

## **I-198 - REMOÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D POR MEIO DO TRATAMENTO CONVENCIONAL DA ÁGUA ASSOCIADO À ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR EM INSTALAÇÃO PILOTO**

**Renata Santos Brega<sup>(1)</sup>**

Engenheira de Alimentos pela Universidade Federal de Viçosa. Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Universidade Federal do Espírito Santo e Gerenciamento de Unidade Básica de Saúde pela Universidade de São Paulo - Faculdade de Saúde Pública. Mestra em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo. Coordenadora da Área Técnica de Alimentos da Vigilância Sanitária - Prefeitura de Vitória/Secretaria Municipal de Saúde.

**Jacqueline Fantin Guerra<sup>(2)</sup>**

Tecnóloga em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo. Bióloga e Mestra em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo.

**Edumar Ramos Cabral Coelho<sup>(3)</sup>**

Engenharia Civil pela Universidade Federal do Espírito Santo. Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos. Professora associada da Universidade Federal do Espírito Santo.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Coronel Schwab Filho, 310/1101 – Bento Ferreira - Vitória - ES - CEP: 29070-580 - Brasil - Tel: (27) 2142-1447 - e-mail: [renatabrega@gmail.com](mailto:renatabrega@gmail.com)

### **RESUMO**

A partir de 2008, na busca do incremento da produção agrícola, o Brasil assumiu o posto de maior mercado consumidor de agrotóxicos mundial. Porém, depois de aplicados sobre o solo e/ou plantas, os agrotóxicos são submetidos a uma série de processos biológicos e não biológicos que podem implicar na sua degradação ou transporte através da atmosfera, do solo, dos organismos e, particularmente, da água. Considerando o tratamento convencional da água limitado na remoção dos agrotóxicos, esses podem representar perigo à saúde da população. Segundo estudos em escala laboratorial, o tratamento convencional, um dos mais utilizados no Brasil, apresenta remoção insignificante do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético. No entanto, a adsorção em carvão ativado tem se demonstrado como tecnologia eficiente na remoção de diversos contaminantes, dentre eles os agrotóxicos. Assim, o presente estudo teve como objetivo avaliar a remoção dos herbicidas 2,4-diclorofenoxiacético e 2,4,5-triclorofenoxiacético e metabólito 2,4-diclorofenol, utilizando a adsorção em carvão ativado granular associada ao tratamento convencional em escala piloto. O carvão ativado granular empregado foi o CA BCARBON 350 8x30mesh, derivado da casca de coco. A concentração dos herbicidas foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência com detector por arranjo de diodos e extração em fase sólida. A associação do tratamento convencional com a adsorção em carvão ativado granular apresentou elevada remoção do 2,4-D (98%) atingindo concentrações finais ( $1$  a  $2\mu\text{g.L}^{-1}$ ) abaixo do limite da Portaria MS nº 2914/2011 ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ). O 2,4-DCP e 2,4,5-T apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Agrotóxico, Carvão Ativado, Sistema de Tratamento de Água.

### **INTRODUÇÃO**

Os agrotóxicos e afins são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso no setor agrícola, na proteção de florestas e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais. Eles têm como finalidade alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos. Enquadram-se também como agrotóxicos as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

Do ponto de vista técnico, os produtos agrotóxicos são classificados nas categorias de pesticidas ou praguicidas (que combatem insetos em geral), fungicidas (que atingem fungos) e herbicidas (que matam as plantas invasoras ou daninhas).

Considerando o baixo custo e boa seletividade, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um dos herbicidas mais utilizados mundialmente para controlar uma vasta gama de ervas daninhas. É moderadamente tóxico e potencialmente carcinogênico (XI, MALLAVARAPU e NAIDU, 2010). O 2,4-diclorofenol ou 2,4-DCP costuma ser relatado como o primeiro intermediário da degradação do 2,4-D por processos de oxidação com formação de radicais hidroxila. O uso elevado e a baixa absorção destes compostos no solo resultam na onipresença de seus resíduos no meio ambiente e, consequentemente, na contaminação das águas superficiais e subterrâneas (SALMAN, NJOKU e HAMEED, 2011).

No Brasil, a Portaria MS 2914/2011 estabelece um valor máximo permitido (VMP) de  $30\mu\text{g.L}^{-1}$  para o somatório dos herbicidas 2,4-D e 2,4,5-T. A Comissão das Comunidades Europeias (CCE) estabeleceu limites de concentração máxima para os agrotóxicos independente da toxicidade. A concentração máxima admissível para o total de agrotóxicos na água tratada é de  $0,5\mu\text{g.L}^{-1}$  e de qualquer agrotóxico individual de  $0,1\mu\text{g.L}^{-1}$  (European Commission - EC, 1998). A Organização Mundial da Saúde (OMS), a Health Canada, a Australian Water Association (AWA) e a United States Environmental Protection Agency (USEPA) estabeleceram níveis máximos individualizados por agrotóxico na água tratada, baseados em estudos toxicológicos e epidemiológicos, sendo respectivamente: 30, 100, 30 e  $70\mu\text{g.L}^{-1}$ .

O tratamento da água (TA) objetiva a adequação da água de abastecimento às exigências do padrão de potabilidade. Segundo Cohn, Cox e Berger (1999), o desenvolvimento no campo da qualidade da água desde a década de 1970 e o incremento da compreensão dos seus efeitos à saúde têm criado uma reviravolta no campo do TA. Estudos laboratoriais afirmam que o tratamento convencional (TC) não remove o 2,4-D (CARDOSO, 2009; XI, MALLAVARAPU e NAIDU, 2010; LEAL 2013) e estudos em escala piloto demonstram remoção limitada: 20% (SENS *et al.*, 2009) no TC, e, entre 24 e 37% (GORZA, 2012) no TC utilizando pré-oxidação da água bruta.

A remoção de microcontaminantes por adsorção em carvão ativado tem se destacado dentre as várias tecnologias existentes (DANTAS, *et al.*, 2009; PASCHOALATO *et al.*, 2009; MÜLLER *et al.*, 2009; HO *et al.*, 2011; COELHO, ROZÁRIO e VAZZOLER, 2012 e LEAL, 2013). Assim, a adsorção desempenha um papel importante na melhoria da qualidade da água, removendo moléculas específicas que causam gosto e odor, mutagenicidade e toxicidade. Normalmente, a remoção dos agrotóxicos nas cadeias de produção de água é realizada através de carvão ativado (em pó ou granular) e através da oxidação por ozônio ou ozônio e peróxido de hidrogênio (BOUSSAHEL *et al.*, 2000).

A adsorção do 2,4-D em carvão ativado está mais associada aos carvões microporosos devido à largura da molécula (0,2074nm) (MATSUI *et al.*, 2002 e CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006), e à estrutura desordenada do esqueleto carbônico do CA. O carvão ativado pode ser empregado em pó ou granular, há uma grande variedade de granulometrias de carvões ativados disponíveis no mercado, sua escolha dependerá do fim a que se destina.

A escolha entre o carvão ativado em pó (CAP) ou carvão ativado granular (CAG) é função de fatores técnico econômicos, da funcionalidade operacional da estação de tratamento da água e de aspectos cinéticos do processo de adsorção (FERREIRA FILHO, 1996). Caso o problema a ser tratado ocorra praticamente durante o ano todo, do ponto de vista econômico, a melhor opção será a utilização do CAG. O CAG apresenta também, a vantagem de poder ser regenerado e ou reativado após a utilização. Seu uso se dá em colunas ou camas que permitem alcançar maior capacidade de adsorção e um controle mais fácil do processo.

A detecção dos agrotóxicos na água é difícil devido às baixas concentrações em que podem ser encontrados e ao universo de ingredientes ativos existentes. A cromatografia líquida tem sido amplamente utilizada para detecção, separação e quantificação de compostos, podendo ser aplicada a uma extensa gama de substâncias, inclusive os agrotóxicos. Os limites de detecção alcançados pela cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) são em níveis de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (CAPPELINI, 2008). Dependendo da concentração da substância em estudo na amostra, pode ser necessário concentrá-la antes da cromatografia. A extração em fase sólida é uma das tecnologias utilizadas. Essas análises envolvem elevados custo e grau de tecnologia, entretanto, os agrotóxicos são um problema que precisa ser enfrentado com o desenvolvimento de pesquisas e a divulgação de dados. Incentivando assim empresas, autoridades públicas, comunidade acadêmica, trabalhadores e população em geral na adoção de medidas pró-ativas de controle do uso desses produtos, como também, no desenvolvimento de técnicas de tratamento da água, solo e resíduos reduzindo os impactos deletérios à saúde da população.

O presente trabalho foi desenvolvido a fim de avaliar o desempenho do tratamento convencional da água associado à adsorção em carvão ativado granular na remoção do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), em instalação piloto.

Os experimentos foram realizados na Instalação Piloto (IP) da Estação de Tratamento (ETA) de Carapina, situada no município de Serra/ES, e contaram com o apoio da concessionária pública de abastecimento, a Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MANANCIAL

A água bruta utilizada na pesquisa foi a mesma captada pela ETA Carapina para o abastecimento público. A ETA Carapina, operada pela concessionária pública de abastecimento, a Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN), é abastecida pelas águas do rio Santa Maria da Vitória. A bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória se situa na região central do estado do Espírito Santo.

### INSTALAÇÃO PILOTO

A Instalação Piloto (Figuras 1 e 2) para pesquisar a remoção de agrotóxicos em processos convencionais e por adsorção em carvão ativado granular, foi projetada para uma vazão nominal de  $1000\text{L.h}^{-1}$ , com fluxo descendente por gravidade, sendo composta pelas seguintes unidades:

- **Captação e adutora de água bruta:** a captação de água bruta para a IP foi concebida por uma tubulação de 150m alimentada diretamente da caixa de chegada da ETA Carapina;
- **Caixa de entrada e mistura rápida:** precedida por um medidor de vazão, a caixa de entrada foi projetada com dispositivo do tipo ressalto;
- **Floculação:** projetada com três câmaras mecanizadas com rotação variável;
- **Decantação:** projetada como de alta taxa, fluxo vertical e dutos formados por placas paralelas inclinadas  $60^\circ$ ;
- **Filtração rápida:** projetada com dois filtros rápidos de gravidade, taxa constante, fluxo descendente e camada dupla (areia e antracito);
- **Coluna de adsorção por carvão ativado granular:** as características da coluna de CAG, instalada após os filtros rápidos e construída em tubo PVC Vinilfer com diâmetro de 25cm, são apresentadas na Tabela 1, e
- **Tanque de contato:** dimensionado com um volume máximo de  $0,5\text{m}^3$  e saída de água com altura variável, permitindo tempos de detenção variáveis a partir de 30min.

Tabela 1: Características da coluna de carvão ativado granular.

Diâmetro da coluna (cm)	25
Vazão nominal (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,4
Taxa de escoamento (m.h <sup>-1</sup> )	10
Altura do leito (cm)	95
Material do leito	carvão ativado granular
Granulometria (mesh)	08 x 30
(mm)	0,59 x 2,38
Massa de CA até o ponto CAG5 (g)	1423
Massa de CA no ponto CAGf (g)	27033

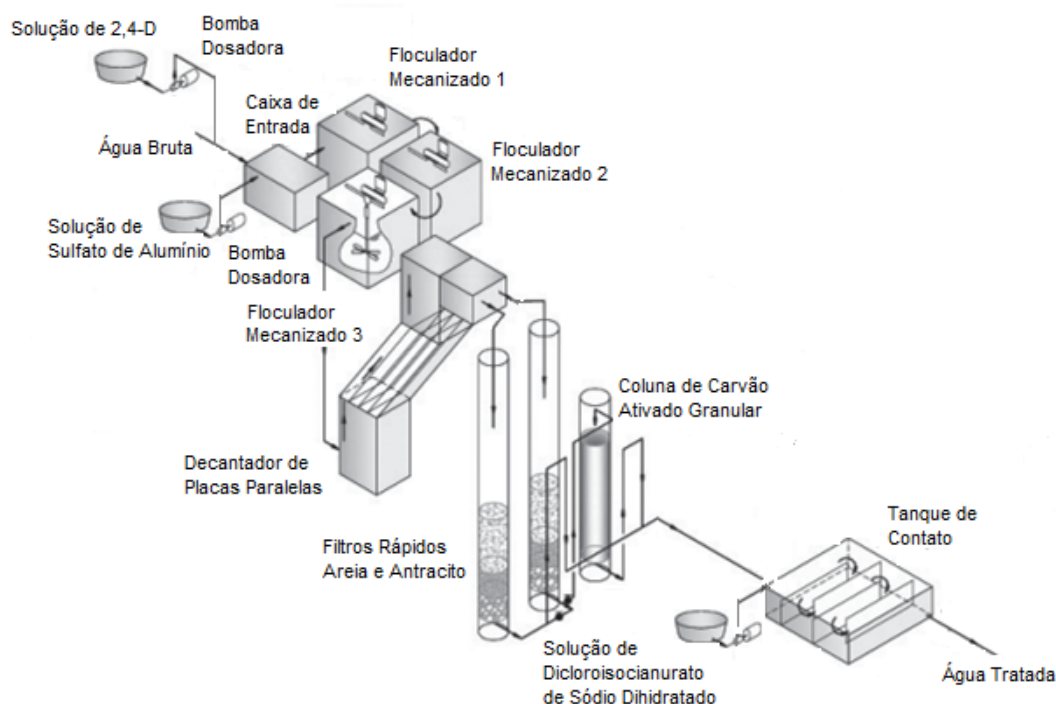


Figura 1: Vista geral da Instalação Piloto.

### SELEÇÃO DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR

O carvão ativado granular (CAG) utilizado no experimento foi o CA BCARBON 350 8x30mesh (2,38 x 0,59mm), caracterizado como predominantemente microporoso e apresentando pequena proporção de mesoporos. Fabricado a partir da casca de coco, o carvão foi fornecido pela empresa Bahiacarbon Agroindustrial Ltda.

À exceção do teor de umidade, que apresentava um valor acima do recomendado, e da área superficial específica com valor um pouco abaixo da recomendação para carvões utilizados em tratamento de água, os demais parâmetros do CAG, a saber: número de iodo; massa específica aparente; pH; teor de cinzas e o volume de microporos, apresentavam-se dentro dos padrões recomendados na literatura. Ainda conforme a espectroscopia de infravermelho e pH elevado do carvão, o mesmo apresentava grupamentos básicos (nitrilas) em sua superfície.

As características do carvão ativado granular são apresentadas na Tabela 2.

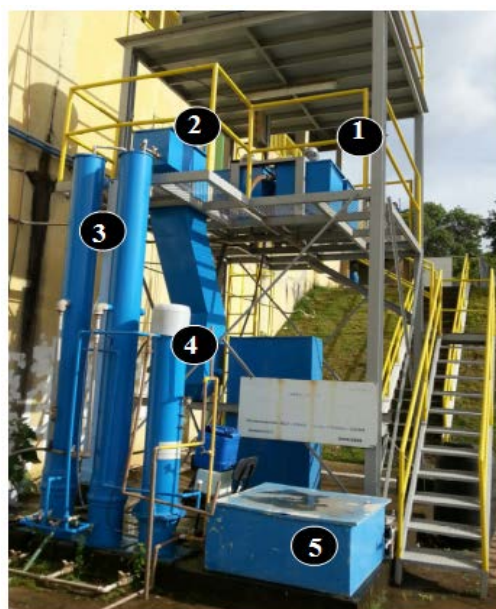
**Tabela 2: Características do carvão ativado granular.**

Parâmetros	Recomendação	Valores
Número de iodo ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$500^{1,2}-1200^2$	824
Massa específica aparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	$0,25^1-0,75^3$	0,58
pH	-	9,24
Teor de cinzas (%)	$<15^4$	5,6
Teor de umidade (%)	$<8^1$	14,49
Área superficial BET ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	650 a $1000^1$	561
Volume de poros ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	-	0,3355
Microporos primários ( $d < 8\text{\AA}$ ) ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	-	0,1936
Microporos secundários ( $8 < d < 20\text{\AA}$ ) ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	-	0,0915
Mesoporos ( $20 < d < 500\text{\AA}$ ) ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	-	0,0503

1. AWWA, 2005; 2. SAKA *et al.*, 2012; 3. DIBERNARDO, DANTAS E VOLTAN, 2011; 4. JAGUARIBE *et al.*, 2005.

## DEFINIÇÃO DAS DOSAGENS DOS REAGENTES

O coagulante e dosagem utilizados foram definidos a partir do diagrama de coagulação desenvolvido por Leal (2013), ensaios de bancada com equipamento jarteste e ensaios na IP, tendo sempre como parâmetro o limite de turbidez estabelecido na Portaria MS nº 2.914/2011. O coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio líquido na concentração de 0,5%.



**Figura 2: Foto da Instalação Piloto – 1.Floculadores, 2.Decantador, 3.Filtros Rápidos, 4.Coluna de CAG e 5.Tanque de Contato.**

Considerando fatores limitantes na aquisição do desinfetante, foi empregado o produto comercial dicloroisocianurato de sódio dihidratado com 25% de cloro disponível. O ensaio para a determinação da demanda do desinfetante foi realizado em equipamento jarteste, e adaptado conforme metodologia para determinação do consumo de oxidante na pré-oxidação recomendada por DiBernardo, Dantas e Voltan (2011).



O estudo para determinação dos reagentes buscou a otimização do consumo dos produtos químicos e foi adotada como apropriada a menor dose de coagulante e desinfetante, na faixa de pH estabelecida, que promoveu resultados de turbidez e cloro residual livre (CRL) dentro dos parâmetros estabelecidos pela Portaria MS nº 2914/2011 (BRASIL, 2011). Não houve necessidade da correção do pH na etapa da coagulação, sendo dispensado o uso de produto alcalinizante ou acidificante.

## **OPERAÇÃO DA IP**

O presente estudo avaliou a remoção do herbicida 2,4-D no tratamento convencional associado à adsorção em coluna de carvão ativado granular (CCAG) e o decaimento da adsorção no leito de carvão ativado granular (CAG), em instalação piloto. Também, foram monitorados o agrotóxico 2,4,5-T e o metabólito 2,4-DCP, primeiro intermediário da degradação do 2,4-D. O tratamento seguiu as etapas de contaminação da água bruta com o 2,4-D, coagulação, floculação, decantação, filtração, adsorção e desinfecção (Figura 3).

O ensaio foi realizado com uma carreira de 48h e tempo de estabilização de 4h. Foram realizadas cinco coletas da água com intervalos de tempo de 2 horas entre as três primeiras coletas, 22 horas entre a terceira e quarta coletas e 18 horas entre a quarta e quinta coletas. As coletas foram realizadas em cinco pontos do tratamento: água bruta contaminada com 2,4-D e efluentes da filtração, adsorção (CAG5, altura parcial a 5cm do início da coluna, e CAGf, no final da coluna) e desinfecção (Figura 3). As coletas do efluente da coagulação se limitaram ao monitoramento do pH e não foram contabilizadas para efeito da metodologia descrita.

A detecção e quantificação dos herbicidas 2,4-D e 2,4,5-T e metabólito 2,4-DCP foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O método utilizado foi desenvolvido e validado por Leal (2013) e Souza (2014) e, considerando a ampliação da faixa de trabalho para 20 a 300 µg.L<sup>-1</sup>, foi parcialmente validado por Brega (2014) segundo os critérios: linearidade, sensibilidade, precisão, limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD).

A cromatografia foi realizada em fase reversa e para a quantificação de cada herbicida foi considerado o comprimento de onda de absorção máxima, sendo 200nm para o 2,4-D e 2,4-DCP e 206nm para o 2,4,5-T. As análises foram realizadas em cromatógrafo líquido da marca Shimadzu CBM-20A com desgaseificador DGU 20AS, bombas LC-20AT, injetor automático SIL-20AHT, forno CTO-20A e detector de arranjo de diodos (DAD) SPD-M20A.

Considerando a baixa concentração remanescente dos herbicidas no final da coluna de CAG e na etapa subsequente de desinfecção, a extração em fase sólida (EFS) foi utilizada para concentrar as amostras coletadas. O método de extração utilizado foi desenvolvido e validado por Souza (2014).

Os parâmetros, metodologias e referências e equipamentos empregados na caracterização das amostras de água são apresentados na Tabela 3, conforme os pontos de coleta.

## **RESULTADOS**

### **TRATABILIDADE DA AGUA**

Na definição dos pares de valores “dosagem de coagulante x pH de coagulação”, foram considerados como apropriados aqueles que propiciaram que a água tratada apresentasse os seguintes parâmetros: turbidez ≤ 0,5 uT pós filtração, cor aparente ≤ 15 uH na saída do tratamento e pH na faixa de 6,0 a 9,5 no sistema de distribuição. Assim, conforme testes realizados, a concentração de sulfato de alumínio utilizada nos ensaios variou de 6,0 a 7,8 mg.L<sup>-1</sup>.

No ensaio de jarreste, adotada uma concentração de 0,75 a 2,00 mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, a faixa de CRL foi de 0,75 a 1,95 mg.L<sup>-1</sup>. Nos ensaios na IP, para uma concentração de cloro na faixa de 1,75 a 3,00 mg.L<sup>-1</sup>, os valores de CRL variaram entre 1,63 e 2,43 mg.L<sup>-1</sup>. Esses valores atenderam à Portaria MS nº 2.914/2011 que estabelece a obrigatoriedade do teor mínimo de 0,2 mg.L<sup>-1</sup> e recomenda o teor máximo 2 mg.L<sup>-1</sup>, com VMP de 5 mg.L<sup>-1</sup>.

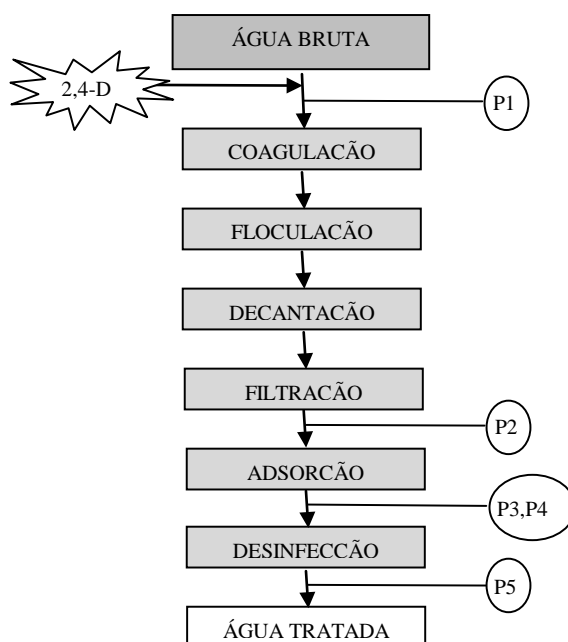


Figura 3: Fluxograma do tratamento na IP e pontos de coleta.

Tabela 3: Parâmetros de caracterização, pontos de coleta e métodos de análise.

Parâmetro	Ponto de Coleta	Método	Equipamentos
Temperatura (°C)	1	2550 B (APHA, 2012)	Termômetro de mercúrio (2550B)
pH	1,2,3,4,5	4500 B (APHA, 2012)	pHmetro digital de bancada - Denver Instrument UB-10
Turbidez (uT)	1,2,3,4,5	2130 B (APHA, 2012)	Turbidímetro - HACH - 2100 P
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	1	2320 B (APHA, 2012)	DENVER Instrument UB-10 HECIS
Condutividade Elétrica (µS.cm <sup>-2</sup> )	1	2510 B (APHA, 2012)	Condutivímetro - TecnoPON mCA 150
Cloro Residual Livre (mg.L <sup>-1</sup> )	5	4500-CI G DPD (APHA, 2012)	Colorímetro digital portátil – AquaColor Cloro - Policontrol
Cor Aparente (uH) e Cor Verdadeira (uH)	1,2,3,4,5	2120 C (APHA, 2012)	Espectrofotômetro UV -VIS SPECTRO 580UVP-Marte
COT (mg.L <sup>-1</sup> )	1,2,3,4,5	Espectrofotométrica – Infravermelho não dispersivo - NPOC	Analizador de Carbono Orgânico Total TOC-L-Shimadzu
Absorbância (UV 254nm)	1,2,3,4,5	5910 B (APHA, 2012)	Espectrofotômetro UV -VIS SPECTRO 580UVP-Marte
2,4-D e 2,4-DCP (µg.L <sup>-1</sup> )	2,3,4,5	(LEAL, 2013; SOUZA, 2014 e BREGA, 2014)	SHIMADZU CBM-20/DAD
2,4,5-T (µg.L <sup>-1</sup> )	2	(LEAL, 2013; SOUZA, 2014 e BREGA, 2014)	SHIMADZU CBM-20/DAD

## CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA

Conforme estabelecido na metodologia, após a coleta das amostras de água, foram realizadas as análises físico-químicas. De acordo a Portaria MS nº 2914/2011 e os resultados obtidos para a turbidez, cor aparente, pH, CRL e 2,4-D, o tratamento convencional associado à adsorção em CAG atendeu ao padrão de potabilidade.

Os dados de caracterização da água bruta e tratada são apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Nas amostras coletadas antes da contaminação da água bruta com o 2,4-D não foi detectada a presença dos herbicidas: 2,4-D; 2,4,5-T nem do metabólito 2,4-DCP.

A concentração média de 2,4-D afluyente à coluna de CAG foi de  $67\mu\text{g.L}^{-1}$ . Considerando a concentração afluyente utilizada na ordem de  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , esperava-se não ser possível atingir a exaustão do leito de CAG, o que de fato não ocorreu. Porém, foi atingida a exaustão no ponto de coleta parcial, CAG5. Na primeira coleta do CAG5 a concentração remanescente média do 2,4-D ( $47\mu\text{g.L}^{-1}$ ) já ultrapassou o VMP estabelecido na Portaria MS nº 2914/2011 ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ). A remoção média do 2,4-D devida ao CAG5 foi de 25%. A concentração média efluente à coluna de adsorção, CAGf, foi de  $1\mu\text{g.L}^{-1}$ , o que representou uma remoção final na CCAG igual a 98%.

**Tabela 4: Caracterização da água bruta.**

Parâmetro	Valor Médio
Temperatura (°C)	23,5
pH	6,71
Turbidez (NTU)	9,84
Alcalinidade ( $\text{mg CaCO}_3\text{.L}^{-1}$ )	10,5
Condutividade ( $\mu\text{S.cm}^{-2}$ )	47,12
Cor Aparente (uH)	73
Cor verdadeira (uH)	9
Absorbância (UV 254nm)	0,050

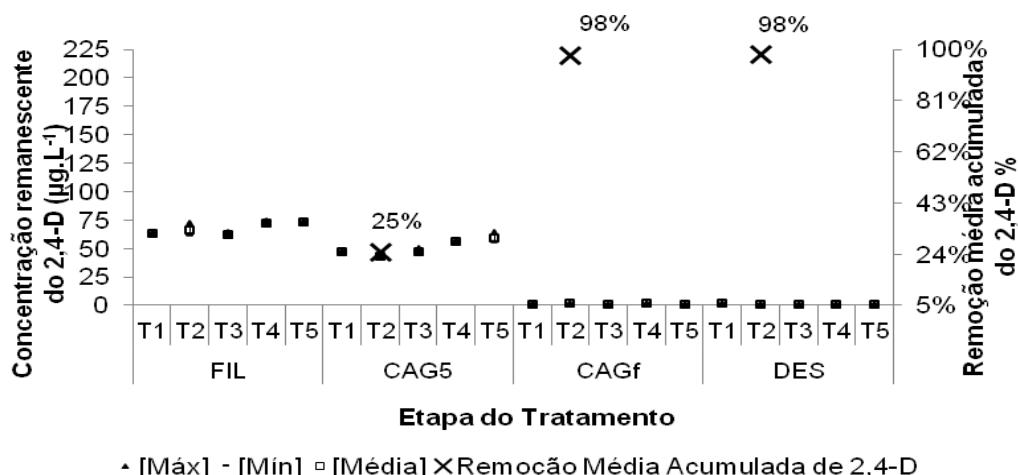
**Tabela 5: Valores máximos e mínimos obtidos para os parâmetros de caracterização das amostras de água, segundo as etapas do tratamento.**

Parâmetros	Valores (mínimo e máximo)					
	ETAPA					
	ABC	Coagulação	Filtração	CAG5	CAGf	Desinfecção
Temperatura (°C)	22,5-24,0	-	-	-	-	-
pH(adimensional)	6,34-6,90	6,19-6,57	6,30-6,60	6,46-6,72	6,91-7,52	6,89-7,42
Turbidez (uT)	12,9-14,0	-	0,18-0,43	0,18-0,50	0,19-0,36	0,23-0,31
Alcalinidade ( $\text{mg CaCO}_3\text{.L}^{-2}$ )	9,4-11,3	-	-	-	-	-
Condutivida-de Elétrica ( $\mu\text{S.cm}^{-2}$ )	45,77-49,47	-	-	-	-	-
CRL ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	-	-	-	-	-	1,63-2,43
Cor Aparente (uH)	55-112	-	1-5	ND-5	ND-5	ND-5
Cor Verdadeira (uH)	5-15	-	ND-5	ND-1	ND-1	ND-5
COT ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	1,454-1,510	-	1,068-1,506	1,139-1,272	0,260-0,374	0,975-1,029
Absorbância (UV 254nm)	0,046-0,059	-	0,018-0,023	0,016-0,023	ND-0,010	0,001-0,010
2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	-	-	60-74	42-64	1-2	1-2



A concentração média efluente de  $1\mu\text{g.L}^{-1}$  demonstrou que o TC+CAG foi eficiente na remoção do 2,4-D a níveis bem abaixo do preconizado pela legislação brasileira. Consequentemente, os resultados enquadram-se também, nos limites estabelecidos pela OMS ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ), AWA ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ), USEPA ( $70\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e a Health Canada ( $100\mu\text{g.L}^{-1}$ ), exceto pela CCE ( $0,1\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Os resultados obtidos para a remoção do 2,4-D são apresentados conforme a Figura 4. A concentração remanescente é apresentada segundo os valores máximo, mínimo e médio e a remoção média acumulada em porcentagem, em função das coletas e etapas do tratamento. Não foi detectada a presença do 2,4-DCP ao longo do tratamento.



△ [Máx] - [Min] □ [Média] X Remoção Média Acumulada de 2,4-D

**Figura 4:** Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo os tempos de coleta (T1=4h, T2=6h, T3=8h, T4=30h e T5=48h) e etapas do Tratamento convencional associado à adsorção em CAG (FIL=filtração, CAG5=adsorção parcial, CAGf=adsorção no final da coluna e DES=desinfecção - Carreira de filtração de 48h)

## CONCLUSÕES

Nas condições do estudo, conclui-se que:

- Para uma concentração afluenta à CCAG na faixa de  $67\mu\text{g.L}^{-1}$ , a remoção média do 2,4-D no tratamento convencional associado à adsorção em CAG foi de 98%. A concentração remanescente de 2,4-D no tratamento convencional associado à adsorção em CAG ( $1$  a  $2\mu\text{g.L}^{-1}$ ) ficou abaixo do VMP estabelecido pela Portaria MS nº. 2.914/2011 ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ), enquadrando-se também, nos limites estabelecidos pela OMS ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ), AWA ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ), USEPA ( $70\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e a Health Canada ( $100\mu\text{g.L}^{-1}$ ); exceto pela CCE ( $0,1\mu\text{g.L}^{-1}$ );
- Foi atingida a exaustão no ponto de coleta parcial da CCAG, CAG5, que na primeira coleta apresentou concentração remanescente média do 2,4-D ( $47\mu\text{g.L}^{-1}$ ) acima do VMP estabelecido na Portaria MS nº 2914/2011 ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ );
- O carvão ativado granular CA BCARBON 350 8x30mesh, fabricado a partir da casca de coco e caracterizado como predominantemente microporoso, favoreceu a adsorção da molécula do 2,4-D;
- O 2,4-DCP, subproduto do 2,4-D, não foi detectado no ensaio;
- Não foi detectada a contaminação do manancial com o 2,4-D nem 2,4-DCP ou 2,4,5-T durante o tempo de ensaio considerados os limites de detecção do método empregado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA. Water Treatment Plant Design. McGraw-HILL, 4 ed., 972p, USA, 2005.
2. BOUSSAHEL, R.; BOULAND, S.; MOUSSAOUI, K. M.; MONTIEL, A. Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process. Desalination - Membranes in Drinking and Industrial Water Production, vol. 132, p. 205-209. Dezembro, 2000.
3. BRASIL. Lei Federal n.º 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, p. 11459, Brasília, DF, 12/07/1989.
4. BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Seção 1, p. 39-46, Brasília, 14/12/2011.
5. BREGA, R. S. Remoção do herbicida 2,4-D por meio do tratamento convencional da água e adsorção em carvão ativado granular em instalação piloto. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.
6. CAPPELINI, L.T.D. Análise dos pesticidas ametrina, atrazina, diuron e fipronil em amostras de água do Ribeirão do Feijão – São Carlos – SP. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
7. CARDOSO, M. C. Avaliação da remoção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e do seu principal metabólito 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) no sistema convencional de tratamento de água associado à pré oxidação. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.
8. CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R.J. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. Journal of Colloid and Interface Science, nº 297, p. 434-442, 2006.
9. COELHO, E. R. C.; LEAL, W. P. Remoção do 2,4-D no Sistema Convencional de Tratamento de Água para Consumo Humano Associado à Adsorção em Carvão Ativado Pulverizado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2013, Goiânia. Saneamento, Ambiente e Sociedade: Entre a gestão, a política e a tecnologia. Rio de Janeiro: ABES, 2013.
10. COELHO, E. R. C.; ROZÁRIO, A. do. Remoção do 2,4-D em Águas Através da Adsorção em Leitos Fixos de Carvão Ativado Granular com o Sistema RSSCT. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2013, Goiânia. Saneamento, Ambiente e Sociedade: Entre a gestão, a política e a tecnologia. Rio de Janeiro: ABES, 2013.
11. COHN, P. D.; COX, M.; BERGER, P. S. Apêndice. In: LETTERMAN, R. D. Water quality and treatment a handbook of Community Water Supplies. 5<sup>th</sup> ed. New York: Editora McGRAW-HILL, 1163p, 1999.
12. DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D.; VOLTAN, P. E. N. Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água. São Paulo: Editora LDiBe, 2011.
13. FERREIRA FILHO, S. S. Otimização da aplicação do carvão ativado em pó no tratamento de água visando a redução de compostos orgânicos causadores de odor e sabor em águas de abastecimento. Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, vol.1, nº 4, p.131 - 143, 1996.
14. GORZA, N. L. Remoção de agrotóxicos em uma instalação piloto de tratamento de águas de abastecimento do tipo convencional, associado à pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
15. JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAÚJO, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babaçu and coconut shells in removing residual chlorine. Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 22, nº 1, p. 41-47, 2005.
16. LEAL, W. P. Remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por adsorção em carvão ativado pulverizado associado ao tratamento convencional de água para consumo humano. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.
17. MATSUI, Y.; KNAPPE, D.R.U.; IWAKI, OHIRA, H. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbents. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves. Environment Science Technology, nº 36, p. 3432-3438, 2002.

18. SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. Chemical Engineering Journal, n. 174, p. 33-40, 2011.
19. SAKA, C. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, n° 95, p. 21-24, 2012.
20. SENS, M. L.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; COELHO, E. R. C.; DALSASSO, R. L.; SANTOS, D. C. G.; DANTAS, A. D. B.; MARTINEZ, M. S.; CASAGRANDE, J. & DI BERNARDO, L. Remoção e transformação de agrotóxicos. In: PÁDUA, V. L. (coordenador). Água – Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: ABES, 2009.
21. SOUZA, K. B. Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético pelo sistema convencional de tratamento de água e pelo processo de nanofiltração. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.
22. WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. 4<sup>th</sup> ed., Vol. 1, 2011. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/dwq\\_guidelines/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/)>. Acesso em: 19/01/2013.
23. XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite. Applied Clay Science, vol. 49, p. 255–261, 2010.