

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL  
CAMPUS CERRO LARGO  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**JÉSSICA PIOVESAN BERTOLO**

**ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DE 2,4 D A PARTIR DE SOLUÇÕES  
AQUOSAS**

**CERRO LARGO**

**2022**

**JÉSSICA PIOVESAN BERTOLO**

**ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DE 2,4 D A PARTIR DE SOLUÇÕES  
AQUOSAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de bacharel.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Manuela Gomes Cardoso

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Liziara da Costa Cabrera

**CERRO LARGO**

**2022**

## Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Bertolo, Jéssica Piovesan

ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DE 2,4 D A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS / Jéssica Piovesan Bertolo. -- 2022. 66 f.:il.

Orientadora: Doutora Manuela Gomes Cardoso  
Co-orientadora: Doutora Liziara da Costa Cabrera  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de  
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro  
Largo,RS, 2022.

1. Agrotóxicos. 2. 2,4 D. 3. Tratamento de água. 4. CLAE-UV. I. Cardoso, Manuela Gomes, orient. II. Cabrera, Liziara da Costa, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**JÉSSICA PIOVESAN BERTOLO**

**ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DE 2,4 D A PARTIR DE SOLUÇÕES  
AQUOSAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de bacharel.

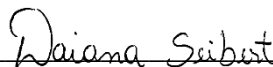
Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 19/08/2022.

**BANCA EXAMINADORA**



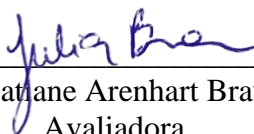
---

Prof.ª Dr.ª. Manuela Gomes Cardoso – UFFS  
Orientadora



---

Dr.ª. Daiana Seibert – UEM  
Avaliadora



---

Me. Julia Catiane Arenhart Braun – UPF  
Avaliadora

Dedico este trabalho a minha família, que não  
mediu esforços para que eu pudesse concluir  
meus estudos.

## AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal da Fronteira Sul, pelo ensino de qualidade e pela oportunidade de estudo.

A minha família, em especial minha mãe Silvane, pai Renato, e irmãos Rennan e Otaner, por serem meu alicerce, por todo apoio recebido durante esses anos, que foram fundamentais para a passagem dessa fase da vida.

Ao meu namorado, Eduardo Fenner, pela paciência, companheirismo e carinho.

As professoras Dr<sup>a</sup>. Manuela Gomes Cardoso e Dr<sup>a</sup>. Liziara da Costa Cabrera, pelas orientações e ensinamentos, pelo apoio recebido e a disponibilidade de sempre.

Aos docentes do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, por todo conhecimento compartilhado durante toda a graduação.

Aos técnicos do laboratório, em especial ao Jonas Dugatto, por toda paciência e disponibilidade para realização dos experimentos.

Aos amigos, por tornarem momentos difíceis melhores e mais leves.

A Deus, pela vida.

A todos aqueles que contribuíram para tornar esse momento possível, muito obrigada.

“Os dois dias mais importantes da sua vida são os dias que você nasce e o dia que você descobre o porquê” (TWAIN, Mark).

## RESUMO

Os agrotóxicos ganham destaque entre os contaminantes químicos presentes em corpos hídricos superficiais ou subterrâneos, onde a contaminação está relacionada principalmente às fontes agrícolas e industriais. No meio ambiente os agrotóxicos podem causar a contaminação do solo, poluição dos corpos hídricos, persistência nas cadeias tróficas, contribuindo para o desequilíbrio ambiental e degradação da biosfera. O herbicida 2,4 D está no 2º lugar do ranking de agrotóxicos mais vendidos no Brasil, e devido a sua contaminação em águas e efeitos nocivos à saúde, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias para sua remoção. A adsorção é uma técnica que pode se mostrar eficaz para remoção de poluentes da água. Deste modo, o presente trabalho teve como objetivo investigar o uso de carvão ativado e zeólitas para o tratamento do 2,4 D em águas, por meio de estudos de percentual de remoção e de isotermas, e da comparação com a funcionalização dos materiais com surfactantes. Foi realizado estudo de dosagem do adsorvente utilizando carvão ativado comercial, sendo determinado o uso de  $1,25 \text{ g}_{\text{ads}} \text{ L}^{-1}$ . Os estudos para a obtenção de isotermas foram conduzidos em concentrações de 1; 2,5; 5; 10 e  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , sob temperatura constante de  $25^\circ\text{C}$ , em 24 horas de contato e pH na faixa neutro-básico, similar ao pH de águas superficiais e subterrâneas. Após adsorção, a detecção do 2,4 D residual foi efetuada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplado ao detector UV. Os maiores valores observados de capacidade de adsorção no equilíbrio foram de  $1,08 \text{ mg g}^{-1}$  para a zeólita natural clinoptilolita,  $0,77 \text{ mg g}^{-1}$  para a zeólita funcionalizada com SDS e  $1,30 \text{ mg g}^{-1}$  para a zeólita com CTAB. Para o carvão ativado comercial observou-se o valor máximo de  $11,4 \text{ mg g}^{-1}$ , para carvão funcionalizado com SDS os valores atingiram  $3,54 \text{ mg g}^{-1}$  e para carvão funcionalizado com CTAB o valor máximo obtido foi de  $3,02 \text{ mg g}^{-1}$ . Os valores de percentuais de remoção observados, do maior para o menor foram: 97,7% com carvão ativado sem funcionalização, 64% para carvão funcionalizado com SDS, 48,4% para carvão funcionalizado com CTAB, 23,6% utilizando zeólita SDS, 21,6% para zeólita funcionalizada com CTAB e 12,6% utilizando zeólita natural clinoptilolita. Foram aplicados os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e BET, onde os modelos de BET e Langmuir foram os que apresentaram os melhores ajustes aos dados experimentais. Dentre os materiais estudados, a adsorção com carvão ativado sem funcionalização demonstrou ser a melhor alternativa de remoção deste poluente da água.

Palavras-chave: Agrotóxicos; 2,4 D; Tratamento de água; CLAE-UV.



## ABSTRACT

Pesticides contracted among the chemical contaminants in water bodies present in our agro-industrial sources, where the main source is mainly related to agro-industries. In the environment pesticides caused to individuals pesticides, can occur from water bodies, in trophic chains, cause environmental workers and the reduction of the biosphere. The herbicide 2,4 D is in the 2nd place of the most sold pesticides in Brazil, and due to its natural pollution in water and harmful effects on health, it is necessary to develop technologies for its removal. Adsorption is a technique that can be effective for removing pollution from water. Thus, the present work investigates the use of activated carbon and zeolite for the treatment of 2,4 D in water, through the objective of studies of percentage of removal and isotherms, and the comparison with the functionality of materials with surfactants. A study of 2 of the use of activated adsorbent of 1 commercial was elaborated, being determined the 1 gads. Studies for supplies were made for delivery of 1; 2.5; 5; 10 and 15 mg L<sup>-1</sup>, under constant 4 hours of contact and pH similar to the pH of 2 waters at neutral temperature and temperature. After adsorption, the detection of residual 2.4 D was performed by High Performance Liquid Chromatography coupled to the UV detector. The highest observed values of adsorption capacity at equilibrium were 1.08 mg g<sup>-1</sup> for the natural zeolite clinoptilolite, 0.77 mg g<sup>-1</sup> for the SDS-functionalized zeolite and 1.30 mg g<sup>-1</sup> for the zeolite with CTAB For commercial activated carbon, the maximum value of 11.4 mg g<sup>-1</sup> was observed, for carbon functionalized with SDS the values reached 3.54 mg g<sup>-1</sup> and for carbon functionalized with CTAB the maximum value obtained was 3.02 mg g<sup>-1</sup>. The percentage values of removal observed, from highest to lowest, were: 97.7% with activated carbon without functionalization, 64% for carbon functionalized with SDS, 48.4% for carbon functionalized with CTAB, 23.6% using SDS zeolite, 21.6% for zeolite functionalized with CTAB and 12.6% using natural zeolite clinoptilolite. The adjustments of the Langmuir, Freundlich and BET models were applied, where the BET and Langmuir models were the ones that presented the best adjustments to the experimental data. Among the materials studied, adsorption with activated carbon without functionalization proved to be the best alternative for removing this pollutant from the water.

Keywords: Pesticides; 2.4D; Water treatment; HPLC-UV.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de estrutura do 2,4 D. ....	7
Figura 2 – Resumo esquemático da dinâmica dos herbicidas no meio ambiente.....	8
Figura 3 – Dissociação do 2,4 D.....	9
Figura 4 – Sistema CLAE.....	10
Figura 5 – Tipos de isotermas existentes.....	14
Figura 6 – Estruturas químicas dos surfactantes (a) CTAB (b) SDS. ....	18
Figura 7 – Representação esquemática de zeólita modificada com surfactantes e retenção de ânions, cátions e orgânicos apolares.....	19
Figura 8 – Diagrama de especiação de 2,4 D em solução aquosa a T = 25 °C.....	20
Figura 9 – Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência.....	22
Figura 10 – Medição do pH para as amostras do teste de dosagem. ....	24
Figura 11 – Incubadora Shaker realizando adsorção.....	25
Figura 12 – Centrífuga utilizada para separação de fases. ....	25
Figura 13 - Filtração por membrana e disposição em vials.....	26
Figura 14 – Soluções da funcionalização com surfactantes dos materiais adsorventes em agitação.....	27
Figura 15 – Produtos antes e após a centrifugação.....	28
Figura 16 – Produto sólido antes da secagem em estufa. ....	28
Figura 17 – Produto final da funcionalização pelos surfactantes CTAB e SDS. ....	29
Figura 18 – Cromatograma do padrão 2,4 D.....	31
Figura 19 – Curva de calibração do 2,4 D.....	32
Figura 20 – Gráfico da concentração final e percentual de remoção de 2,4 D perante a massa de carvão ativado. ....	33
Figura 21 - Isotermas de Langmuir, Freundlich e BET e dados experimentais para a zeólita clinoptilolita, zeólita SDS e zeólita CTAB.....	36
Figura 22 - Isotermas de Langmuir, Freundlich e BET e dados experimentais para o carvão ativado, carvão SDS e carvão CTAB. ....	39

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Normativas legais para Valores Máximos Permitido de 2,4 D em águas. ....	6
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do 2,4 D. ....	7
Tabela 3 – Condições cromatográficas ajustadas para quantificação de 2,4 D. ....	21
Tabela 4 – Porcentagem de remoção de 2,4 D após adsorção com diferentes massas de carvão ativado comercial. ....	32
Tabela 5 – Dados experimentais do estudo de equilíbrio para as zeólitas obtidos para as concentrações iniciais de 1; 2,5; 5; 10 e 15 mg L <sup>-1</sup> para pH natural da solução (7-8), tempo de contato 24 h e dosagem de 1,25 g <sub>ads</sub> L <sup>-1</sup> . ....	34
Tabela 6 – Dados experimentais do estudo de equilíbrio para carvão ativado obtidos para as concentrações de 1; 2,5; 5; 10 e 15 mg L <sup>-1</sup> para pH ajustado em 7-8, tempo de contato 24h e dosagem de 1,25 g <sub>ads</sub> L <sup>-1</sup> . ....	37
Tabela 7 – Dados dos modelos de Langmuir (q <sub>emáx</sub> ), Freundlich (Kf) e BET (q <sub>BET</sub> ) para os diferentes materiais adsorventes e a somatória dos quadrados dos erros para cada um dos modelos propostos. ....	40
Tabela 8 – Comparativo de capacidade máxima de adsorção (q <sub>e,max</sub> obtido do modelo de Langmuir) na literatura. ....	41

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4 D	Ácido diclorofenoxiacético
ACN	Acetonitrila
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BDD	Diamante Dopado com Boro
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DAD	Detector por Arranjo de Diodos
EO	Oxidação Eletrolisada
EPI	Equipamentos de Proteção Individual
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada
LQ	Limite Quantificado
LQP	Limites de Quantificação Praticáveis
MMO	Óxidos Minerais Mistos
NCP	N-cetilpiridíno
OMS	Organização Mundial de Saúde
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
SES	Secretaria do Estado da Saúde
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV	Ultravioleta
VMP	Valores Máximos Permitidos
WHO	World Health Organization

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	OBJETIVO.....	2
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo Geral .....</b>	<b>2</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>3</b>
2.1	AGROTÓXICOS E SEUS EFEITOS A SAÚDE HUMANA E AO MEIO AMBIENTE .....	3
2.2	PADRÕES DE LANÇAMENTO E DE POTABILIDADE DO 2,4 D.....	4
2.3	PROPRIEDADES DO 2,4 D .....	6
2.4	ANÁLISE DE 2,4 D UTILIZANDO CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA.....	9
2.5	TRATAMENTO DE ÁGUA PARA REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS .....	10
2.6	ADSORÇÃO.....	13
<b>2.6.1</b>	<b>Isotermas de adsorção.....</b>	<b>14</b>
2.6.1.1	<i>Modelo de isoterma de Langmuir .....</i>	<i>15</i>
2.6.1.2	<i>Modelo de isoterma de Freundlich .....</i>	<i>15</i>
2.6.1.3	<i>Modelo de isoterma de BET.....</i>	<i>16</i>
<b>2.6.2</b>	<b>Adsorção de 2,4 D em águas.....</b>	<b>16</b>
<b>2.6.3</b>	<b>Funcionalização de materiais adsorventes.....</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>21</b>
3.1	METODOLOGIA ANALÍTICA PARA QUANTIFICAÇÃO DO 2,4 D .....	21
<b>3.1.1</b>	<b>Curva analítica padrão .....</b>	<b>22</b>
3.2	CÁLCULOS PARA REMOÇÃO DE 2,4 D.....	22
3.3	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA .....	23
<b>3.3.1</b>	<b>Estudo de dosagem.....</b>	<b>24</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Funcionalização de materiais adsorventes com surfactantes.....</b>	<b>26</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Obtenção das isotermas de adsorção.....</b>	<b>29</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>31</b>
4.1	DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO 2,4 D NAS AMOSTRAS TRATADAS .....	31
4.2	SELEÇÃO DA DOSAGEM DE ADSORVENTE .....	32

4.3	CURVA DE EQUILÍBRIO (ISOTERMAS DE ADSORÇÃO).....	33
5	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>43</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Agrotóxicos são produtos químicos (naturais ou sintéticos) empregados em diversas culturas agrícolas para controlar pragas, ervas daninhas e doenças nas plantas (SHARMA *et al.*, 2019). Com isso, ganham destaque entre os contaminantes químicos presentes em corpos hídricos superficiais ou subterrâneos, onde a contaminação está relacionada principalmente às fontes agrícolas e industriais (NETO; SARCINELLI, 2009). A cada ano há surgimento de novos produtos químicos desenvolvidos para impedir o florescimento de ervas daninhas, ocasionando um crescimento constante no comércio mundial de herbicidas (AMARANTE, 2002).

A alta demanda pelo uso de herbicidas no mundo acaba gerando preocupações devido aos possíveis impactos a saúde e ao meio ambiente (PEITER *et al.*, 2017). Segundo Pariente e colaboradores (2013), os agricultores nem sempre aplicam a dose recomendada pelo fabricante e, por vezes fazem o manejo e lavagem incorreta de equipamentos de aplicação, onde o excesso dessas substâncias acabam por contaminar os organismos terrestres e mananciais de águas subterrâneas ou superficiais.

Segundo o boletim anual sobre os 10 ingredientes ativos mais vendidos no mundo, o 2,4 D (ácido diclorofenoxiacético) está em segundo lugar no ranking, com cerca de 57.597,57 toneladas de venda ao ano, perdendo somente para o glifosato (IBAMA, 2022). O 2,4 D é classificado como extremamente tóxico pela Agência Nacional de Vigilância e Sanitária (ANVISA, 2019) e comumente utilizado para regular o crescimento de plantas (BERNARDI, 2022).

Devido aos perigos da degradação decorrente da presença de herbicidas para a saúde humana e o meio ambiente, diversas alternativas de tratamento para remoção destes compostos das águas são destacadas: processos oxidativos avançados, desinfecção, separação por membranas e adsorção (RASZL, 2021).

Dentre estes, a técnica da adsorção apresenta-se como uma alternativa possível para remoção de agrotóxicos, uma vez que possibilita a aplicação de diversos tipos de materiais adsorventes para garantir um bom desempenho de remoção. No processo de adsorção, a separação dos contaminantes dissolvidos em um meio é realizada por um material adsorvente que captura esses compostos em sua superfície.

## 1.1 OBJETIVO

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a adsorção do herbicida 2,4 D utilizando zeólita natural clinoptilolita e carvão ativado comercial com e sem funcionalização utilizando surfactantes.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- I. Avaliar a melhor dosagem de adsorvente para a adsorção;
- II. Avaliar o comportamento de adsorção do herbicida, por meio de isotermas de adsorção;
- III. Comparar a capacidade de adsorção e eficiência de remoção entre o carvão e a zeólita;
- IV. Comparar a capacidade de adsorção com e sem a funcionalização dos materiais adsorventes com surfactantes.



## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Este tópico aborda aspectos sobre os efeitos dos agrotóxicos na saúde humana e no meio ambiente, os padrões de lançamentos e de potabilidade de água, estudos sobre o herbicida 2,4 D, possíveis formas de tratamento de água contaminada por agrotóxicos e o emprego da adsorção como forma de tratamento.

### 2.1 AGROTÓXICOS E SEUS EFEITOS A SAÚDE HUMANA E AO MEIO AMBIENTE

Os agrotóxicos são utilizados para garantir a boa produtividade e defesa das culturas. Porém, de forma negativa acumulam-se em partes de ecossistemas, como plantas, solo, ar, biota e água. Dessa forma, os agrotóxicos se tornam uma ameaça aos seres humanos, no momento em que após contaminar o solo e a água entram na cadeia alimentar (SHARMA *et al.*, 2019). Os agrotóxicos após se acumularem no solo ligam-se as partículas menores e superficiais que podem ser carregadas pelos ventos atingindo longas distâncias (MU *et al.*, 2022).

A principal via de exposição dietética é pela contaminação por agrotóxicos em alimentos e água que serão consumidos pelos seres vivos. Os agrotóxicos no corpo humano interferem no sistema neurológico e reprodutivo (MU *et al.*, 2022). Os quadros de intoxicações podem ser leves, moderados ou graves, e isso depende da quantidade de exposição ao agrotóxico, quantidade do produto, quanto tempo de contato, toxicidade e demora para o atendimento médico (BRASIL, 2013).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), anualmente, de 1,5% a 3,0% da população mundial é acometida por intoxicação exógena. No Brasil, ocorrem cerca de 4,8 milhões de casos anualmente e, aproximadamente 0,1 a 0,4% das intoxicações resultam em óbito (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2018). Em suma, a intoxicação por agrotóxicos constitui um sério problema de saúde pública.

Os efeitos à saúde causados pela exposição aos agrotóxicos na maioria das vezes são cumulativos, piorando os quadros de sintomas com o passar dos tempos e acarretando em problemas crônicos de saúde. As vias de contato com os compostos durante a intoxicação são a boca, nariz, olhos e pele, ocasionando sintomas agudos, sendo possível identificar qual a causa dos quadros de intoxicação imediatamente (ANVISA, 2011). A maior parte da população que é contaminada por agrotóxicos são os trabalhadores que têm o contato direto com o composto

sem fazer uso de Equipamentos de Proteção Individual (EPIs), porém, toda a população pode sofrer com fatores de contaminação pelos recursos naturais e alimentação (BASSO *et al.*, 2021).

No meio ambiente, os agrotóxicos causam a contaminação do solo, poluição dos corpos hídricos, persistência nas cadeias tróficas e contribuem para o desequilíbrio ambiental e degradação da biosfera. Com a inserção de novas substâncias químicas no mercado, é preciso ter o controle de aplicações e impactos negativos avaliados (BASSO *et al.*, 2021).

Os agrotóxicos se usados em doses maiores do que as recomendadas, afetam as plantas, nas suas atividades de respiração mitocondrial, fotossíntese, produção de clorofila, fixação de nitrogênio, reação fotocatalítica e estresse oxidativo (MALLA *et al.*, 2022). Há a confirmação de persistência de substâncias em águas subterrâneas e superficiais suficiente para transportá-las por vários quilômetros na atmosfera (FENNER *et al.*, 2013).

O 2,4 D (ácido diclorofenoxiacético) pode impactar o desenvolvimento inicial de peixes de água doce, diminuir sua sobrevivência, locomoção e alterar a atividade neural (ANTON; DEHNERT; KARASOV, 2021). A sua deriva alcançando culturas menos resistentes incluem a epinastia, inibição do crescimento e danos no cloroplasto (BROCHADO *et al.*, 2022). Porém, esses fatores podem ser alterados dependendo a espécie, estágio de desenvoltura e a dose aplicada.

A molécula de 2,4 D é carcinógeno podendo acarretar danos aos sistemas digestivos, hepática, renal e problemas endócrinos. Além de ser irritante ao trato respiratório e olhos. Sua dose letal para mamíferos ( $DL_{50}$ ) oral é  $> 300 \text{ mg kg}^{-1}$ , por via derme é de  $2000 \text{ mg kg}^{-1}$  e inalação ( $LC_{50}$ )  $> 1,79 \text{ mg L}^{-1}$  (IUPAC, 2022).

Com a inserção contínua desses agentes químicos no meio ambiente, estes conseqüentemente chegam às águas de consumo humano, tornando-se necessário avaliar os valores máximos permitidos (VMP) definidos pelos órgãos responsáveis afim de manter a saúde humana e a saúde ambiental.

## 2.2 PADRÕES DE LANÇAMENTO E DE POTABILIDADE DO 2,4 D

Os instrumentos legais são de suma importância para o controle de agrotóxicos, diante de todos impactos negativos que eles podem dispor. Em 1989, foi criada a “Lei dos Agrotóxicos” onde anteriormente a ela os produtos organossintéticos, hoje largamente utilizados, sequer eram utilizados como agrotóxicos (GARCIA *et al.*, 2005). Portanto, é

indispensável que existam leis para definir limites máximos para utilização de substâncias perigosas ou a sua erradicação.

Os limites estabelecidos para as classes de águas superficiais no Brasil para o 2,4 D, encontram-se na Resolução n° 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005), a qual classifica a água de acordo com a sua qualidade e finalidade, sendo válida para águas superficiais e subterrâneas. Dentro da Resolução n° 357/05, cada classificação estabelece um uso da água de acordo com seu grau de salinidade e atendimento de diversos parâmetros de qualidade da água. Em geral, a água doce é classificada em Classe Especial, 1, 2, 3 ou 4, sendo que a Classe Especial possui um uso mais exigente, por exemplo, o abastecimento para consumo humano, com desinfecção (LEOBETT *et al.*, 2021). Para a água doce Classe 1 e 2 o VMP para o 2,4 D é  $4 \mu\text{g L}^{-1}$  enquanto que para Classe 3, o valor é de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ , não sendo estipulados valores para a Classe 4. Para Classe Especial não podem ser encontrados.

Referente às águas subterrâneas, encontra-se a Resolução n° 396/2008 (CONAMA, 2008) que dispõe sobre a classificação das águas subterrâneas em função do uso, e estabelece diretrizes ambientais para a sua classificação e enquadramento. A Resolução também apresenta uma lista de parâmetros com maior probabilidade de ocorrência, seus respectivos VMP para cada um dos usos considerados como preponderantes e os Limites de Quantificação Praticáveis (LQP), considerados como aceitáveis. A Resolução regulamenta que os padrões de qualidade da água subterrânea são definidos de acordo com o uso preponderante da mesma, independentemente da classe (LEOBETT *et al.*, 2021). Em suma, para águas subterrâneas, a CONAMA n° 396/2008 estabelece limites de 2,4 D, para o consumo humano de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  e recreação  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , não sendo estipulados valores para as demais classes (CONAMA, 2008).

A Portaria n° 888 de 4 de maio de 2021 dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2021). O limite estabelecido para a potabilidade no Brasil para o 2,4 D, na Portaria n° 888/2021 é de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Já em nível estadual, a Portaria n° 320 de 28 de agosto de 2014, da Secretaria de Estado da Saúde do Rio Grande do Sul (SES, 2014), estabelece parâmetros adicionais de agrotóxicos ao padrão de potabilidade para substâncias químicas, no controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano no Estado. Essa portaria determina que os serviços de abastecimento de água passem a analisar a presença dos agrotóxicos mais usados nas lavouras gaúchas, além dos que já constam na Portaria n° 888 de 4 de maio de 2021. Porém, o Estado não definiu os VMP para 2,4 D.

Na Tabela 1 constam as referidas legislações sobre Valores Máximos Permitidos de 2,4 D em águas.

Tabela 1 – Normativas legais para Valores Máximos Permitido de 2,4 D em águas.

RESOLUÇÃO / PORTARIA	VMP ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Nº 357/05 – Classe Especial	0
Nº 357/05 – Classe 1	4
Nº 357/05 – Classe 2	4
Nº 357/05 – Classe 3	30
Nº 357/05 – Classe 4	Não tem
Nº 396/08 – Consumo humano	30
Nº 396/08 – Recreação	100
Nº 888/21	30

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Em legislações internacionais sobre potabilidade a comparação entre os VMP do 2,4 D listado, tem-se para os Estados Unidos o valor de  $70 \mu\text{g L}^{-1}$  (USEPA, 2009). Na Austrália, o VMP foi estabelecido em  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  (AUSTRÁLIA, 2011). No Canadá, o VMP foi estabelecido em  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  (CANADÁ, 2017). A Organização Mundial da Saúde (WHO – sigla em inglês), estipula o valor de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### 2.3 PROPRIEDADES DO 2,4 D

Algumas propriedades físico-químicas do 2,4 D são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do 2,4 D.

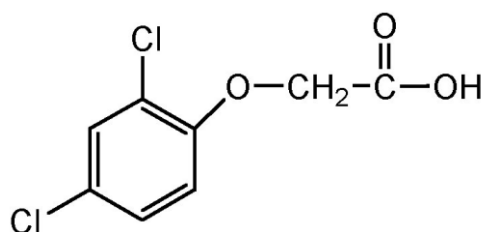
PROPRIEDADES	CARACTERÍSTICAS DO 2,4 D
Fórmula molecular	$C_8H_6Cl_2O_3$
Massa molecular	221,04 g mol <sup>-1</sup>
Solubilidade em água	24300 mg L <sup>-1</sup>
Ponto de fusão	138,7 °C
Ponto de ebulição	273,0 °C
Densidade	1,57 g mL <sup>-1</sup>
Constante de dissociação (pKa)	3,4
Aparência em condições ambientais	Sólido em pó branco

Fonte: IUPAC (2022)

Ainda segundo a IUPAC (2022) o 2,4 D é pertencente ao grupo dos ácidos fenoxiacéticos, ou seja, são os reguladores de plantas comuns para controle de pragas e erva daninhas, especificamente o 2,4 D mata ervas daninhas de folhas largas, ainda o grupo químico de compostos fenóxi são potencialmente tóxicos para seres humanos. O 2,4 D é altamente solúvel em água devido a sua solubilidade de 24300 mg L<sup>-1</sup> em comparação a outros micropoluentes orgânicos (por exemplo, hidrocarbonetos) e devido ao seu pKa de 3,4, conferindo carga negativa em uma ampla faixa de pH, pode ser móvel em ambientes aquáticos. Por não ser persistente no solo tem um baixo potencial de lixiviação para as águas subterrâneas (MPATANI *et al.*, 2021; MANDAL *et al.*, 2021; HARMOUDI *et al.*, 2014).

Na Figura 1 tem a fórmula molecular do 2,4 D pertencente ao grupo químico dos ácidos fenoxiacéticos.

Figura 1 – Diagrama de estrutura do 2,4 D.

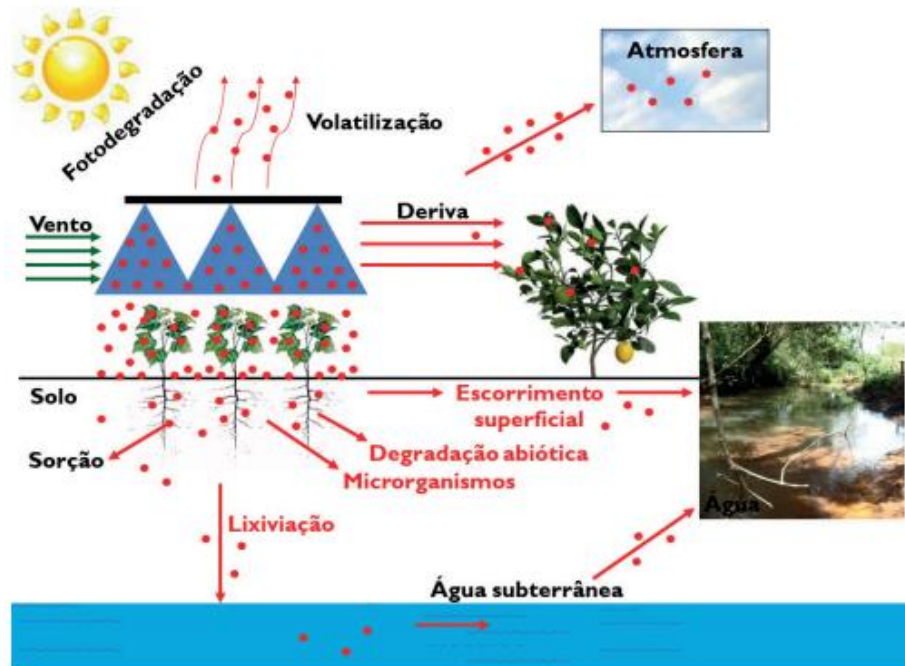


Fonte: IUPAC (2022)

Após a aplicação, o 2,4 D assim como todos os herbicidas passam por processos químicos, físicos e biológicos e o resumo desses processos definem qual será o destino no meio ambiente (GUEDES, 2010).

Na Figura 2, tem a representação esquemática de todos processos que o herbicida pode sofrer após a sua aplicação, sejam a fotodegradação, na qual a absorção de luz pode romper ligações nas moléculas resultante da excitação dos elétrons; a lixiviação, processo em que os herbicidas se movimentam na matriz do solo e atingem as águas subterrâneas; e a degradação, que pode ocasionar a formação de metabólitos. Quanto ao metabólitos, no caso do 2,4 D é formado principalmente o 2,4 DB, o 2,4-D-dimetilamônio e o 2,4 DEP. Na Figura também pode-se observar a volatilização, onde as moléculas passam do estado de líquido a vapor na atmosfera; o processo de escoamento superficial, promovido principalmente pela ação da percolação da água da chuva e por fim, o processo da deriva, consequência principalmente da direção dos ventos no momento da aplicação com pulverizadores (CARVALHO, 2013; CORREIA, 2018; IUPAC, 2022).

Figura 2 – Resumo esquemático da dinâmica dos herbicidas no meio ambiente.

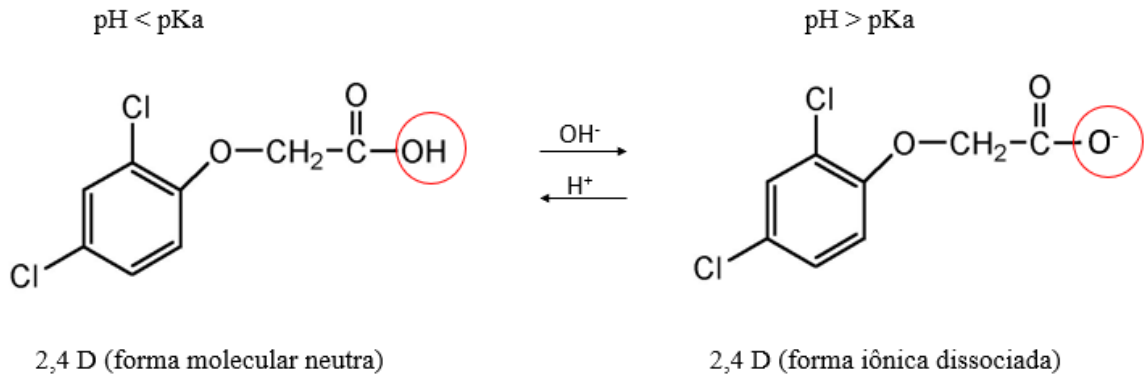


Fonte: CORREIA (2018)

Por se tratar de um herbicida ácido, o 2,4 D é capaz de doar prótons e formar íons carregados negativamente, ou seja, quanto menor o valor de pKa sua força ácida é maior, logo o 2,4 D tem mais chance de ficar aniônico (CHRISTOFFOLETI *et al.*, 2008). Se o pH do meio

for menor que o pKa do 2,4 D ele se encontra na forma molecular não ionizada e se o pH do meio for maior que o pKa do 2,4 D, o mesmo se dissocia e fica na forma iônica (Figura 3).

Figura 3 – Dissociação do 2,4 D.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

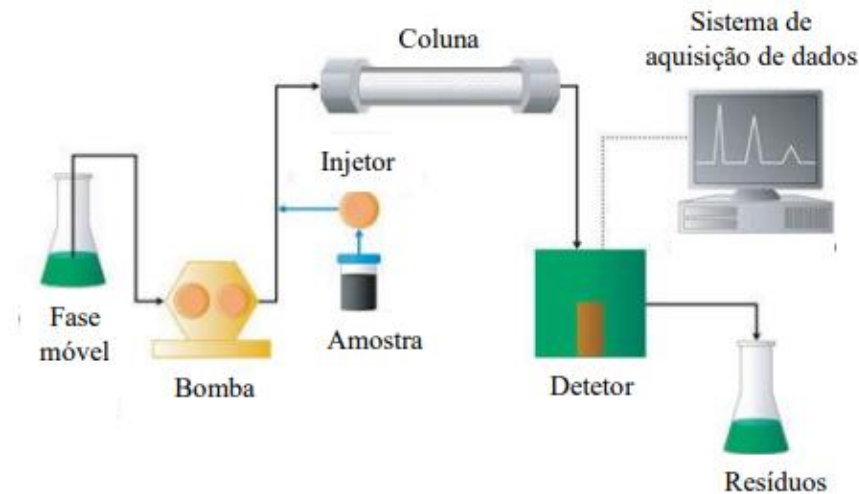
#### 2.4 ANÁLISE DE 2,4 D UTILIZANDO CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) é um método que possui vantagens nas quantificações de herbicidas, por ser altamente seletivo, sensível e preciso (LIU *et al.*, 2022). Possui operação simples e pode ser aplicado para análises quantitativas e qualitativas (ZHANG *et al.*, 2021). O método consiste basicamente em uma separação de espécies através da fase móvel (solvente) e fase estacionária (coluna cromatográfica), onde os analitos, no caso, o 2,4 D irá eluir da coluna chegando ao detector (ANACLETO, 2016). Na Figura 4 observa-se da esquerda para a direita, os seguintes componentes do sistema CLAE: Frasco contendo fase móvel, bomba peristáltica para circulação da solução através do sistema, injetor da amostra contendo o componente a ser analisado, coluna cromatográfica, detector, sistema de aquisição de dados e frasco para coleta de resíduos.

Para as análises cromatográficas existem diferentes métodos para detecção e quantificação de herbicidas, por exemplo, a detecção feita por UltraVioleta (UV) ou por Detector de Arranjo de Diodos (DAD). O detector de UV possui boa seletividade, sensibilidade e faixa linear. Já o DAD apresenta alto desempenho na determinação e quantificação de compostos, uma vez que possui aquisição da varredura dos espectros UV simultaneamente,

aumentando a seletividade do detector UV, permitindo uma varredura completa no espectro e a identificação da pureza do sinal cromatográfico (FERREIRA, 2012).

Figura 4 – Sistema CLAE.



Fonte: ANACLETO (2016)

Coelho e colaboradores em 2018 desenvolveram e validaram um método para quantificação de 2,4 D, no qual utilizou uma coluna  $C_{18}$  (150 X 4,6 mm X 3,5  $\mu$ m), fase móvel composta por 47% de acetonitrila (ACN) e 53% de formiato de amônio modificado com 0,10% de ácido fosfórico, fluxo de 1,2 mL  $\text{min}^{-1}$ , volume de injeção de 50  $\mu$ L, temperatura de 30  $^{\circ}\text{C}$  e comprimento de onda de 200 e 206 nm.

Um estudo voltado para a eficiência e robustez na determinação analítica de 2,4 D utilizou para as condições cromatográficas em Arranjo de Diodos uma coluna  $C_{18}$  de 100 X 3,0 mm X 3,5  $\mu$ m utilizando de ACN 45% e solução aquosa de água ultrapura e ácido fórmico 55% (pH 2,18), uma temperatura de 30  $^{\circ}\text{C}$ , tempo de fluxo de 0,5 mL  $\text{min}^{-1}$ , comprimento de onda 230 nm, tempo de retenção 4 minutos e volume de injeção 20  $\mu$ L (CHAVES *et al.*, 2018).

## 2.5 TRATAMENTO DE ÁGUA PARA REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS

No Brasil, segundo o Instituto Trata Brasil, cerca de 84% da população é atendida com abastecimento de água tratada. Apesar de ser um percentual alto, os 16% restantes equivalem a quase 35 milhões de pessoas que não têm acesso a esse serviço básico (SNIS, 2020).

A água tem o poder de veicular doenças, e por isso é de extrema importância o tratamento da mesma para que se tenha uma saúde pública de qualidade, pois é mais



econômico tratar a água do que posteriormente tratar as doenças veiculadas por ela, diante de que a transmissão se dá de uma maneira muito fácil, ou seja, apenas a ingestão da água contaminada pode levar o ser humano a contrair uma doença (BRASIL, 2006).

O tratamento de água de fonte superficial é necessário para que uma água de qualidade seja destinada à população. É necessário reduzir a magnitude e a frequência de eventos de transferência de poluição da terra para a água nas bacias hidrográficas, sendo requerido uma compreensão e análise de onde os contaminantes são originados para se ter uma base de como e com que quantidade os parâmetros físicos, químicos e biológicos devem ser dispostos nos rios (MORTON *et al.*, 2021).

Um estudo voltado para determinação de 2,4 D em águas superficiais de diferentes estados do Brasil, encontrou concentrações em água doce superficial de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  no estado do Sergipe,  $0,0001 \mu\text{g L}^{-1}$  no estado da Bahia e a maior encontrada no estado de Santa Catarina de  $74,5 \mu\text{g L}^{-1}$  (BROVINI *et al.*, 2021). Segundo os autores, as médias dos valores encontrados estão em conformidade com a legislação brasileira, porém os Valores Máximos Permitidos (VMP) devem ser reavaliados para os corpos hídricos.

Para se chegar na água tratada, ocorrem processos biológicos, químicos e físicos em diferentes etapas, onde a adição de produtos químicos contribui para tornar a água potável (METCALF; EDDY, 2016; CRITTENDEN *et al.*, 2012; VON SPERLING, 2005).

Há diversos métodos físicos, químicos e biológicos com possibilidades de degradação ou remoção de agrotóxicos. Os processos de tratamento podem ser de processos oxidativos avançados, adsorção, oxidação química, separação por membranas, entre outros (CRUZ-ALDADE *et al.*, 2017; INTICHER *et al.*, 2021; KHAN *et al.*, 2017; VIEIRA *et al.*, 2021; DERYLO-MARCZEWSKA *et al.*, 2019; LOPES *et al.*, 2020).

A osmose reversa é uma tecnologia de separação por membranas cada vez mais utilizada para remoção de contaminantes em água, o processo consiste em empurrar a água sob pressão através de uma membrana semipermeável. Com isso, Lopes *et al.*, 2020 estudam a remoção de 2,4 D utilizando um biorreator de membrana em escala piloto com aplicação de carvão ativado, osmose reversa ou ozonização, eles testaram  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de 2,4 D e obtiveram uma eficiência de remoção de até 98,6% no sistema de membranas com carvão ativado, > 95,4% com o sistema combinado da osmose reversa e valores desconsiderados pelos autores com a ozonização, devido as taxas de ozônio que utilizaram no estudo.

Trabalhos de remoção de agrotóxicos também indicam o uso da eletrodialise como alternativa de operação. Na eletrodialise ocorre uma aplicação de potencial elétrico em um par de eletrodos, onde a corrente elétrica de cátions é gerada para o eletrodo negativo e de ânions

para o eletrodo positivo. Neste processo, faz-se uso de membranas, as quais consistem em materiais com porosidade em escala molecular sendo carregadas positivamente e negativamente, e que com isso, não permitem que os poluentes químicos com cargas iguais as delas perpassem por seu interior (NUNES, 2001). Llanos *et al.*, (2018) concluíram em sua pesquisa que a combinação das tecnologias de eletrodialise com Eletro-Oxidação (EO) melhora a capacidade de degradação de 2,4 D em 2,3 a 2,5 vezes maior do que a EO sozinha. Os autores também verificaram que a utilização do ânodo de Diamante Dopado com Boro (BDD) em substituição aos Óxidos Minerais Mistos (MMO), aumenta a eficiência e a velocidade do tratamento. Essa combinação foi realizada pelo fato de que a principal limitação dos processos serem realizados sozinhos é que os poluentes normalmente são encontrados na matriz ambiental em baixas concentrações. Os valores de degradação do 2,4 D foram de 364 mg por 240 minutos para BDD e 161,52 mg por 240 minutos para MMO.

A fotocatalise, que consiste em um tipo de processo oxidativo avançado por sua alta velocidade de reação em comparação com processos oxidativos biológicos por exemplo, vem sendo estudada há anos e tem sido utilizada para diversas aplicações no tratamento de água. Nesta tecnologia, ocorre a degradação de compostos orgânicos e inorgânicos utilizando radicais hidroxilas formados através de moléculas em contato com catalisadores ativados pela luz (CASTILLO; OLIVA; RODRIGUEZ-GONZALEZ, 2022). Por possibilitar o uso de fonte de energia renovável e barata, como a energia solar, a fotocatalise é interessante para países agrícolas, onde pode-se atingir uma mineralização completa do composto, eliminando os efeitos dos intermediários tóxicos (AUNGPRADIT *et al.*, 2007). Chawla *et al.*, (2022) testaram a eficiência da degradação fotocatalítica por luz LED visível de 2,4 D e 2,4 DP utilizando fotocatalisadores à base de bismuto modificado, avaliando-se o tempo de fabricação, temperatura e tempo de irradiação a luz, obtendo-se valores ótimos de degradação fotocatalítica de até 90,23% para 2,4 D.

O tratamento de água para o abastecimento público deve assegurar uma qualidade de água para o consumo humano, reduzindo os mais variados parâmetros a níveis estabelecidos em legislações de potabilidade (CRITTENDEN *et al.*, 2012; LIBÂNIO, 2010). Assim como no tratamento de águas residuárias para descarte, deve-se garantir que o efluente tratado tenha valores máximos de presença de contaminantes que não causem danos à saúde pública (METCALF; EDDY, 2016).

Devido a maioria dos tratamentos serem considerados de alto custo de implementação e operação, a adsorção surge como alternativa com possibilidade de redução de custos, visto que permite a utilização de adsorventes obtidos de fontes alternativas mais baratas.

## 2.6 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo que se tornou uma alternativa de tratamento de águas e águas residuárias, com propriedades de separação e purificação de compostos tóxicos ao meio ambiente. Esse método consiste em uma operação de transferência de massa, no qual à superfície de sólidos (adsorventes) normalmente porosos, aderem substâncias presentes em fluidos (adsorvatos) fazendo com que ocorra a separação de componentes (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Existem alguns fatores que influenciam na eficiência de adsorção, por exemplo, a característica da superfície, que é muito influenciada pela química do material adsorvente, a quantidade de área superficial em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  de adsorvente, o pH do processo, a temperatura do processo, a concentração inicial da substância a ser adsorvida e as suas propriedades. Visto que a adsorção é um fenômeno de superfície, as partículas maiores de adsorvente disponibilizam de menores espaços internos para a adsorção e a natureza físico-química determina a afinidade do solvente e adsorvente. A temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorbato. O pH traz efeitos na carga superficial do adsorvente e no grau de ionização e especiação do adsorbato. Com o aumento da concentração da substância a adsorção de contaminantes aumenta e permanece constantes após o tempo de equilíbrio (KAMARAJ *et al.*, 2014; BAKHTIARY *et al.*, 2013).

Dentre os materiais adsorventes mais utilizados para os tratamentos de contaminantes ambientais, o carvão ativado tem destaque devido a sua grande área superficial, porosidade e seletividade (GUPTA *et al.*, 2020). O carvão possui grande vantagem em reativar seu poder de adsorção no momento que faz sua regeneração (NUNES, 2001).

Outro material testado são as zeólitas, elas possuem distintas propriedades físicas, a porosidade é ordenada, além de ser um material que pode ser reutilizado e reativo (SITTIWONG *et al.*, 2022).

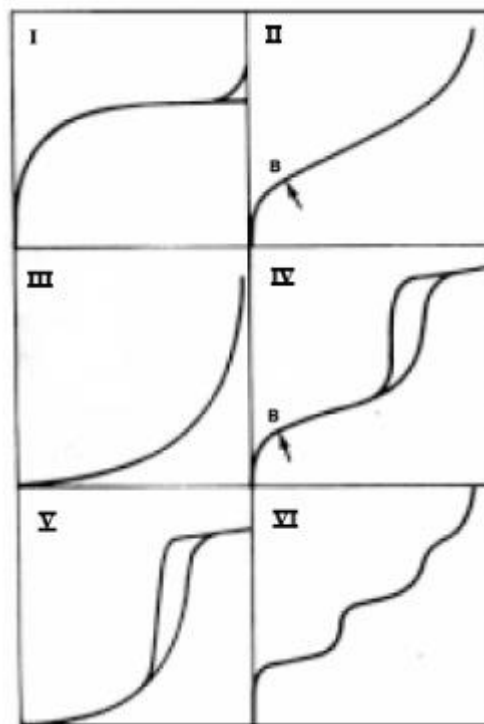
Segundo Straioto *et al.*, (2022) zeólitas do tipo clinoptilolita são encontradas na natureza, tem capacidade baixa de adsorção de herbicidas, necessitando funcionaliza-las com modificações químicas ácidas, alcalinas ou salinas. Porém, essas modificações podem afetar a estrutura do material e a distribuição de carga.

### 2.6.1 Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem a relação de equilíbrio, em termos quantitativos, de concentração de soluto adsorvida, ou seja, de soluto que se encontra na interface de um adsorvente, sob constante temperatura (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998).

Existem diferentes tipos de isotermas, classificadas do tipo I ao VI. Na Figura 5, tem a representação dos tipos de isotermas existentes.

Figura 5 – Tipos de isotermas existentes.



Fonte: TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, (2001)

O tipo I é uma isoterma característica dos sólidos que possuem micro porosidade, o tipo II e IV, são de sólidos não porosos e com poros razoavelmente grande, as do tipo III e V, são isotermas que o soluto apresenta maior afinidade entre si do que com o sólido e a isoterma do tipo VI, é obtida da adsorção de gases para sólidos não porosos (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

### 2.6.1.1 Modelo de isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é aplicada para quantificar a quantidade máxima de adsorção de 2,4 D nos adsorventes (BAKHITIARY *et al.*, 2013). O modelo considera que a adsorção acontece em uma superfície com porosidade homogênea, formando monocamada (RASZL, 2021). Este modelo é descrito pela Equação (1).

$$q_e = \frac{q_{e_{max}} * K_l * C_e}{1 + K_l * C_e} \quad (1)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);

$q_{e_{max}}$  = capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);

$K_l$  = constante de Langmuir que determina a afinidade de adsorção (L mg<sup>-1</sup>);

$C_e$  = concentração de 2,4 D após equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);

### 2.6.1.2 Modelo de isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich considera que a adsorção acontece com formação de multicamadas, tendo energias de adsorção diferentes (BAKHITIARY *et al.*, 2013). O modelo de Freundlich é expresso pela Equação 2.

$$q_e = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Onde:

$K_f$  = fator de capacidade de Freundlich;

$\frac{1}{n}$  = parâmetro de intensidade de Freundlich.

### 2.6.1.3 Modelo de isoterma de BET

Este modelo considera que a adsorção acontece em multicamadas, ou seja, considera superfície heterogênea do adsorvente. Os sítios ativos podem estar vazios ou preenchidos por diferentes camadas de moléculas (Equação 3) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

$$q_e = \frac{q_{BET} * K_1 * C_e}{(1 - K_2 * C_e) * (1 - K_2 * C_e + K_1 * C_e)} \quad (3)$$

Onde:

$q_{BET}$  = capacidade máxima de adsorção em monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_1$  = constante de equilíbrio da interação na monocamada ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$K_2$  = constante de equilíbrio das multicamadas ( $\text{L mg}^{-1}$ )

## 2.6.2 Adsorção de 2,4 D em águas

Um estudo voltado a avaliar o potencial de adsorção de hidrotalcita e seu produto calcinado na remoção de três agrotóxicos ácidos da água, dentre eles o 2,4 D, utilizou a massa de 0,03 g de hidrotalcita para 20 mL de solução contaminante, onde o equilíbrio foi alcançado em 24 horas. A quantidade de 2,4 D adsorvida nesse estudo foi de  $5800 \mu\text{mol g}^{-1}$ , o que equivale a  $1.282,032 \text{ mg g}^{-1}$  (PAVLOVIC *et al.*, 2005).

Outro trabalho voltado para estudo da adsorção de 2,4 D, avaliou o potencial do carvão ativado comercial, no qual os experimentos foram conduzidos para concentrações iniciais variando de  $50\text{-}300 \text{ mg L}^{-1}$  para o 2,4 D em água, e para uma massa de adsorvente fixa de 0,20 g. Foi utilizada temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , agitação de 120 rpm, tempo de até 26 horas e pH da solução de 2 a 12. Os resultados de equilíbrio de 2,4 D foram obtidos em tempo de 6,5 horas e pH 2, com  $q_{e,\text{máx}}$  de  $181,82 \text{ mg g}^{-1}$ , concluindo que no meio ácido, a adsorção de herbicidas é maior que no meio básico (SALMAN; HAMEED, 2010).

Aksu e Kabasakal (2004) analisaram a adsorção em batelada de ácido 2,4 D em solução aquosa por carvão ativado granular utilizando de 0,1 g de carvão ativado para 100 mL da solução de 2,4 D. As amostras foram agitadas a 150 rpm por 7 dias, de onde eram retiradas

alíquotas em intervalos de tempo definidos. A remoção de 2,4 D foi constante e máxima em pH 2 com valor de adsorção de  $518 \text{ mg g}^{-1}$  para a maior concentração inicial de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ .

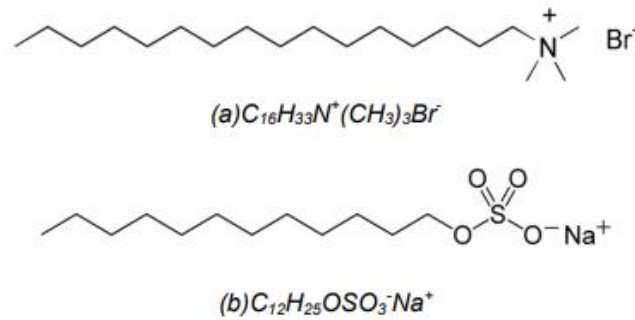
Uma pesquisa encontrada na literatura analisou a capacidade da bentonita e da zeólita clinoptilolita para adsorção de 2,4 D. A técnica foi conduzida em batelada, utilizando 0,2 g de adsorvente para 30 mL da solução de 2,4 D, postos em mesa agitadora por 24 horas. A quantidade de 2,4 D adsorvida pelos adsorventes foi insignificante, o que conforme discutido pelo autor, é provavelmente resultado de uma forte interação dipolar entre as superfícies dos minerais e as moléculas de água, além de que os íons 2,4 D carregados negativamente não são facilmente adsorvidos da solução aquosa por atração eletrostática (BAKHTIARY *et al.*, 2013).

Tendo em vista as constatações feitas por diversos trabalhos, nos quais observa-se que a adsorção de 2,4 D em zeólitas naturais é inferior à adsorção em carvão ativado e que ainda, a adsorção em zeólitas resulta em percentuais de remoção do contaminante expressivamente inferiores aos de outras tecnologias, técnicas alternativas que permitam um aprimoramento da operação de adsorção têm sido desenvolvidas e avaliadas. Uma destas técnicas é a funcionalização, onde a adsorção de uma substância pode conferir comportamento diferenciado ao material adsorvente, alterando suas propriedades adsorptivas e possibilitando uma melhoria na remoção de 2,4 D de águas.

### **2.6.3 Funcionalização de materiais adsorventes**

A funcionalização da superfície da zeólita com várias aminas quaternárias como tensoativos catiônicos e aniônicos é um método amplamente aplicado usado por pesquisadores para melhorar as propriedades da superfície da zeólita para eliminação de contaminantes (PUKCOTHANUNG *et al.*, 2018). Na Figura 6 consta a estrutura química dos dois surfactantes comumente utilizados para a funcionalização de materiais adsorventes, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e o dodecil sulfato de sódio (SDS).

Figura 6 – Estruturas químicas dos surfactantes (a) CTAB (b) SDS.



Fonte: ANDRIANI (2009)

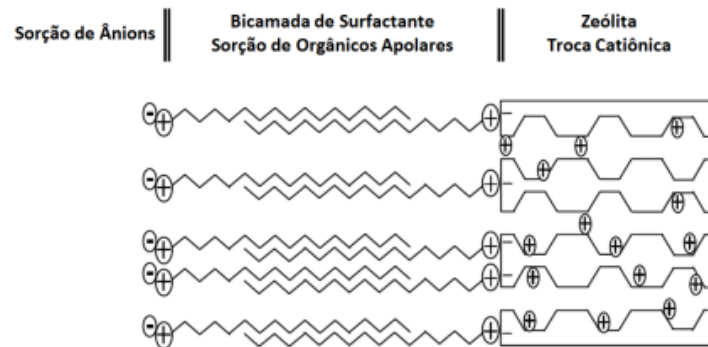
Para o caso das zeólitas o CTAB se liga a superfície da zeólita por interações eletrostáticas, enquanto que o SDS através de uma interação hidrofóbica. Quando o pH < pKa a molécula neutra do 2,4 D tem tendência a adsorver com SDS, para pH > pKa os ânions adsorvem preferencialmente a superfície carregada positivamente de CTAB. No entanto, o desempenho de adsorção de zeólita e CTAB diminui com o aumento do pH devido à competição entre OH<sup>-</sup> e ânions 2,4 D. A eficiência de adsorção de zeólita SDS diminui significativamente, em pH 6, pois superfícies adsorventes carregadas negativamente repelem ânions 2,4 D (PUKCOTHANUNG *et al.*, 2018).

A concentração micelar crítica é quando ocorre formação de micelas dos surfactantes, onde o aumento da concentração destes após atingir o ponto crítico tem pouco efeito na tensão superficial da solução onde o surfactante está inserido. Quando a zeólita entra em contato com o surfactante em concentração menor do que a concentração micelar crítica as moléculas catiônicas se prendem na superfície externa da zeólita formando uma monocamada carregada negativamente via troca iônica e quando ocorre o contrário, quando a concentração do surfactante aumenta acima da concentração micelar crítica, acontece as forças de Van de Waals, formando uma bicamada via interação hidrofóbica entre as caudas do surfactante (FUNGARO; BORRELY, 2012).

Ainda segundo Fungaro e Borrelly (2012), como os surfactantes possuem moléculas grandes para entrarem na parte interna das zeólitas, a parte interna da zeólita permanece com seus sítios de Na disponíveis para adsorver íons catiônicos, ou seja, a funcionalização desses materiais pode adsorver ânions, cátions e orgânicos apolares. Na Figura 7, consta a representação de retenção de ânions, cátions e orgânicos apolares em zeólitas modificadas por surfactantes.



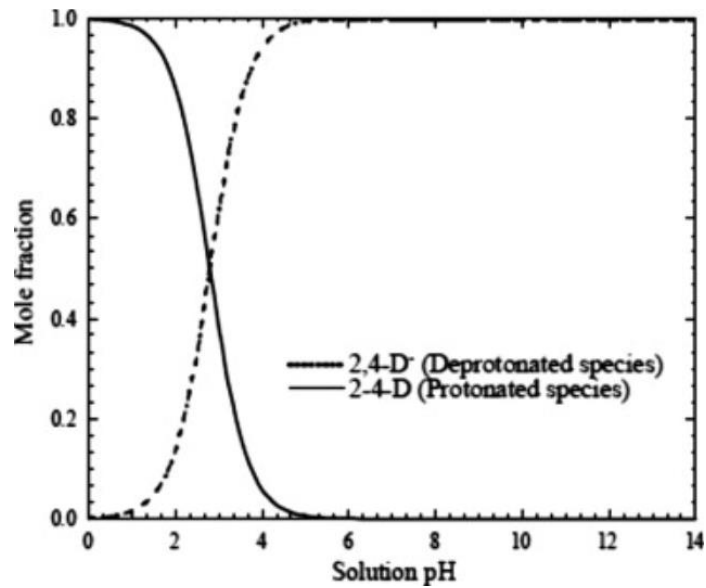
Figura 7 – Representação esquemática de zeólita modificada com surfactantes e retenção de ânions, cátions e orgânicos apolares.



Fonte: STOLL (2013)

No trabalho realizado por Bakhtiary *et al.*, (2013), foi avaliada a capacidade de adsorção da sepiolita com e sem funcionalização superficial. Segundo os autores, a capacidade máxima de adsorção da sepiolita modificada com surfactante N-cetilpiridínio (NCP) para o herbicida 2,4 D é aumentada de  $10,04 \text{ mmol Kg}^{-1}$  ( $2,22 \text{ mg g}^{-1}$ ) para  $34,46 \text{ mmol Kg}^{-1}$  ( $7,62 \text{ mg g}^{-1}$ ) após a funcionalização. Os autores explicam que sem a funcionalização, o adsorvente e o soluto a ser adsorvido possuem carga negativa, e conseqüentemente, há baixa adsorção devido à repulsão entre as cargas. A Figura 8, mostra que quando o  $\text{pH} > \text{pKa}$  encontra-se na forma desprotonada, enquanto que  $\text{pH} < \text{pKa}$  encontra-se na forma protonada, ou seja, na faixa de 7,8 a 8,5, o 2,4 D existe na forma dissociada na solução. Portanto, a carga positiva é o melhor para adsorver na sepiolita modificada e à medida que a quantidade de surfactante aumenta há uma melhor interação.

Figura 8 – Diagrama de especiação de 2,4 D em solução aquosa a T = 25 °C.



Fonte: Bakhtiary *et al.*, (2013)

Pukcothanung *et al.* (2018) analisaram a funcionalização de zeólitas com os surfactantes hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e dodecil sulfato de sódio (SDS) e concluíram que a capacidade de adsorção de 2,4 D diminui após a funcionalização. Os valores da capacidade máxima de adsorção para zeólita foram de 175,44 mg g<sup>-1</sup> para zeólita sem funcionalização, de 82,64 mg g<sup>-1</sup> para zeólita com CTAB e 121,95 mg g<sup>-1</sup> para zeólita com SDS. Segundo os autores, a faixa de pH de 4 à 8 para utilização e zeólitas funcionalizadas com surfactantes é mais eficaz que a faixa de pH ácido.

### 3 METODOLOGIA

O presente trabalho buscou analisar a adsorção do herbicida 2,4 D utilizando zeólita natural (clinoptilolita) e carvão ativado comercial, com e sem funcionalização com surfactantes, como materiais adsorventes, utilizando a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector Ultra Violeta (CLAE-UV) para quantificação do 2,4 D. Para o preparo das soluções, foi utilizado o herbicida comercial NORTOX e feitas as diluições em uma faixa de concentração o mais próximo possível ao encontrado em matrizes ambientais. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório Multiusuários (sala 101, bloco 3) e no Laboratório de Química Instrumental (sala 107, bloco 3) da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) Campus Cerro Largo.

#### 3.1 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA QUANTIFICAÇÃO DO 2,4 D

A identificação e quantificação do 2,4 D nos ensaios de adsorção, foi realizada pelo método de CLAE-UV (Figura 9). Os parâmetros cromatográficos foram ajustados para atender às condições de trabalho a partir de uma metodologia já validada por Chaves (2018), citado no item 2.4. As condições usadas nas análises cromatográficas estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições cromatográficas ajustadas para quantificação de 2,4 D.

<b>AMOSTRA</b>	<b>2,4 D (NORTOX)</b>
Fase móvel	52% ACN 48% Água ultra pura (milli-Q) pH 3 ajustado com ácido fosfórico
Fluxo	0,3 mL min <sup>-1</sup>
Volume de injeção	20 µL
Temperatura	30 °C
Detector	Ultravioleta λ= 190 nm
Coluna cromatográfica	50 mm X 4,6 mm X 5 µm
Tempo de retenção	5,88 min
Tempo total de corrida	7,2 min

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Figura 9 – Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

### 3.1.1 Curva analítica padrão

A partir de uma solução estoque de 2,4 D comercial (NORTOX) na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>, dissolvida em água ultra pura, foram preparadas as seguintes diluições aquosas para a construção da curva analítica: 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 e 20,0 mg L<sup>-1</sup>, as quais foram analisadas por CLAE-UV de acordo com as condições descritas na Tabela 3. A obtenção da curva analítica foi realizada com a injeção em duplicata de cada padrão do 2,4 D. Com os dados da média das áreas de cada padrão (nos 7 níveis de concentração) foi realizada a regressão linear para obtenção da equação da curva, a qual foi utilizada para quantificação da concentração do 2,4 D nas amostras tratadas.

### 3.2 CÁLCULOS PARA REMOÇÃO DE 2,4 D

Para a determinação da concentração de 2,4 D utilizou-se a curva de calibração construída na faixa de 0,01-20 mg L<sup>-1</sup> gerando uma equação da reta (Equação 4) capaz de determinar a concentração final (C<sub>e</sub>) a partir dos valores obtidos de adsorção.

$$Y = aX + b \quad (4)$$

$Y$  = Absorbância (Abs);

$X$  = Concentração final de 2,4 D ( $C_e$ );

$a$  = Coeficiente dependente;

$b$  = Coeficiente independente.

Isolando o fator  $X$ , obtém-se a Equação 5, utilizada para determinação da concentração de 2,4 D, a qual foi aplicada nas duplicatas para obter os valores em  $\text{mg L}^{-1}$ .

$$X = \frac{Y - b}{a} \quad (5)$$

Com os valores de  $C_e$  obtidos, foi possível calcular a quantidade em mg de 2,4 D removidos por grama de adsorvente ( $\text{mg}_{2,4\text{D}} / \text{g}_{\text{ads}}$ ) utilizando a Equação 6, representada pela variável ( $q_e$ ). Esta foi calculada considerando a diferença da concentração inicial ( $C_0$ ), obtida pela leitura do CLAE-UV, e da solução final conforme a Equação 5 (THOMAS, CRITTENDEN, 1998).

$$q_e = \frac{C_e - C_0}{m} * V \quad (6)$$

$q_e$  = remoção de mg de 2,4 D por g de adsorvente ( $\text{mg}_{2,4\text{D}} / \text{g}_{\text{ads}}$ );

$C_0$  = Concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_e$  = Concentração final de 2,4 D ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$V$  = Volume da solução (L);

$m$  = Massa de adsorvente (g).

### 3.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Os experimentos de adsorção foram feitos em sistema em batelada. Os adsorventes estudados foram zeólita natural clinoptilolita (Watercel ZS) e carvão ativado comercial (Dinâmica, CAS 7440-44-0), onde após a escolha da dose do adsorvente foram feitas isotermas, avaliando a sua remoção antes e após funcionalização.

Os estudos de equilíbrio foram feitos utilizando 24 horas de contato, definido com base nos trabalhos citados na revisão bibliográfica que indicam este tempo como satisfatório para atingir o equilíbrio no processo (item 2.6.2).

### 3.3.1 Estudo de dosagem

Com o objetivo de determinar o valor adequado de massa de adsorvente na remoção do 2,4 D, foram comparadas 8 diferentes massas de carvão ativado comercial (0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 1,6 e 2,4 g), na concentração inicial de 20 mg L<sup>-1</sup> de 2,4 D em volumes de 40 mL dispostos em Erlenmeyer. Utilizando um pHmetro foi medido o pH inicial da solução de 2,4 D resultando em 6,5. Com base nos trabalhos de Salman e Hameed (2010) e Aksu e Kabasakal (2004), realizados utilizando carvão ativado comercial foi definido que para o estudo de dosagem o pH seria ajustado para faixa ácida, com valor entre 2 e 4. O ajuste foi feito utilizando-se H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas concentrações de 0,02 M ou 0,9 M, dependendo da massa de adsorvente utilizada.

Na Figura 10, está apresentado como o pH foi medido para a solução contendo carvão ativado como adsorvente. O mesmo procedimento foi repetido para todas as amostras e sempre sob agitação constante até que atingisse o pH desejado.

Figura 10 – Medição do pH para as amostras do teste de dosagem.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Realizado esse processo, os frascos Erlenmeyer foram inseridos em uma incubadora Shaker refrigerada modelo SL-223 a qual realiza uma agitação orbital, e foi configurada a uma temperatura de 25 °C, 150 rpm num período de 24 horas, demonstrada na Figura 11.

Figura 11 – Incubadora Shaker realizando adsorção.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

O procedimento pós adsorção, consistiu em centrifugar a solução utilizando tubos Falcon na centrífuga marca sigma em 8000 rpm por 5 minutos (Figura 12).

Figura 12 – Centrífuga utilizada para separação de fases.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Posteriormente à centrifugação, as amostras foram filtradas em Papel Filtro Quantitativo faixa preta com 15 cm de diâmetro e poro médio de 7-12  $\mu\text{m}$ .

Para a análise em CLAE-UV as amostras precisaram ser filtradas utilizando-se membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , conforme Figura 13, para que não haja presença de material particulado que venha prejudicar a análise. Após a filtração com membrana, as amostras foram dispostas em frascos de injeção (vials) de 2 mL adequados para a técnica analítica.

Figura 13 - Filtração por membrana e disposição em vials.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Em função da maior quantidade disponível de material para este estudo, o teste de dosagem foi realizado somente com o carvão ativado. A dosagem determinada para o carvão, foi considerada para a zeólita clinoptilolita e para as adsorventes funcionalizados, de forma a obter uma comparação adequada.

### 3.3.2 Funcionalização de materiais adsorventes com surfactantes

Segundo indicam estudos realizados por diferentes autores, zeólitas naturais não apresentam valores atraentes de remoção para compostos orgânicos, como herbicidas (BAKHTIARY *et al.*, 2013; PUKCOTHANUNG *et al.*, 2018). Com isso, a funcionalização utilizando os surfactantes aniônico Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) e catiônico Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) foi escolhido para o presente trabalho. A fim de comparação, os mesmos surfactantes foram utilizados para testar a eficiência do carvão ativado comercial.



Para funcionalização da zeólita e do carvão com o surfactante CTAB, foram adicionadas 2,5 g de CTAB em 125 mL de água destilada e para a funcionalização do surfactante SDS foram utilizadas 2,5 g de SDS para 250 mL de água. Posteriormente, foi feita a mistura do material adsorvente sendo 2,5 g de cada material para cada solução, ambas diluídas em 25 mL de água destilada e misturadas às soluções de CTAB e SDS (PUKCOTHANUNG *et al.*, 2018)

As soluções foram vigorosamente misturadas em uma chapa agitadora magnética, em temperatura ambiente por 24 h, conforme Figura 14, onde da esquerda para a direita, a solução SDS e CTAB para carvão e SDS e CTAB para zeólita.

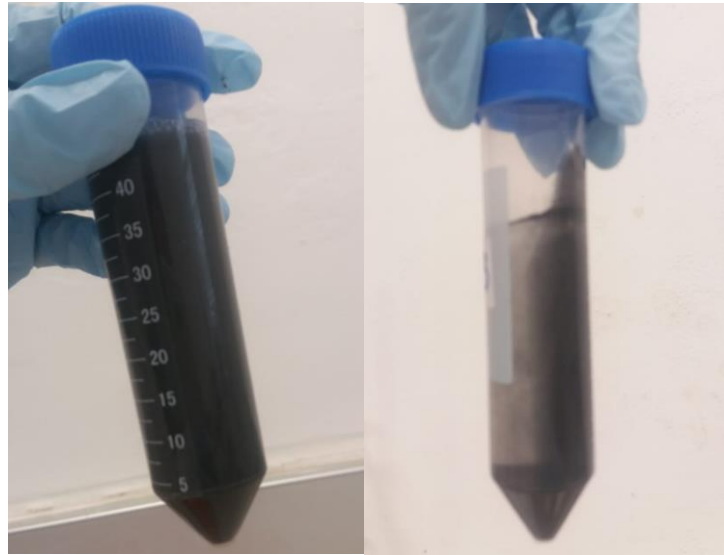
Figura 14 – Soluções da funcionalização com surfactantes dos materiais adsorventes em agitação.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Após as 24 h de contato, os produtos contendo carvão ativado e zeólita clinoptilolita com SDS e CTAB foram centrifugados a 9000 rpm por 20 minutos, para a separação das fases. Na Figura 15 consta o registro da aparência da solução antes e após centrifugação, onde pode-se observar que após a centrifugação, o carvão se deposita nas extremidades do tubo Falcon, facilitando a remoção do sobrenadante.

Figura 15 – Produtos antes e após a centrifugação.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

O produto sólido foi lavado três vezes com água destilada, repetindo-se o processo de centrifugação, e depois os materiais foram dispostos em cápsulas de evaporação de cerâmica (Figura 16) e posteriormente levados a estufa na temperatura de 105 °C por 24 h.

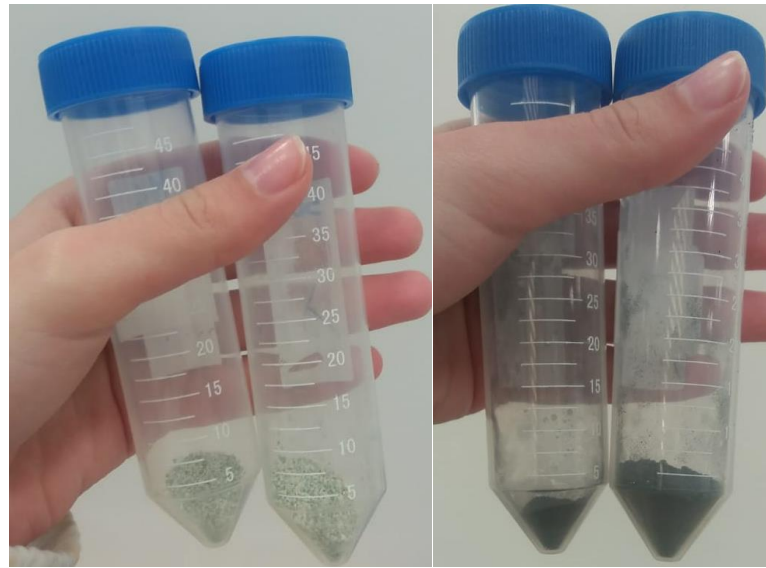
Figura 16 – Produto sólido antes da secagem em estufa.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Os produtos obtidos após a secagem na estufa, estão indicados na Figura 17, prontos para posterior utilização na adsorção de 2,4 D.

Figura 17 – Produto final da funcionalização pelos surfactantes CTAB e SDS.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

### 3.3.3 Obtenção das isotermas de adsorção

A capacidade de adsorção pode ser determinada após os íons presentes na solução aderirem na superfície do adsorvente, e a concentração do soluto permanecer constante, nesse momento o sistema atinge o equilíbrio (NASCIMENTO *et al.*, 2020). A concentração de equilíbrio foi determinada para o carvão ativado e a zeólita sem funcionalização e com funcionalização. As análises foram feitas em duplicata e foi calculada a média dos valores obtidos. Os testes foram realizados a partir da solução de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  (feita a partir da solução estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) que foi diluída com água destilada para se obter as seguintes concentrações: 1, 2,5, 5, 10 e  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , então foram transferidos 40 mL de cada diluição para Erlenmeyer de 50 mL, contendo 0,05 g de adsorvente, resultando em uma relação massa de adsorvente e volume de solução equivalente à  $1,25 \text{ g}_{\text{ads}} \text{ L}^{-1}$  (massa determinada no estudo de dosagem).

Os autores Salman e Hameed (2010) e Aksu e Kabasakal (2004) que estudaram os materiais adsorventes sem funcionalização utilizaram pH ácido (2-4) enquanto os autores Pukcothanung *et al.*, (2018) que fizeram funcionalização com surfactantes, utilizaram pH ácido (3), mas que sugerem a faixa de pH de 4 à 8 é mais eficaz que a faixa de pH ácido. Para o estudo de dosagem o pH foi considerado ácido pois era material adsorvente sem funcionalização. Para a obtenção das isotermas, optou-se em fixar o pH na faixa neutro-básico já que os efluentes se

encontram na faixa neutra e foram garantidas as mesmas condições de operação de temperatura, tempo de contato e massa, modificando apenas os materiais adsorventes. Portanto, com base nos estudos de Pukcothanung *et al.*, (2018) o pH foi mantido o mesmo da solução para os materiais sem funcionalização e as zeólitas funcionalizadas com surfactantes (entre 6 e 7). Já para o carvão ativado modificado com surfactantes, foi necessário realizar o ajuste para elevar o pH, utilizando NaOH [0,1 M] resultando pH 7-8.

Posteriormente, as soluções foram agitadas por 24 horas, à temperatura de 25 °C e velocidade 150 rpm. Após o período de contato as suspensões foram filtradas conforme descrito no item 3.3.1 (papel filtro seguido de membrana de 0,45 µm). As amostras filtradas foram submetidas imediatamente a análise de CLAE-UV. Com os dados obtidos foi calculada a quantidade de 2,4 D adsorvido pelo carvão e zeólita conforme Equação 6.

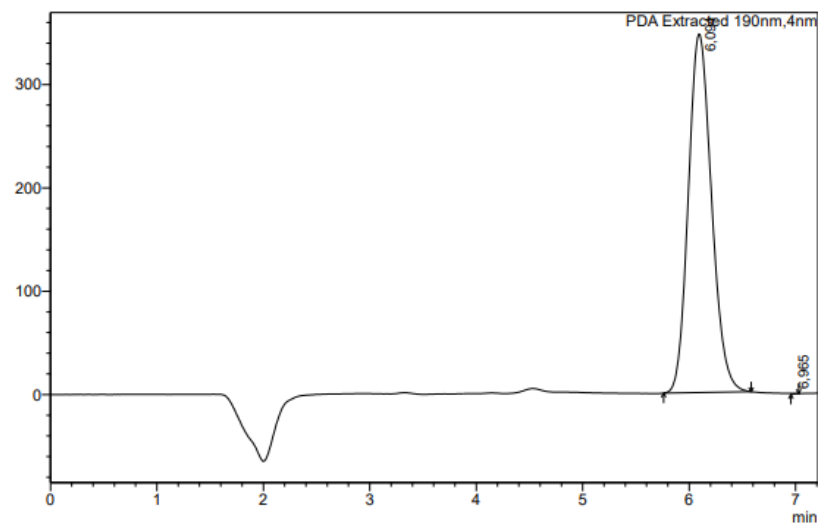
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse trabalho, foi realizado o estudo de dosagem de adsorvente e o estudo de equilíbrio de adsorção para verificar a capacidade de remoção do 2,4 D com a utilização de carvão ativado e zeólita, estes com funcionalização e sem funcionalização com surfactantes.

### 4.1 DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO 2,4 D NAS AMOSTRAS TRATADAS

O tempo de retenção do 2,4 D através do pico simétrico e as condições da Tabela 2, resultou em 5,88 minutos conforme consta na Figura 18. Com isso, foi possível detectar presença do 2,4 D nas amostras antes e após adsorção.

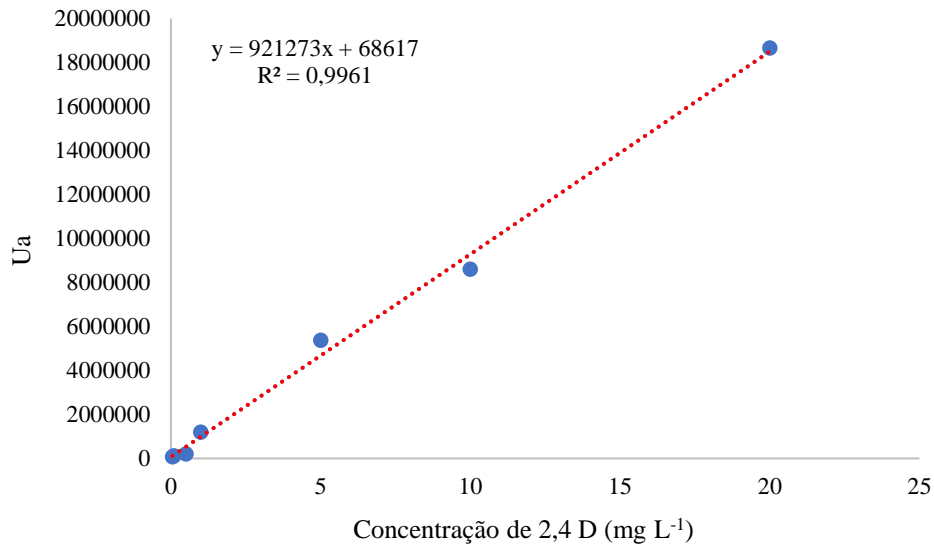
Figura 18 – Cromatograma do padrão 2,4 D.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Para quantificar o 2,4 D foi construído curva de calibração, com ajuste linear, onde é possível na Figura 19 verificar que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) encontrado foi 0,9961.

Figura 19 – Curva de calibração do 2,4 D.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

#### 4.2 SELEÇÃO DA DOSAGEM DE ADSORVENTE

Os resultados obtidos por meio do estudo de dosagens variadas de carvão ativado podem ser verificados na Tabela 4.

Tabela 4 – Porcentagem de remoção de 2,4 D após adsorção com diferentes massas de carvão ativado comercial.

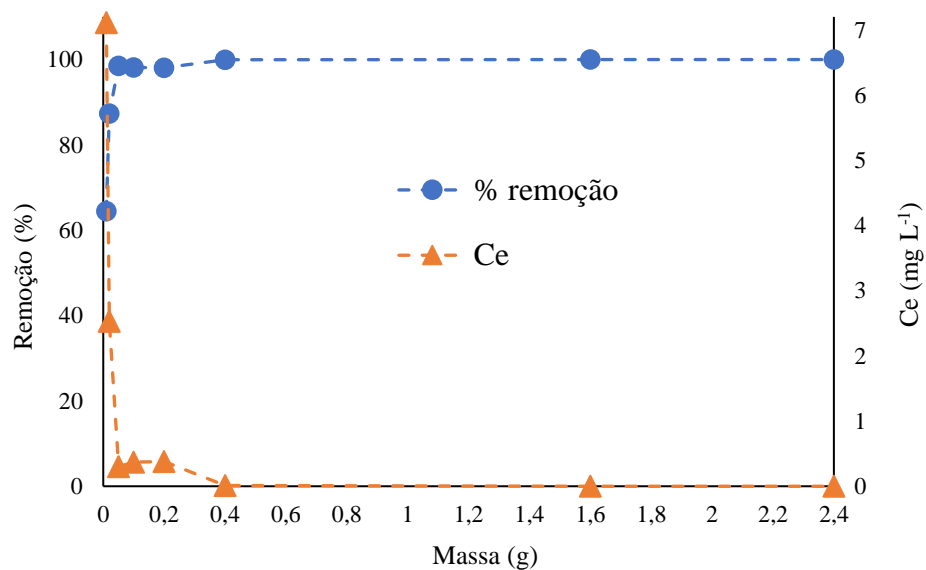
Massa (g)	Dosagem $g_{ads} L^{-1}$	Média de $C_e$ ( $mg L^{-1}$ )	% Remoção
0,01	0,25	7,11	64,45
0,02	0,5	2,53	87,35
0,05	1,25	0,30	98,5
0,1	2,5	0,37	98,15
0,2	5,0	0,38	98,1
0,4	10	0,01	99,95
1,6	40	< L.Q	100
2,4	60	< L.Q	100

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Pode-se observar que a concentração final de 2,4 D em solução resultou em valores inferiores ao Limite Quantificado (L.Q) pelo método UV-VIS, conforme acontece o aumento

da concentração do adsorvente, ou seja, uma boa adsorção do poluente. Portanto, a quantidade de adsorvente escolhida para ser utilizada nos ensaios posteriores foi de 0,05 g (equivalente a  $1,25 \text{ g}_{\text{ads}} \text{ L}^{-1}$ ). Na Figura 20, está apresentado o gráfico da concentração final e percentual de remoção de 2,4 D em relação as massas de carvão ativado utilizadas no ensaio.

Figura 20 – Gráfico da concentração final e percentual de remoção de 2,4 D perante a massa de carvão ativado.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Com base na Figura 20, pode-se observar que houve uma queda expressiva de concentração final em solução de 2,4 D ( $C_e$ ) de  $7,11$  até  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$  quando se aumentou a massa utilizada de carvão ativado de  $0,01$  g para  $0,05$  g. Para este mesmo acréscimo de massa, houve um aumento na remoção de 2,4 D de  $64,45\%$  para  $98,5\%$ .

#### 4.3 CURVA DE EQUILÍBRIO (ISOTERMAS DE ADSORÇÃO)

Diante dos resultados obtidos da quantidade de 2,4 D em solução após a adsorção em carvão ativado e zeólita para diferentes concentrações de adsorvato ( $C_e$ ), foi calculada a quantidade adsorvida ( $q_e$ ) pela Equação 6 e com o auxílio do software Excel foram aplicadas as fórmulas referentes aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e BET destacados no item 2.6.1.1, 2.6.1.2 e 2.6.1.3, obtendo-se os ajustes necessários dos modelos. Na Tabela 5

constam os resultados experimentais para as zeólitas com e sem funcionalização, obtidos para a elaboração das isothermas (curva de equilíbrio).

Tabela 5 – Dados experimentais do estudo de equilíbrio para as zeólitas obtidos para as concentrações iniciais de 1; 2,5; 5; 10 e 15 mg L<sup>-1</sup> para pH natural da solução (7-8), tempo de contato 24 h e dosagem de 1,25 g<sub>ads</sub> L<sup>-1</sup>.

Zeólita clinoptilolita					
C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	1,00	2,21	4,37	9,09	13,65
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0	0,23	0,50	0,73	1,08
% Remoção	0	11,6	12,6	9,1	9,0
Zeólita SDS					
C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	1,00	1,91	4,51	9,04	14,45
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0	0,47	0,39	0,77	0,44
% Remoção	0	23,6	9,8	9,6	3,7
Zeólita CTAB					
C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	1,00	1,96	4,01	8,52	13,37
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0	0,43	0,79	1,18	1,30
% Remoção	0	21,6	19,8	14,8	10,9

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Os resultados obtidos para a faixa de concentração estudada demonstram que a zeólita clinoptilolita apresentou capacidade de adsorção no equilíbrio de até 1,08 mg g<sup>-1</sup>, a zeólita modificada com SDS apresentou o valor máximo de 0,77 mg g<sup>-1</sup> e a zeólita modificada com CTAB o valor máximo de 1,3 mg g<sup>-1</sup>.

Para os resultados de porcentagem de remoção de poluente para as zeólitas, observou-se que a funcionalização com CTAB resultou em maiores valores para a faixa 5 a 15 mg L<sup>-1</sup>, porém observou-se remoção máxima de 23,6% para funcionalização com SDS na concentração inicial de 2,5 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 5). Já a zeólita clinoptilolita sem funcionalização apresentou remoção máxima de 12,6%.

Conforme os dados apresentados na sequência para carvão ativado, verificou-se que a zeólita apresenta tanto valores de q<sub>e</sub> como de porcentagem de remoção de 2,4 D inferiores em relação à adsorção em carvão ativado, mesmo com a funcionalização de surfactantes. Este fato corrobora com o constatado em estudos recentes, os quais observam que zeólitas naturais não são efetivas para adsorção de compostos orgânicos em relação ao carvão ativado



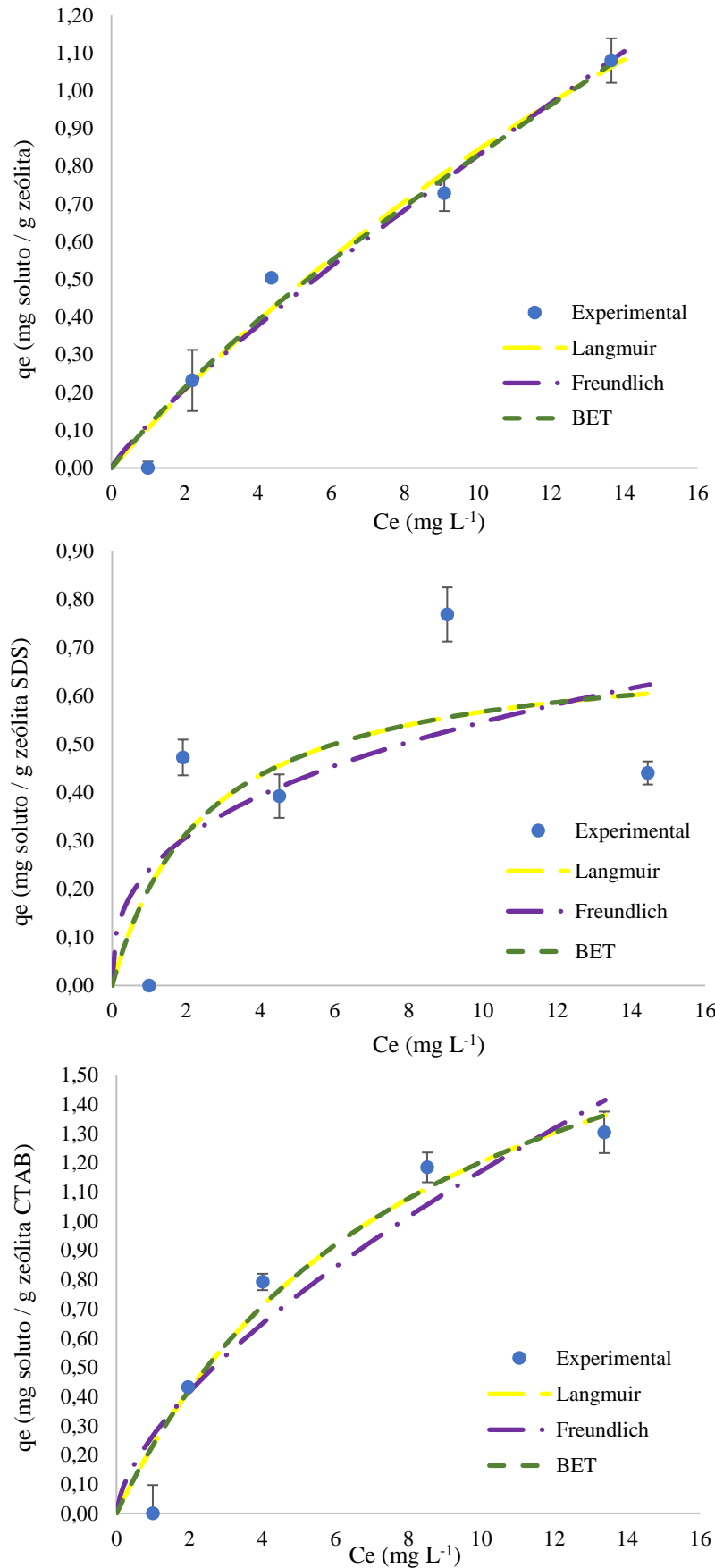
(BAKHTIARY *et al.*, 2013; STRAIOTO *et al.*, 2022). Deste modo, constata-se que a polaridade do adsorvato é um fator que tem forte influência, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade, uma vez que o carvão ativado por possuir características orgânicas e, portanto, apolares, adsorve melhor moléculas orgânicas como a do 2,4 D.

É perceptível que os valores de  $q_e$  das zeólitas com a funcionalização com CTAB foram melhores em todas as faixas de concentrações estudadas em comparação a zeólita clinoptilolita sem funcionalização, indicando que o CTAB adere ao material adsorvente alterando suas propriedades. Em contrapartida, a funcionalização da zeólita com SDS apresenta valores que oscilam em relação a zeólita clinoptilolita, o que indica que o SDS pode não ter aderido na zeólita, não ocorrendo de fato uma funcionalização do material.

Segundo os autores Pukcothanung *et al.*, (2018), quando o pH da solução for maior que o pKa da molécula do 2,4 D, o composto adquire característica de ânion de 2,4 D (ver Figura 3) e, portanto, os ânions adsorvem preferencialmente a superfície carregada positivamente de CTAB, por mecanismo de troca aniônica com o íon  $\text{Br}^-$ . Esta observação dos autores condiz com o constatado no presente trabalho, onde a remoção de 2,4 D foi maior com a funcionalização da zeólita com CTAB em relação ao SDS para a maioria das concentrações analisadas (de 5 a 15  $\text{mg L}^{-1}$ ).

Na Figura 21 consta os gráficos dos dados experimentais e as curvas ajustadas aos dados para os 3 modelos de isoterma escolhidos.

Figura 21 - Isotermas de Langmuir, Freundlich e BET e dados experimentais para a zeólita clinoptilolita, zeólita SDS e zeólita CTAB.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Na Figura 21, observa-se que para as concentrações iniciais de 1; 2,5; 5; 10 e 15 mg L<sup>-1</sup> os valores da concentração final em solução de 2,4 D ficaram muito próximos aos valores das concentrações iniciais utilizadas, correspondendo a valores de  $q_e$  na faixa de 0 até 1,30 mg L<sup>-1</sup>. Na figura estão representadas as linhas dos modelos Langmuir, Freundlich e BET sendo que para os modelos BET e Langmuir observa-se maior proximidade com os pontos do gráfico.

Os ensaios com o carvão ativado com e sem funcionalização resultaram nos dados experimentais da Tabela 6, servindo como subsídio para a elaboração das isotermas e ajustes dos modelos propostos.

Tabela 6 – Dados experimentais do estudo de equilíbrio para carvão ativado obtidos para as concentrações de 1; 2,5; 5; 10 e 15 mg L<sup>-1</sup> para pH ajustado em 7-8, tempo de contato 24h e dosagem de 1,25 g<sub>ads</sub> L<sup>-1</sup>.

Carvão ativado					
C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	< L.Q	< L.Q	< L.Q	0,23	0,75
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0,8	2,0	4,0	7,82	11,4
% Remoção	100	100	100	97,7	95
Carvão ativado SDS					
C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	0,39	0,91	1,94	6,25	10,57
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0,49	1,27	2,45	3,00	3,54
% Remoção	61	64	61,2	37,5	29,5
Carvão ativado CTAB					
C <sub>e</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	0,69	1,29	2,72	6,62	11,59
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0,25	0,97	1,83	2,70	3,02
% Remoção	31	48,4	45,6	33,8	22,7

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Os resultados obtidos demonstram que o carvão ativado apresenta maior valor de capacidade de adsorção no equilíbrio de 11,4 mg g<sup>-1</sup> (na concentração de 15 mg L<sup>-1</sup>), o carvão ativado modificado com SDS apresenta valor de até 3,54 mg g<sup>-1</sup> e o carvão ativado modificado com CTAB apresentou o valor máximo de 3,02 mg g<sup>-1</sup>.

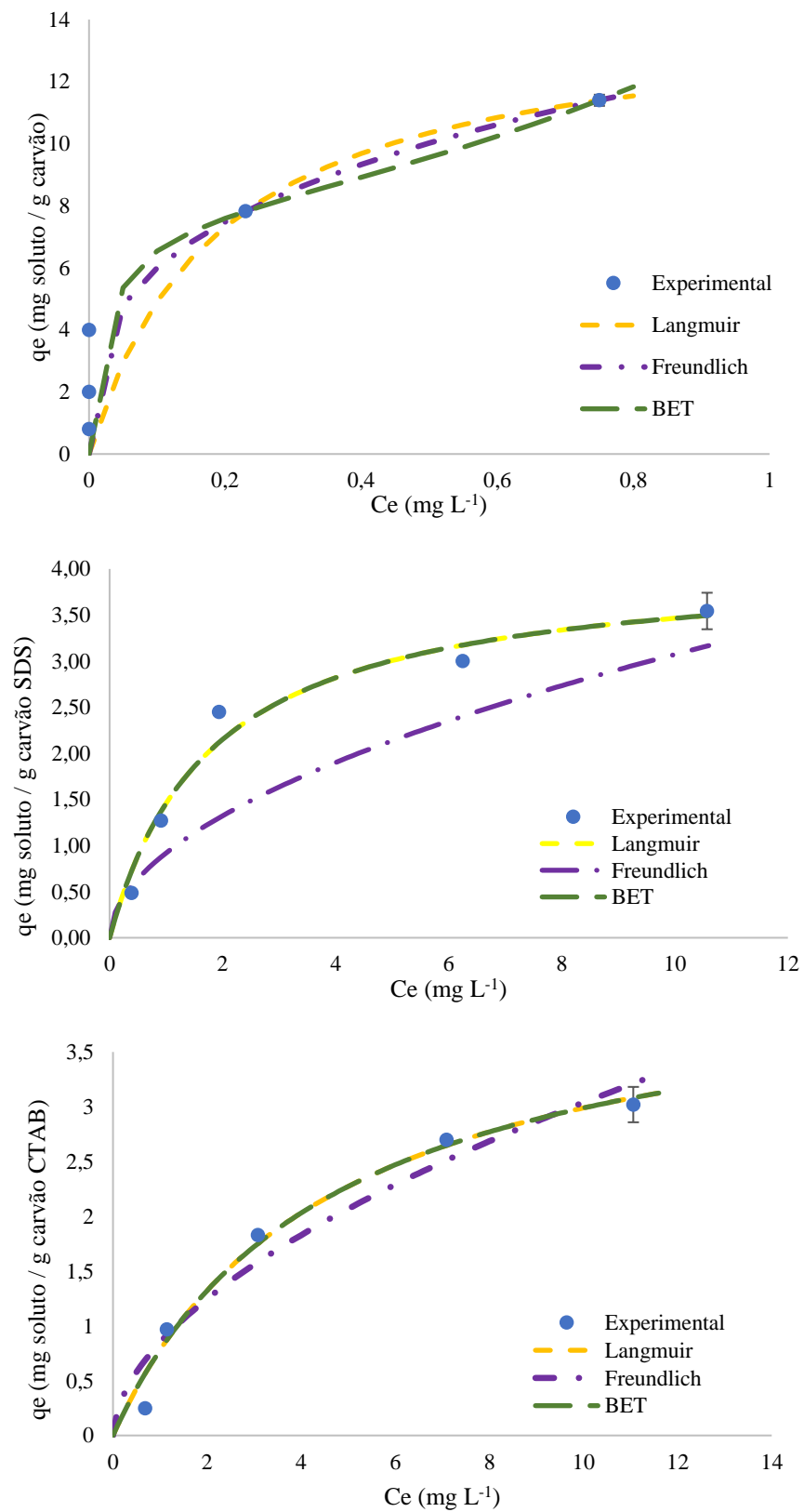
Os dados apresentados demonstram uma melhora no percentual de remoção de 2,4 D comparado aos resultados dos ensaios para as zeólitas com e sem funcionalização deste trabalho. O carvão ativado sem funcionalização resulta em um percentual máximo de remoção de 2,4 de quase 100% (considerando a concentração inicial de 1; 2,5 e 5,0 mg L<sup>-1</sup> e concentração

final inferiores aos Limite Quantificado, conforme Tabela 5). A funcionalização desse material com SDS reduz o percentual de remoção de 2,4 D para 64% (maior valor obtido, conforme Tabela 5) e para CTAB apresenta uma porcentagem ainda menor sendo 48,8% de remoção de 2,4 D (considerando a concentração inicial de 2,5 mg L<sup>-1</sup> e concentração final de 1,29 mg L<sup>-1</sup>, conforme Tabela 5).

O carvão ativado possui característica orgânica e com isso adsorve melhor moléculas orgânicas como o 2,4 D. Com os resultados obtidos observa-se que a funcionalização com CTAB e SDS pode estar descaracterizando esta propriedade do carvão ativado, tornando-o menos apolar.

Na Figura 22 consta os gráficos dos dados experimentais com os 3 modelos de isoterma escolhidos.

Figura 22 - Isothermas de Langmuir, Freundlich e BET e dados experimentais para o carvão ativado, carvão SDS e carvão CTAB.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Na Figura 22, pode-se observar que para as concentrações iniciais de 1; 2,5; 5; 10 e 15 mg L<sup>-1</sup> os valores de  $q_e$  situaram-se na faixa de 0,25 até 11,4 mg L<sup>-1</sup>. Na figura estão representadas as linhas dos modelos Langmuir, Freundlich e BET sendo que para o modelo de Langmuir e BET observa-se maior proximidade com os pontos do gráfico, ou seja, que melhor se ajustam.

Os cálculos realizados pelo software Excel utilizando-se a ferramenta solver e o método da soma dos quadrados dos erros, forneceram os dados da capacidade adsorptiva máxima ( $q_{e,máx}$ ) para o modelo de isoterma de Langmuir, coeficiente de adsorção de Freundlich (Kf) e capacidade máxima de adsorção em monocamada (qBET). Estes resultados encontrados para os diferentes materiais adsorventes encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Dados dos modelos de Langmuir ( $q_{e,máx}$ ), Freundlich (Kf) e BET (qBET) para os diferentes materiais adsorventes e a somatória dos quadrados dos erros para cada um dos modelos propostos.

Modelo de isoterma	Langmuir		Freundlich		BET	
Constantes e somatório do erro do modelo	$q_{e,máx}$	$\Sigma$ Erro	Kf	$\Sigma$ Erro	qBET	$\Sigma$ Erro
Zeólita clinoptilolita	3,76	0,020	0,11	0,023	1,23	0,020
Zeólita SDS	0,71	0,145	0,24	0,179	0,71	0,145
Zeólita CTAB	2,24	0,069	1,55	0,118	2,24	0,069
Carvão ativado	14,28	20,640	12,50	20,640	7,63	20,640
Carvão SDS	4,09	0,208	0,92	0,406	4,09	0,208
Carvão CTAB	4,28	0,168	0,89	0,469	4,28	0,168

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Como pode ser observado na Tabela 7, os modelos de BET e Langmuir apresentaram o somatório de erro equivalente para todos os materiais e Freundlich não apresentou somatório de erro inferior para nenhum dos valores observados.

Para fins de comparação com estudos de outros autores, foram considerados os valores obtidos da isoterma de Langmuir. O comparativo dos valores pode ser observado na Tabela 8.

Tabela 8 – Comparativo de capacidade máxima de adsorção ( $q_{e,max}$  obtido do modelo de Langmuir) na literatura.

Adsorvente	Concentração de 2,4 D ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$q_{e,max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	pH	Referência
Carvão ativado	600	518	2	AKSU; KABASAKAL (2004)
Carvão ativado	400	300,17	3,5	NJOKU; HAMEED (2011)
Biocarvão	25-300	133	2	ESSANDOH <i>et al.</i> , (2017)
Carvão ativado	50-300	181,82	2	SALMAN (2010)
Zeólita clinoptilolita	1000	175,44	3	PUKCOTHANUNG <i>et al.</i> , (2018)
Zeólita modificada SDS	1000	121,95	3	PUKCOTHANUNG <i>et al.</i> , (2018)
Zeólita modificada CTAB	1000	82,64	3	PUKCOTHANUNG <i>et al.</i> , (2018)
Carvão ativado	50-400	261,2	2	NJOKU <i>et al.</i> , (2015)
Carvão ativado	1-15	14,28	6-7	Este trabalho
Carvão ativado CTAB	1-15	4,28	6-7	Este trabalho
Carvão ativado SDS	1-15	4,09	6-7	Este trabalho
Zeólita clinoptilolita	1-15	3,76	7-8	Este trabalho
Zeólita CTAB	1-15	2,24	7-8	Este trabalho
Zeólita SDS	1-15	0,71	7-8	Este trabalho

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Os trabalhos demonstrados na Tabela 8 utilizam uma faixa de concentração inicial superior ao deste trabalho, demonstrando valores superiores em  $q_{e,max}$ . No presente trabalho utilizou-se concentrações mais próximas às encontradas em amostras ambientais em relação

aos demais trabalhos (conforme descrito no item 2.2) contribuindo para dados de remoção de 2,4 D em águas superficiais. De forma a complementar os dados apresentados, sugere-se a realização de testes de adsorção em escala de  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Ainda, os autores utilizam pH ácido para seus estudos, enquanto que no presente trabalho utilizou-se pH neutro-básico por ser uma faixa de pH encontrada em efluentes e águas. Diante disso, o presente trabalho removeu 2,4 D utilizando o carvão ativado mesmo com pH da solução básico entre 6-7, mas para o carvão ativado com funcionalização os valores de remoção diminuem. Segundo os autores (AKSU; KABASAKAL (2004); NJOKU; HAMEED (2011); ESSANDOH et al., (2017); SALMAN (2010)) os valores ótimos de remoção foram em pH ácido. Portanto, modificando-se o pH das soluções para faixa ácida, acredita-se que os valores de  $q_{e,\text{max}}$  poderiam ser superiores.

Diante dos valores obtidos para as zeólitas, o carvão ativado se sobressai em porcentagem de remoção conforme mencionado anteriormente.

Ainda, Bakhtiary *et al.*, (2013) afirmam que a funcionalização com surfactantes em zeólitas aumenta sua capacidade de adsorção, o que se pode constatar nesse trabalho, onde os valores de remoção aumentaram pós-funcionalização.



## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho primeiramente foram estudadas diferentes massas de adsorventes com o intuito de verificar qual a melhor dosagem para a adsorção, a massa utilizada para a realização do trabalho foi de 0,05 g para carvão ativado e zeólita.

A zeólita apresenta cargas negativas em sua estrutura repelindo os ânions de 2,4 D. Por esse motivo a capacidade máxima de remoção de 2,4 D utilizando a zeólita clinoptilolita foi de 12,6%. Com isso, a funcionalização com os surfactantes SDS e CTAB foi estudada no presente trabalho, alcançando valores de 21,6% de remoção utilizando zeólita CTAB. A funcionalização da zeólita com SDS apresenta valores que oscilam em relação a zeólita clinoptilolita, o que pode indicar que o SDS pode não ter aderido a zeólita, não ocorrendo de fato uma funcionalização do material.

Para os resultados de carvão ativado a eficiência de remoção é superior a 97,7%. O carvão ativado possui característica orgânica e com isso adsorve melhor moléculas orgânicas como o 2,4 D. Porém, a funcionalização com CTAB e SDS para o carvão ativado desfavorece esse percentual, o que pode indicar a descaracterização da propriedade do carvão ativado, tornando-o menos apolar.

Os modelos de BET e Langmuir foram os que melhor se ajustaram para os dados obtidos no estudo. Os dados de capacidade máxima de adsorção obtidos pelo modelo de Langmuir foram utilizados para fins de comparação com outros trabalhos, situando-se em 14,28 mg g<sup>-1</sup> para o carvão ativado, 4,28 mg g<sup>-1</sup> para o carvão ativado com CTAB e 4,09 mg g<sup>-1</sup> para o carvão ativado SDS, enquanto que os valores para a zeólita clinoptilolita foi de 3,76 mg g<sup>-1</sup>, zeólita CTAB 2,24 mg g<sup>-1</sup> e zeólita SDS 0,71 mg g<sup>-1</sup>.

A técnica de CLAE-UV se mostrou adequada para as concentrações analisadas com o tempo de retenção em 5,88 minutos. Para trabalhos futuros sugere-se trabalhar em concentrações de escala em µg L<sup>-1</sup>.

## 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**, [S.L.], v. 35, n. 3, p. 223-240, mar. 2004. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1383-5866\(03\)00144-8](http://dx.doi.org/10.1016/s1383-5866(03)00144-8).

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, [S.L.], v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-90161998000300005>.

AMARANTE, O. P. (2002). Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Quim. Nova**, 25, 4, p. 589 e 591.

ANACLETO, Sara Margarida Monteiro. **Implementação e validação de um método de ensaio para análise de cianotoxinas em águas por HPLC-DAD e UPLC-MS/MS**. 2016. 97 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química Tecnológica, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2016. Disponível em: [https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/27476/1/ulfc120774\\_tm\\_Sara\\_Anacleto.pdf](https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/27476/1/ulfc120774_tm_Sara_Anacleto.pdf). Acesso em: 02 ago. 2022.

ANDRIANI, Karla Furtado. **Efeito da adsorção de surfactantes catiônicos e aniônicos nas propriedades superficiais, reológicas e eletrocinéticas, de suspensões de bentonita**. 2009. 59 f. Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/99794/Karla.pdf?sequence=1&isAllo wed=y>. Acesso em: 11 ago. 2022.

ANTON, Brian J.; DEHNERT, Gavin K.; KARASOV, William H. Subchronic impacts of 2,4-D herbicide Weedestroy®AM40 on associative learning in juvenile yellow perch (*Perca flavescens*). **Aquatic Toxicology**, [S.L.], v. 237, p. 105909, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105909>.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Cartilha sobre agrotóxicos**. Brasília: ANVISA, 2011. Série trilhas do campo.

ANVISA. Regulamentação. **Anvisa aprova novo marco regulatório para agrotóxicos**. Brasília, 2019.

AUNGPRADIT, T.; SUTTHIVAIYAKIT, P.; MARTENS, D.; SUTTHIVAIYAKIT, S.; KETTRUP, A.A.F.. Photocatalytic degradation of triazophos in aqueous titanium dioxide suspension: identification of intermediates and degradation pathways. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 146, n. 1-2, p. 204-213, jul. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.007>.

AUSTRALIA. National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council. **Australian Drinking Water Guidelines Paper 6 National Water Quality Management Strategy-Updated March 2021**. Canberra, 2011. 1170 p.

BAKHTIARY, Somayeh; SHIRVANI, Mehran; SHARIATMADARI, Hossein. Adsorption-desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: implications for slow-release herbicide formulations. **Chemosphere**, [S.L.], v. 90, n. 2, p. 699-705, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.052>.

BAKHTIARY, Somayeh; SHIRVANI, Mehran; SHARIATMADARI, Hossein. Characterization and 2,4-D adsorption of sepiolite nanofibers modified by N-cetylpyridinium cations. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 168, p. 30-36, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.022>.

BASSO, Cristiana; SIQUEIRA, Ana Carolina Fraga; RICHARDS, Neila Silvia Pereira dos Santos. Impactos na saúde humana e no meio ambiente relacionados ao uso de agrotóxicos: uma revisão integrativa. **Research, Society And Development**, [S.L.], v. 10, n. 8, p. 1-14, 15 jul. 2021. Research, Society and Development. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17529>.

BERNARDI, Fernanda; LIROLA, Juliana Roratto; CESTARI, Marta Margarete; BOMBARDELLI, Robie Allan. Effects on reproductive, biochemical and genotoxic parameters of herbicides 2,4-D and glyphosate in silver catfish (*Rhamdia quelen*). **Environmental Toxicology And Pharmacology**, [S.L.], v. 89, p. 103787, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2021.103787>.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Secretaria de Vigilância em Saúde**. Instrutivo operacional de vigilância em saúde de populações expostas a agrotóxicos. Brasília, 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Secretaria de Vigilância em Saúde**. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano. Brasília: Ministério da Saúde, 2006.

BRASIL. **Portaria GM/MS nº 888, de 04 de maio de 2021**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

BROCHADO, Maura Gabriela da Silva; MIELKE, Kamila Cabral; PAULA, Dilma Francisca de; LAUBE, Ana Flávia Souza; LACRUZ, Ricardo Alcántara-De; GONZATTO, Mateus Pereira; MENDES, Kassio Ferreira. Impacts of dicamba and 2,4-D drift on 'Ponkan' mandarin seedlings, soil microbiota and *Amaranthus retroflexus*. **Journal Of Hazardous Materials Advances**, [S.L.], v. 6, p. 100084, maio 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100084>.

BROVINI, Emília Marques; DEUS, Beatriz Corrêa Thomé de; VILAS-BOAS, Jéssica Andrade; QUADRA, Gabrielle Rabelo; CARVALHO, Luana; MENDONÇA, Raquel Fernandes; PEREIRA, Renata de Oliveira; CARDOSO, Simone Jaqueline. Three-best-seller pesticides in Brazil: freshwater concentrations and potential environmental risks. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 771, p. 144754, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144754>.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 60, n. 2, p. 309-319, fev. 1938. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>.

CANADA. Health Canada. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality—Summary Table**. Ottawa, 2020.

CARVALHO, Leonardo Bianco de. **Herbicidas**. Lages: Editado Pelo Autor, 2013. 62 p. Disponível em: [https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/fitossanidade/leonardobiancodecarvalho/livro\\_herbicidas.pdf](https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/fitossanidade/leonardobiancodecarvalho/livro_herbicidas.pdf). Acesso em: 01 ago. 2022.

CASTILLO, P.C. Hernández-Del; OLIVA, J.; RODRIGUEZ-GONZALEZ, V.. An eco-friendly and sustainable support of agave-fibers functionalized with graphene/TiO<sub>2</sub>: snO<sub>2</sub> for the photocatalytic degradation of the 2,4-d herbicide from the drinking water. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 317, p. 115514, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115514>.

CHAVES, Marisa de J. S.; VERBINNEN, Raphael T.; DINIZ, Marta dos S.; VIANA, José Lucas M.; MENDONÇA, Cáritas de J. S.; FRANCO, Teresa Cristina R. S.. Successful and Robustness of 2,4-D Analysis in Surface Waters. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 10, n. 5, p. 1474-1484, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180100>.

CHAWLA, Harshita; GARG, Seema; ROHILLA, Jyoti; SZAMOSVÖLGYI, Ákos; EFREMOVA, Anastasiia; SZENTI, Imre; INGOLE, Pravin Popinand; SÁPI, András; KÓNYA, Zoltán; CHANDRA, Amrish. Visible LED-light driven photocatalytic degradation of organochlorine pesticides (2,4-D & 2,4-DP) by Curcuma longa mediated bismuth vanadate. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 367, p. 132923, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132923>.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; OVEJERO, Fernando Ramiro. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. 1. ed. Piracicaba, São Paulo: BASF S.A, 2008.

COELHO, Edumar Ramos Cabral; LEAL, Waldiléia Pereira; SOUZA, Karoline Barros de; ROZÁRIO, Andréia do; ANTUNES, Paulo Wagner Pereira. Desenvolvimento e validação de método analítico para análise de 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T para monitoramento em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.L.], v. 23, n. 6, p. 1043-1051, dez. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522018161536>.

CONAMA. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - **CONAMA nº 357, de 18 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

CONAMA. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - **CONAMA nº 396, de 13 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.

CORREIA, Núbia Maria. **Comportamento dos herbicidas no ambiente**. 2018. EMBRAPA. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/185779/1/DOC-160.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2022.

CRITTENDEN, J. C. **MWH's Water Treatment: principles and design**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012. 1906 p.

CRUZ-ALCALDE, A.; SANS, C.; ESPLUGAS, S.. Priority pesticides abatement by advanced water technologies: the case of acetamiprid removal by ozonation. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 599-600, p. 1454-1461, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.065>.

DERYLO-MARCZEWSKA, Anna; BLACHNIO, Magdalena; MARCZEWSKI, Adam Wojciech; SECZKOWSKA, Malgorzata; TARASIUK, Bogdan. Phenoxyacid pesticide adsorption on activated carbon – Equilibrium and kinetics. **Chemosphere**, [S.L.], v. 214, p. 349-360, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.088>.

ESSANDOH, Matthew; WOLGEMUTH, Daniel; PITTMAN, Charles U.; MOHAN, Dinesh; MLSNA, Todd. Phenoxy herbicide removal from aqueous solutions using fast pyrolysis switchgrass biochar. **Chemosphere**, [S.L.], v. 174, p. 49-57, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.105>.

FENNER, Kathrin; CANONICA, Silvio; WACKETT, Lawrence P.; ELSNER, Martin. Evaluating Pesticide Degradation in the Environment: blind spots and emerging opportunities. **Science**, [S.L.], v. 341, n. 6147, p. 752-758, 16 ago. 2013. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1236281>.

FERREIRA, Jordana Alves. **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de resíduos de pesticidas no estipe de coqueiro, utilizando as técnicas de MSPD e HPLC-DAD**. 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2012. Disponível em: [https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/6039/1/JORDANA\\_ALVES\\_FERREIRA.pdf](https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/6039/1/JORDANA_ALVES_FERREIRA.pdf). Acesso em: 05 ago. 2022.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I.. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. **Cerâmica**, [S.L.], v. 58, n. 345, p. 77-83, mar. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132012000100013>.

GARCIA, Eduardo; BUSSACOS, Marco Antonio; FISCHER, Frida Marina. Impacto da legislação no registro de agrotóxicos de maior toxicidade no Brasil. **Revista de Saúde Pública**, [S.L.], v. 39, n. 5, p. 832-839, out. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0034-89102005000500020>.

GUEDES, Sumaya Ferreira. **Estudo da biodegradação do ácido 2,4- diclorofenoxiacético, um herbicida selectivo amplamente utilizado na agricultura, por uma Estirpe de *Penicillium***. 2010. 210 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia e Segurança Alimentar, Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, 2010. Disponível em: [https://run.unl.pt/bitstream/10362/4136/1/Guedes\\_2010.pdf](https://run.unl.pt/bitstream/10362/4136/1/Guedes_2010.pdf). Acesso em: 01 ago. 2022.

GUPTA, Vinod Kumar; AGARWAL, Shilpi; AHMAD, Rais; MIRZA, Anam; MITTAL, Jyoti. Sequestration of toxic congo red dye from aqueous solution using ecofriendly guar gum/activated carbon nanocomposite. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 158, p. 1310-1318, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.025>.

HARMOUDI, H. El; GAINI, L. El; DAOUDI, E.; RHAZI, M.; BOUGHALEB, Y.; MHAMMEDI, M.A. El; MIGALSKA-ZALAS, A.; BAKASSE, M.. Removal of 2,4-D from aqueous solutions by adsorption processes using two biopolymers: chitin and chitosan and their optical properties. **Optical Materials**, [S.L.], v. 36, n. 9, p. 1471-1477, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2014.03.040>.

**IBAMA**. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - Relatórios de comercialização de agrotóxicos. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/relatorios/quimicos-e-biologicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 18 de jul. de 2022.

INTICHER, Jonas J.; CABRERA, Liziara C.; GUIMARÃES, Raíssa E.; ZORZO, Camila F.; PELLENZ, Leandro; SEIBERT, Daiana; BORBA, Fernando H.. Advanced treatment of water contaminated with atrazine, difenoconazole and fipronil mixture, its by-products and biotoxicity levels. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 5, p. 105883, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2021.105883>.

**IUPAC**. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2022. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/4.htm#3>. Acesso em: 11 de jul. 2022.

KAMARAJ, Ramakrishnan; DAVIDSON, Donald Jonas; SOZHAN, Ganapathy; VASUDEVAN, Subramanyan. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water by in situ generated metal hydroxides using sacrificial anodes. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 45, n. 6, p. 2943-2949, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.08.006>.

KHAN, Javed Ali; SHAH, Noor S.; KHAN, Hasan M.. Decomposition of atrazine by ionizing radiation: kinetics, degradation pathways and influence of radical scavengers. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 156, p. 140-147, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.064>.

LEOBETT, J. S.; VIAN, B. B.; MELO, J. C. S.; BARTH, J. A.; BERTOLO, J. P.; MARTELLI, M.; CARDOSO, M. G. **Sítio Eletrônico para Pesquisa da Qualidade das Águas do Estado do Rio Grande do Sul**. Simpósio sobre Sistemas Sustentáveis, 6., 2021, Toledo. Toledo: Gfm, 2021. 480 p. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/354341793\\_Volume\\_3\\_-\\_ANAIS\\_6SSS](https://www.researchgate.net/publication/354341793_Volume_3_-_ANAIS_6SSS). Acesso em: 05 ago. 2022.

LIBÂNO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. Campinas: Átomo, 2010. 494 p.

LIU, Yun; XIAO, Meng; XU, Ningxia; YANG, Mengsu; YI, Changqing. Point-of-need quantitation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using a ratiometric fluorescent nanoprobe and a

smartphone-based sensing system. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.L.], v. 367, p. 132083, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2022.132083>.

LLANOS, Javier; RASCHITOR, Alexandra; CAÑIZARES, Pablo; RODRIGO, Manuel A.. Exploring the applicability of a combined electro dialysis/electro-oxidation cell for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 269, p. 415-421, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.153>.

LOPES, F. M. **Sorção e dessorção de atrazina, e frações de carbono orgânico em solo cultivado com plantas de cobertura**. 2018. 40 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias, Universidade Federal do Piauí, Bom Jesus, 2018.

LOPES, Thiago Santos de Almeida; HEBLER, Rainer; BOHNER, Christoph; ATHAYDE JUNIOR, Gilson Barbosa; SENA, Rennio Felix de. Pesticides removal from industrial wastewater by a membrane bioreactor and post-treatment with either activated carbon, reverse osmosis or ozonation. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 8, n. 6, p. 104538, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2020.104538>

MALLA, Muneer Ahmad; DUBEY, Anamika; RAJ, Aman; KUMAR, Ashwani; UPADHYAY, Niraj; YADAV, Shweta. Emerging frontiers in microbe-mediated pesticide remediation: unveiling role of omics and in silico approaches in engineered environment. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 299, p. 118851, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118851>.

MANDAL, Sanchita; SARKAR, Binoy; IGALAVITHANA, Avanthi Deshani; OK, Yong Sik; YANG, Xiao; LOMBI, Enzo; BOLAN, Nanthi. Mechanistic insights of 2,4-D sorption onto biochar: influence of feedstock materials and biochar properties. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 246, p. 160-167, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.073>.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016. 2012 p. Tradução de Ivanildo Hespanhol e José Carlos Mierzwa

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Boletim Epidemiológico**. Volume 49 - nº 58, 2018.

MORTON, Phoebe A.; CASSIDY, Rachel; FLOYD, Stewart; DOODY, Donnacha G.; MCROBERTS, W. Colin; JORDAN, Philip. Approaches to herbicide (MCPA) pollution mitigation in drinking water source catchments using enhanced space and time monitoring. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 755, p. 142827, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142827>.

MPATANI, Farid Mzee; ARYEE, Aaron Albert; HAN, Runping; KANI, Alexander Nti; LI, Zhaohui; QU, Lingbo. Green fabrication of a novel cetylpyridinium-bagasse adsorbent for sequestration of micropollutant 2,4-D herbicide in aqueous system and its antibacterial properties against *S. aureus* and *E. coli*. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 6, p. 106714, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2021.106714>.

MU, Hongyu; ZHANG, Jingcheng; YANG, Xiaomei; WANG, Kai; XU, Wen; ZHANG, Hongyan; LIU, Xuejun; RITSEMA, Coen J.; GEISSEN, Violette. Pesticide screening and health risk assessment of residential dust in a rural region of the North China Plain. **Chemosphere**, [S.L.], v. 303, p. 135115, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135115>.

NASCIMENTO, R. F. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária (UFC), 2ª. ed., 309 p., 2020.

NETO, M. L. F.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Scientific Electronic Library Online**, [s. l], v. 14, n. 1, p. 69-78, mar. 2009.

NJOKU, V.O.; HAMEED, B.H.. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 173, n. 2, p. 391-399, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.075>.

NJOKU, V.O.; ISLAM, Md. Azharul; ASIF, M.; HAMEED, B.H.. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated langsat empty fruit bunch. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 154, p. 138-144, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.002>.

NUNES, José Alves. **Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais**. 3. ed. Aracaju: Gráfica e Editora Triunfo Ltda, 2001. 273 p.

PARIENTE, M.I.; SILES, J.A.; MOLINA, R.; BOTAS, J.A.; MELERO, J.A.; MARTINEZ, F.. Treatment of an agrochemical wastewater by integration of heterogeneous catalytic wet hydrogen peroxide oxidation and rotating biological contactors. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 226, p. 409-415, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.081>.

PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M.A.. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 30, n. 2, p. 125-133, set. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2005.04.004>.

PEITER, Andréia; FIUZA, Tanna ER; MATOS, Roberto; ANTUNES, Augusto Celso; MASETTO, Sandra Regina. LindoSystem development for concomitant degradation of pesticides and power generation. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 3, p. 114, 2017.

PUKCOTHANUNG, Yuwatida; SIRITANON, Theeranun; RANGSRIWATANANON, Kunwadee. The efficiency of zeolite Y and surfactant-modified zeolite Y for removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium ion. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 258, p. 131-140, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.035>.

RASZL, Regina Célia Modesto. **Estudo da adsorção de herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético em processo contínuo e descontínuo utilizando-se de carvão ativo**



**granular**. 2021. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Ambientais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2021.

SALMAN, J.M.; HAMEED, B.H.. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. **Desalination**, [S.L.], v. 256, n. 1-3, p. 129-135, jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.002>.

SES. **Portaria RS/SES nº 320, de 24 de abril de 2014**. Estabelece parâmetros adicionais de agrotóxicos ao padrão de potabilidade para substâncias químicas, no controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano no RS.

SHARMA, Anket; KUMAR, Vinod; Shahzad, Babar; TANVEER, Mohsin; SINGH Gagan Preet; HANDA, Neha; KOHLI, Sukhmeen KauR; YADAV, Poonam, SHREEVA, Aditi; PARIHAR, Ripu Daman; DAR, Owias Iqbal; SINGH, Kirpal; JASROTIA, Shivam; BAKSHI, Palak. Ramakrishnan ,Sandeep Kumar ,Renu Bhardwaj &Ashwani Kumar Thukral Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem, 2019. **SN Applied Sciences**, vol. 1, no. 11, pp. 1-16.

SITTIWONG, Jarinya; HIRUNTRAKOOL, Keeradara; RASRICHAJ, Athittaya; OPASMONGKOLCHAI, Ornanong; SRIFA, Pemika; NILWANNA, Krongkwan; MAIHOM, Thana; PROBST, Michael; LIMTRAKUL, Jumras. Insights into glyphosate adsorption on Lewis acidic zeolites from theoretical modelling. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 341, p. 112083, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112083>.

SNIS. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento**. 2020. Disponível em: <http://www.snis.gov.br/>. Acesso em: 24 fev. 2022.

STOLL, Gabriela Costa. **Estudos de processo de sorção em zeólitas modificadas para remoção de diferentes poluentes da água**. 2013. 48 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/108456/000946160.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 11 ago. 2022.

STRAIOTO, Henrique; VIOTTI, Paula Valéria; MOURA, Alexandre Amado de; DIÓRIO, Alexandre; SCALIANTE, Mara Heloisa Neves Olsen; MOREIRA, Wardleison Martins; VIEIRA, Marcelo Fernandes; BERGAMASCO, Rosângela. Modification of natural zeolite clinoptilolite and ITS application in the adsorption of herbicides. **Environmental Technology**, [S.L.], p. 1-16, 29 maio 2022. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2022.2077134>.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S.. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, [S.L.], v. 24, n. 6, p. 1-1, dez. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000600019>.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption technology and design**. Butterworth Heinemann, 1998. 271 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **National Primary Drinking Water Regulations - EPA 816-F-09-004**. Washington, D.C., 2009.

VIEIRA, Wedja Timóteo; BISPO, Mozart Daltro; FARIAS, Samara de Melo; ALMEIDA, Arthur da Silva Vasconcelos de; SILVA, Thiago Lopes da; VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato; SOLETTI, João Inácio; BALLIANO, Tatiane Luciano. Activated carbon from macauba endocarp (*Acrocomia aculeate*) for removal of atrazine: experimental and theoretical investigation using descriptors based on dft. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 2, p. 105155, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2021.105155>.

VON SPERLING, M. **Introdução a qualidade das águas e tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), 2005. 452 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for Drinking-water Quality**: fourth edition incorporating the first addendum. 4. ed. Geneva: World Health Organization, 2017. 631 p.

ZHANG, Zhenming; ZHAO, He; WANG, Xiaohui; NI, Weiming; GAO, Fengsheng; WANG, Jianrong; LIU, Minjin; LI, Yongli. HPLC and GC methods development for the analysis of key intermediate for synthesis of dicamba. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 33, p. 112-117, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2020.09.046>.