção (q_R), utilizou-se a Equação 7 (MHW, 2005).

$$q_R = \frac{V}{M}(C_0 - C_R) \quad (7)$$

Na qual:

q_R = capacidade de adsorção no ponto de ruptura (mg de adsorvato/g de adsorvente);

V = volume da solução (L);

M = massa do adsorvente (g);

C_0 = concentração inicial do adsorvato em fase aquosa (mg.L⁻¹);

C_R = concentração do adsorvato em fase aquosa no ponto de ruptura (mg.L⁻¹).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do carvão ativado granular e das amostras de água

As principais características apresentadas pelo CAG foram: densidade aparente 0,63 g.cm⁻³, ASE de 530 m².g⁻¹, volume total de microporos de 0,26 cm³.g⁻¹ com dimensão mínima de 6,14 Å, volume de mesoporos de 0,0471 cm³.g⁻¹ com dimensão máxima de 344,2 Å, número de iodo de 598 mg de iodo.g⁻¹, e o pH da água de lavagem igual a 9,19.

A American Water Works Association (AWWA, 2005) recomenda que os carvões utilizados em tratamento de água possuam área superficial variando de 650 a 1.000 m².g⁻¹. Contudo, Droste (1997) afirma que para os carvões ativados comerciais, esse valor varia de 500 a 1.600 m².g⁻¹.

De acordo com os resultados de caracterização, o carvão foi classificado como predominantemente microporoso, segundo os critérios da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (BANSAL; GOYAL, 2005). Os microporos proporcionam alta capacidade de adsorção de moléculas de pequenas dimensões, tais como o 2,4-D, que possui largura de 2,074 Å. Em relação ao volume de microporos, o valor obtido encontra-se dentro da faixa sugerida por Bansal e Goyal (2005), que é de 0,15 a 0,70 cm³.g⁻¹. Em relação ao número de iodo e à densidade aparente, verificou-se que os valores obtidos estão

de acordo os valores mínimos sugeridos pela AWWA (2005) para carvões a serem utilizados em ETAs, superiores a 500 e 0,25 g.cm⁻³, respectivamente. A análise do infravermelho apresentou bandas na região de 1081 a 1085 cm⁻¹, que correspondem a grupamentos alcóolicos e fenólicos, justificando o pH básico de 9,19 encontrado para o carvão (BANSAL; GOYAL, 2005; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2010).

Os ensaios foram realizados com dois tipos de água fortificadas com 2,4-D em concentração aproximada de 7.089 ± 104 µg.L⁻¹. As características das amostras de águas utilizadas para o preparo das soluções de alimentação encontram-se na Tabela 2.

Quantificação do 2,4-D

As análises para quantificação foram realizadas em cromatógrafo líquido e foi necessária uma etapa de extração em fase sólida para quantificação do 2,4-D. Os resultados encontrados para validação do método estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 2 - Características físico-químicas das amostras de água de alimentação.

| Parâmetros | Unidades | Água ultrapura | Água filtrada mín.-máx. |
|--------------------------------|--|----------------|-------------------------|
| pH | adimensional | 6,8 | 5,6-6,7 |
| Temperatura | °C | 22 ± 1 | 20-22 |
| Turbidez | uT | ≤ 0,5 | 0,56-0,64 |
| Cor verdadeira | uH | ≤ 2,0 | 3-14 |
| Alcalinidade | mg de CaCO ₃ .L ⁻¹ | - | 10,3-20,9 |
| Condutividade | µS.cm ⁻¹ | - | 55,6-58,4 |
| Absorbância UV-254 | adimensional | ALD | 0,018-0,025 |
| Ácido 2,4-diclorofenoxiacético | µg.L ⁻¹ | ALD | ALD |

ALD: abaixo do limite de detecção do método de extração em fase sólida por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de fotodiodo (EFS-CLAE-DAD).

Tabela 3 - Dados de validação para a quantificação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

| Parâmetros de validação | |
|--|-----------|
| Linearidade (µg.L ⁻¹) | 30-10.000 |
| Limite de detecção (µg.L ⁻¹) - detector DAD | 10,8 |
| Limite de quantificação (µg.L ⁻¹) - detector DAD | 36,0 |
| Precisão (%) | 1,46-2,84 |
| Método EFS-CLAE-DAD | |
| Recuperação em água destilada e deionizada (%) | 102 |
| Limite de detecção (µg.L ⁻¹) - água filtrada de ETA | 0,61 |
| Limite de quantificação (µg.L ⁻¹) - água filtrada de ETA | 2,0 |
| Recuperação em água filtrada de ETA (%) | 110 |

DAD: detector de arranjo de fotodiodo; EFS-CLAE-DAD: extração em fase sólida por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de fotodiodo; ETA: estação de tratamento de água.

Resultados dos ensaios de remoção de 2,4-D

Foram realizados dois ensaios com adição de 2,4-D nas amostras afluentes às colunas de adsorção. Um ensaio com amostra de água ultrapura e outro ensaio com água filtrada proveniente de ETA. Na Tabela 4, encontram-se as condições experimentais utilizadas. Considerando o limite do 2,4-D, definido pela Portaria MS nº 2.914 (BRASIL, 2011), o ponto de ruptura foi definido para a condição em que a concentração do agrotóxico alcançou o valor de 30 µg.L⁻¹. A capacidade de adsorção no ponto de ruptura foi avaliada utilizando a Equação 7. A condição de ruptura do leito foi avaliada também pela relação entre a concentração afluenta (C₀) e a concentração efluente (C) representada por C/C₀. Todos os ensaios foram encerrados considerando as condições de ruptura de 30 µg.L⁻¹ e alcance da perda de carga máxima no primeiro leito sem retrolavagem.

O período total do ensaio em água ultrapura foi de 1.915 minutos (31 horas e 55 minutos), sendo esse tempo suficiente para alcançar a concentração de ruptura (30 µg.L⁻¹) no primeiro leito. O ensaio foi encerrado pelo alcance da perda de carga sem que o segundo leito alcançasse a ruptura. A ruptura no primeiro leito ocorreu em 1.349 minutos (22 horas e 29 minutos) para volume de água tratada por volume de CAG igual a 2.090 e C/C₀ igual a 0,004. O primeiro leito adsorveu, até o ponto de ruptura, 22,0 mg de 2,4-D por grama de CAG; e a concentração de 2,4-D no efluente do segundo leito foi 1,38 µg.L⁻¹. Salman, Njoku e Hameed (2011) estudaram a adsorção do 2,4-D em carvão ativado proveniente de palmeira com concentração de 2,4-D de 50 mg.L⁻¹ em microcolunas, vazão de 10 mL.min⁻¹ e altura de leito de 3 cm. Nessas condições, a capacidade de adsorção foi de 15,1 mg de 2,4-D por grama de CAG, com tempo de 270 minutos na condição de ruptura do leito em C/C₀ igual a 0,05. A curva de ruptura para o ensaio em água ultrapura está representada na Figura 3.

Tabela 4 - Parâmetros experimentais dos ensaios.

| Parâmetros | Água ultrapura | | Água filtrada | |
|--|----------------|-----------|---------------|-----------|
| | coluna 1 | coluna 2 | coluna 1 | coluna 2 |
| TCLV (min) | 0,70 | 0,70 | 0,74 | 0,74 |
| Vazão média (mL.min ⁻¹) | 6,8 ± 0,7 | 6,8 ± 0,7 | 6,3 ± 0,4 | 6,3 ± 0,4 |
| Taxa de aplicação superficial (m.h ⁻¹) | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Diâmetro da coluna (cm) | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Altura do leito (cm) | 5,6 | 5,5 | 5,2 | 5,5 |
| Massa de CAG (g) | 2,9455 | 2,9456 | 2,9456 | 2,9455 |
| Densidade do leito (g.cm ⁻³) | 0,67 | 0,68 | 0,72 | 0,68 |
| Ácido 2,4-diclorofenoxiacético no afluente (µg.L ⁻¹) | 7089 ± 104 | - | 7029 ± 96 | - |
| Duração do ensaio (min) | 1.964 | 2009 | - | - |

TCLV: tempo de contato do leito em vazio; CAG: carvão ativado granular.

Com relação aos mecanismos que governam a adsorção do 2,4-D no carvão ativado, ainda existem lacunas a serem preenchidas, pois para pH acima do pKa de 2,8 do 2,4-D, as moléculas estão carregadas negativamente, bem como a superfície do carvão ativado, indicando que outras variáveis não quantificadas por ligações eletrostáticas atuam na adsorção do 2,4-D. Resultados semelhantes foram encontrados por Aksu e Kabasakal (2004).

Considerando que a capacidade de adsorção em leito fixo depende das características do carvão ativado, das características do afluente, do pH da fase líquida, das características hidráulicas e físicas do sistema e da concentração do composto no afluente, os resultados apontam o CAG utilizado como promissor adsorvente a ser utilizado em sistemas de tratamento de água para abastecimento.

A relevância do ensaio em água natural filtrada diz respeito à consideração da presença de matéria orgânica em águas naturais e à influência que ela causa na capacidade adsorvente do 2,4-D. A curva de ruptura para o ensaio em água natural filtrada está representada na Figura 4.

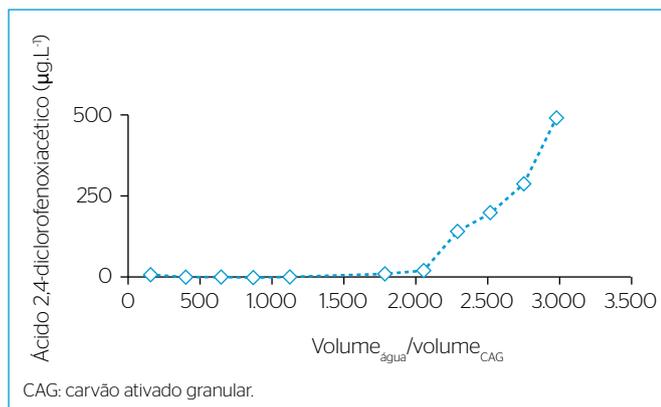


Figura 3 - Curva de ruptura do ácido 2,4-diclorofenoxiacético do primeiro leito obtida para o ensaio 1 (água ultrapura fortificada). Condições do ensaio: vazão de $(6,7 \pm 0,7)$ mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura ambiente $(22 \pm 1^\circ\text{C})$; pH (6,8); [2,4-D] = $(7,089 \pm 104)$ µg.L⁻¹.

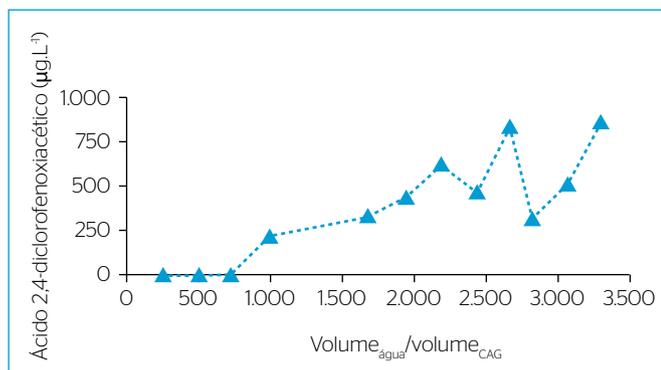


Figura 4 - Curva de ruptura do ácido 2,4-diclorofenoxiacético do primeiro leito obtida para o ensaio 2 (água filtrada de estação de tratamento de água fortificada). Condições do ensaio: vazão de $(6,3 \pm 0,4)$ mL.min⁻¹; taxa de aplicação superficial de 5,0 m.h⁻¹; temperatura $(21 \pm 1^\circ\text{C})$; pH (5,6-6,7); [2,4-D] = $(7,029 \pm 96)$ µg.L⁻¹.

No ensaio realizado com água filtrada de ETA, o ponto de ruptura do primeiro leito foi atingido no tempo de 567 minutos (9 horas e 27 minutos), para valor de volume de água/volume de CAG igual a 766, correspondendo à capacidade de adsorção de 7,4 mg de 2,4-D por grama de CAG, com valor de C/C_0 igual 0,004. No tempo de 567 minutos, a matéria orgânica, avaliada pela absorvância, foi adsorvida pelo carvão ativado na relação de C/C_0 igual a 0,24. O ensaio 2 foi finalizado antes que o ponto de ruptura fosse alcançado no segundo leito, com duração total de 1.964 minutos (32 horas e 44 minutos), sendo encerrado pela perda de carga no leito 1. Todas as amostras coletadas na saída do segundo leito apresentaram concentrações inferiores ao limite de quantificação do método analítico, ou seja, abaixo de 2,0 µg.L⁻¹.

A água filtrada proveniente de ETA possuía uma fração de MON que estava presente na água bruta, avaliada pelos parâmetros cor e absorvância, e que não foi removida após os processos de coagulação e filtração. O tamanho molecular dos ácidos húmicos é equivalente a uma esfera de 60 a 100 Å e dos ácidos fúlvicos, a uma esfera de 20 a 30 Å. Na coagulação, são removidas 58% das moléculas de MON de tamanho maior; e a fração restante tem acesso ao CAG (EBIE *et al.*, 2001). As moléculas menores podem ocupar a região microporosa do CAG através da competição direta pelos sítios do carvão, e as maiores podem interferir no bloqueio dos poros do carvão (MATSUI *et al.*, 2002; JARVIE *et al.*, 2005).

Comparação entre os ensaios com água ultrapura e água filtrada

Na Figura 5, encontram-se as curvas de ruptura do 2,4-D dos ensaios com água ultrapura e com água natural e dados referentes à absorvância e condutividade para o primeiro leito. As curvas de ruptura foram representadas na ordenada pela relação entre a C_0 e C para discussão dos resultados considerando a presença de matéria orgânica.

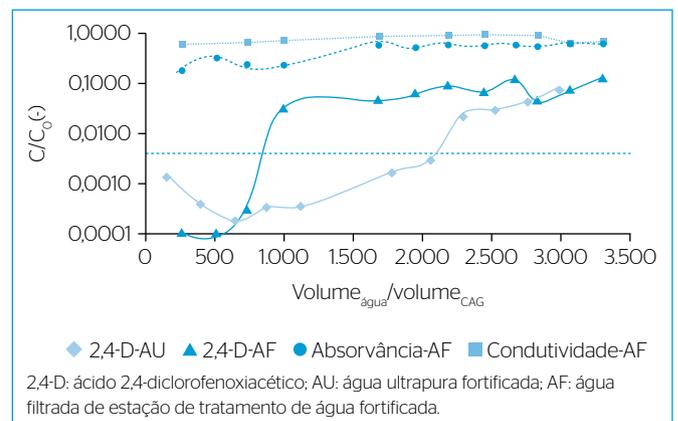


Figura 5 - Curvas de ruptura do ácido 2,4-diclorofenoxiacético, absorvância e condutividade para o primeiro leito dos ensaios 1 e 2. A linha pontilhada indica o valor de 30 µg.L⁻¹.

Para a condição definida por $\text{volume}_{\text{água}}/\text{volume}_{\text{CAG}}$ igual a 1.000, com o carvão virgem, ocorreu maior adsorção do 2,4-D e da matéria orgânica avaliada como absorvância. A partir dessa condição, a taxa de adsorção diminui e tende a se tornar constante ao longo do tempo. Dehghani, Nasser e Karamimaneh (2014) encontraram resultados semelhantes quando estudaram a influência do tempo, em ensaio de laboratório, na remoção de 2,4-D em CAG. O fenômeno foi explicado pela presença de grande quantidade de sítios disponíveis na superfície do carvão, contribuindo para a alta taxa de adsorção. Com o tempo, os sítios vão tornando-se indisponíveis e a taxa de adsorção é controlada pela taxa de migração do contaminante para canais mais profundos dos poros.

Comparando-se as curvas de ruptura para o primeiro leito, apresentadas na Figura 5, é possível verificar a influência da matéria orgânica presente na água filtrada da ETA. A tendência à saturação do carvão ocorre primeiro para a matéria orgânica avaliada como absorvância para a condição de C/C_0 igual a 0,2 e relação $V_{\text{água}}/V_{\text{CAG}}$ superior a 733. Essa condição foi interpretada como responsável pela redução da capacidade de adsorção do 2,4-D em 67%, quando comparado com o ensaio realizado em amostra de água ultrapura fortificada com 2,4-D.

As moléculas de MON e de 2,4-D possuem tamanhos diferentes e ocupam sítios de adsorção também diferentes. As moléculas de MON ocupam os sítios de tamanhos maiores, tornando-os indisponíveis para o acesso das moléculas do 2,4-D, diminuindo a competição e sendo mais importante o fenômeno de bloqueio dos microporos ao longo do tempo. Os íons dissolvidos avaliados pela condutividade tiveram pequena fração adsorvida (C/C_0 máximo de 0,61), não comprometendo a adsorção do 2,4-D.

Para a adsorção do 2,4-D a partir da relação $\text{volume}_{\text{água}}/\text{volume}_{\text{CAG}}$ superior a 2.750, iniciou-se uma aproximação das curvas de adsorção em água ultrapura e água filtrada com valores de C/C_0 próximos a 0,04. Essa condição não foi observada nos trabalhos experimentais de outros pesquisadores.

Apesar de a presença da MON ter interferido na capacidade de adsorção do 2,4-D, foi possível avaliar a capacidade de adsorção,

em águas naturais, utilizando os testes adsorptivos em microcolunas. Segundo Ersan *et al.* (2016), a capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos em CAG em águas com presença de MON depende mais das propriedades físico-químicas e estruturais dos microcontaminantes e das características do adsorvato do que do tipo de MON; e os resultados obtidos no presente trabalho podem ser utilizados como referência para estudos iniciais de remoção de 2,4-D em ETAs para o material adsorvente utilizado. O CAG utilizado possui a capacidade de adsorver o 2,4-D em águas com presença de matéria orgânica para valor de volume de água/volume de CAG igual a 766, com capacidade de adsorção de 7,4 mg de 2,4-D por grama de CAG, produzindo efluente com concentração de 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$, limite máximo permitido na Portaria MS nº 2.914/2011 (BRASIL, 2011).

CONCLUSÕES

O uso de sistemas RSSCT permitiu prever o desempenho do CAG para remoção do 2,4-D em águas com diferentes composições de MON e estimar o tempo de ruptura e a relação $V_{\text{água}}/V_{\text{CAG}}$ para cada condição.

Ao se comparar os ensaios com água ultrapura e água filtrada proveniente de ETA, verificou-se que a presença de MON reduziu a capacidade de adsorção do 2,4-D pelo CAG em 66% para produção de efluente com concentração de 2,4-D inferior a 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Para essa condição de ruptura, a capacidade de adsorção foi de 7,43 mg de 2,4-D por grama de CAG, sendo para a relação $V_{\text{água}}/V_{\text{CAG}}$ estimado em 766.

O CAG mostrou-se efetivo para remoção do 2,4-D e o resultado poderá ser utilizado como avaliação inicial da capacidade de adsorção de leitos adsorventes para remoção do 2,4-D em águas naturais com a presença de matéria orgânica que apresente características semelhantes.

FONTE DE FINANCIAMENTO

Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) e Universidade Federal do Espírito Santo.

REFERÊNCIAS

AKSU,Z.;KABASAKAL,E.(2004)Batchadsorptionof2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation and Purification Technology*, v. 35, p. 223-240.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF). (2000) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20. ed. Washington, D.C.: APHA.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). (1989) *ASTM D 3922-89*: Standard Practice for Estimating the Operating Performance of Granular Activated Carbon for Removal of Soluble Pollutants from Water. Filadélfia: ASTM International.

_____. (1994) *ASTM D 4607-94*: Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. Filadélfia: ASTM International.

- _____. (1996) *ASTM D 2854-96: Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon*. Filadélfia: ASTM International.
- _____. (2002) *ASTM D 6851-02: Standard Test Method for Determination of Contact pH with Activated Carbon*. Filadélfia: ASTM International.
- _____. (2008) *ASTM D 6586-03: Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption on GAC in Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests*. Filadélfia: ASTM International.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). (2005) *Water Treatment Plant Design*. 4. ed. Estados Unidos: McGraw-Hill. 972 p.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. (2005) *Activated carbon adsorption*. Nova: CRC Press. 487 p.
- BRASIL. (2003a) Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução nº 165, de 29 de agosto de 2003. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, 2 de setembro de 2003. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/2003/re/165_03re_3.htm>. Acesso em: 25 fev. 2018.
- _____. (2003b) Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. Determina a Publicação do "Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos". *Diário Oficial da União*, Brasília.
- _____. (2011) Ministério da Saúde. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade de água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Portaria nº 2.914. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, n. 239, seção 1, p. 39-46.
- CASTILLA, C.M. (2004) Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, n. 1, p. 83-94. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>
- CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R.J. (2006) Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 297, n. 2, p. 434-442. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.054>
- CORWIN, C.J.; SUMMERS, R.S. (2012) Controlling trace organic contaminants with GAC adsorption. *Journal of the American Water Works Association*, v. 104, n. 1, p. E36-E47. <https://doi.org/10.5942/jawwa.2012.104.0004>
- CRITTENDEN, J.C.; BERRIGAN, J.K.; HAND, D.W. (1986) Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 58, n. 4, p. 312-319. <http://doi.org/10.2307/25042907>
- CRITTENDEN, J.C.; BERRIGAN, J.K.; HAND, D.W.; LYKINS, B. (1987) Design of rapid fixed-bed adsorption tests for nonconstant diffusivities. *Journal of Environmental Engineering*, v. 113, n. 2, p. 243-259.
- DEHGHANI, M.; NASSERI, S.; KARAMIMANESH, M. (2014) Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) herbicide in the aqueous phase using modified granular activated carbon. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, v. 12, n. 28, p. 1-10. <https://dx.doi.org/10.1186%2F2052-336X-12-28>
- DROSTE, R.L. (1997) *Theory and practice of water and wastewater*. Nova York: John Wiley & Sons. 816 p.
- EBIE, K.; LI, F.; AZUMA, Y.; YUASA, A.; HAGISHITA, T. (2001) Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. *Water Research*, v. 35, n. 1, p. 167-179.
- ERSAN, G.; KAYA, Y.; APUL, O.G.; KARANFIL, T. (2016) Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets, carbon nanotubes and granular activated carbons under natural organic matter preloading conditions. *Science of the Total Environment*, v. 565, p. 811-817. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.224>
- FARIA, L.J.S. (2004) *Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e validação de metodologia*. 79f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- HEIJMAN, S.G.J.; HOPMAN, R. (2009) Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new concepts. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 151, n. 1-2, p. 303-310. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00643-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00643-8)
- HUMBERT, H.; GALLARD, H.; SUTY, H.; CROUÉ, J. (2008) Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activate carbon (PAC). *Water Research*, v. 42, n. 6-7, p. 1635-1643. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.012>
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). (2015) *Indicadores de Desenvolvimento Sustentável*, n. 10. Disponível em: <<http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv94254.pdf>>. Acesso em: jul. 2016.
- INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). (2010) *Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental*. Brasília: IBAMA. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidadeambiental/relatorios/produtos_agrotoxicos_comercializados_brasil_2009.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2018.
- JARVIE, M.E.; HAND, D.W.; BHUVENDRALINGAM, S.; CRITTENDEN, J.C.; HOKASON, D.R. (2005) Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers: removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter. *Water Research*, v. 39, n. 11, p. 2407-2421. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.023>
- JIANG, H.; ADAMS, C. (2006) Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. *Water Research*, v. 40, n. 8, p. 1657-1667. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.013>
- JIN, X.; PELDSZUZ, S. (2012) Selection of representative emerging micropollutants for drinking water treatment studies: a systematic approach. *Science of the Total Environment*, v. 414, p.653-663. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.035>

- MATSUI, Y.; KNAPPE, D.R.U.; IWAKI, K.; OHIRA, H. (2002) Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves. *Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 15, p. 3432-3438. <https://doi.org/10.1021/es011366u>
- MATSUI, Y.; KNAPPE, D.R.U.; TAKAGI, R. (2002) Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 1. Effects of natural organic matter preloading on removal rates and model simplification. *Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 15, p. 3426-3431. <https://doi.org/10.1021/es0113652>
- MWH. (2005) *Water Treatment: principles and design*. 2. ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons. 1968 p.
- PESTICIDE ACTION NETWORK (PAN). (2010) PAN Pesticide Database. San Francisco: Pesticide Action Network. Disponível em: <<http://www.pesticideinfo.org>>. Acesso em: 21 mar. 2017.
- REN, L.; ZHANG, J.; LI, Y.; ZHANG, C. (2011) Preparation and evaluation of cattail fiber-based activated carbon for 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 2, p. 553-561. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.021>
- SALMAN, J.M.; NJOKU, V.O.; HAMEED, B.H. (2011) Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 174, n. 1, p. 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.024>
- SCHARF, R.G.; JOHNSTON, R.W.; SEMMENS, M.J.; HOZALSKI, R.M. (2010) Comparison of batch sorption tests, pilot studies, and modeling for estimating GAC bed life. *Water Research*, v. 44, n. 3, p. 769-780. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.018>
- SCHIDEMAN, L.C.; SNOEYINK, V.L.; MARIÑAS, B.J.; DING, L.; CAMPOS, C. (2007) Application of a three-component competitive adsorption model to evaluate and optimize granular activated carbon systems. *Water Research*, v. 41, n. 15, p. 3289-3298. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.007>
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. (2010) *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7. Ed. Rio de Janeiro: LTC.
- SNOEYINK, V.L.; SUMMERS, R.S. (1999) Adsorption of Organic Compounds by activated Carbon. In: LETTERMAN, R.D. *Water Quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5. ed. Estados Unidos: McGraw-Hill. 1248 p.
- STACKELBERG, P.E.; GIBBS, J.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; ZAUGG, S.D.; LIPPINCOTT, R.L. (2007) Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, v. 377, n. 2-3, p. 255-272. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.095>

