

Artigo Científico

# Avaliação de uma instalação piloto na remoção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético e absorvância por clarificação e adsorção em carvão ativado granular

*A pilot-scale investigation in the removal of herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic (2,4-D) and absorbance by clarification and adsorption on granular activated carbon*

Edumar Ramos Cabral Coelho<sup>1\*</sup> , Renata Santos Brega<sup>1</sup>

## RESUMO

O herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) tem sido encontrado em mananciais de todo o mundo comprometendo o uso para o abastecimento público. Apesar disso, as publicações científicas que avaliam o comportamento de herbicidas em sistemas de tratamento de água são escassas e justificam o estudo para avaliar a remoção do herbicida 2,4-D com o objetivo de gerar informações para a aplicação em sistemas de tratamento de água. Foram investigadas a remoção do 2,4-D e a sua relação com absorvância em uma instalação piloto constituída de coagulação, decantação, filtração e adsorção em carvão ativado granular (CAG) seguida de desinfecção com cloro. A remoção do 2,4-D variou de 15 a 64% na decantação, de negativa a 19% na filtração e na cloração de 5 a 16% com remoção total entre 19 e 70%. Nos ensaios de adsorção, foi determinada a capacidade de adsorção de 0,70 mg de 2,4-D/g CAG para a relação  $C/C_0$  igual a 0,50 e  $V_A/V_{CAG}$  igual a 3,598, para condição de ruptura de  $30 \pm 3 \mu\text{g L}^{-1}$ . A correlação positiva entre a absorvância e o 2,4-D ( $R^2 = 0,78$ ) no efluente da coluna de CAG indicou que a absorvância pode ser utilizada como parâmetro para previsão antecipada de ruptura do 2,4-D. A adsorção em coluna de CAG associada à coagulação produziu água tratada que atendeu aos limites estabelecidos na Portaria GM/MS nº 888/2021 para turbidez, cor aparente e 2,4-D, apresentando-se como opção tecnológica para remoção de 2,4-D em sistemas de tratamento de água.

**Palavras-chave:** adsorção; carvão ativado granular; 2,4-diclorofenoxiacético; instalação piloto; tratamento de água.

## ABSTRACT

The 2,4-dichlorophenoxyacetic (2,4-D) herbicide has been found in water sources all over the world, compromising its use for water supply. Despite this, scientific studies that evaluate the behavior of herbicides in water treatment systems are scarce and motivated the study to evaluate the removal of 2,4-D to generate information for application in water treatment systems. The removal of 2,4-D and its relationship with absorbance were investigated in a pilot-scale consisting of coagulation, sedimentation, filtration, and adsorption on granular activated carbon (GAC) followed by disinfection with chlorine. The removal of 2,4-D ranged from 15 to 64% in sedimentation, from negative to 19% in filtration, and 5 to 16% in chlorination with total removal between 19 and 70%. In the breakthrough curves, the adsorption capacity of 0.70 mg of 2,4-D/g GAC was determined for the  $C/C_0$  ratio equal to 0.50 and  $V_A/V_{GAC}$  equal to 3,598, for a rupture condition of  $30 \pm 3 \mu\text{g L}^{-1}$ . The positive correlation between absorbance and 2,4-D ( $R^2 = 0.78$ ) in the effluent from the GAC column indicated that absorbance can be used as a parameter for the early prediction of 2,4-D rupture. Adsorption in a GAC column associated with coagulation produced treated water that met the limits established in Ordinance GM/MS No. 888/2021 for turbidity, apparent color, and 2,4-D, presenting itself as a technological option for the removal of 2,4-D in water treatment systems.

**Keywords:** adsorption; activated carbon; 2,4-dichlorophenoxyacetic; pilot plant scale; water treatment.

## INTRODUÇÃO

O herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) foi o primeiro herbicida orgânico sintetizado pela indústria química. Seu uso iniciou-se por volta da Segunda Guerra Mundial e estende-se até os dias atuais. É o segundo princípio ativo mais utilizado no mundo nas culturas de soja, de milho, de cana-de-açúcar, de

café, de trigo, de aveia, de centeio, de arroz e em pastagem, sendo detectado em mananciais e em sistemas de abastecimento de água no Brasil e no mundo em concentrações tão altas como a encontrada no Rio Karun, no Irã, de  $121 \mu\text{g L}^{-1}$  (NAM *et al.*, 2014; MOJIRI *et al.*, 2020). No Brasil as concentrações foram muito superiores às permitidas pela legislação ambiental para mananciais classe 2, de

<sup>1</sup>Universidade Federal do Espírito Santo - Vitória (ES), Brasil.

\*Autor correspondente: edumar.coelho@ufes.br

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflitos de interesse.

Financiamento: Financiadora de Estudos e Projetos, Companhia Espírito Santense de Saneamento e Laboratório de Saneamento da Universidade Federal do Espírito Santo.

Recebido: 30/06/2022 - Aceito: 08/11/2022

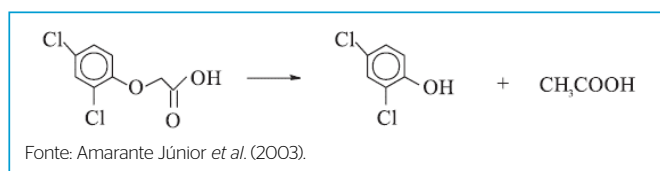
4  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e para classe 3, de 30  $\mu\text{g L}^{-1}$ , chegando a 220  $\mu\text{g L}^{-1}$  (GALVAN *et al.*, 2020; BROVINI *et al.*, 2021).

A ação dos agrotóxicos na saúde humana inclui danos ao sistema endócrino e indução de câncer, o que justifica o seu monitoramento e controle em sistemas de abastecimento de água para consumo humano (ISLAM *et al.*, 2018). A legislação mais restritiva é a da Comissão da Comunidade Europeia, que estabelece como concentração máxima admissível para o total de agrotóxicos na água tratada o valor de 0,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  e para agrotóxico individual o de 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  (EUROPEAN UNION, 1998). No Brasil, a Portaria GM/MS nº 888/2021 estabelece valor máximo permitido de 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o 2,4-D.

É conhecida a limitação do tratamento por coagulação na remoção de microcontaminantes, sendo necessária a associação de outras tecnologias, denominadas de processos avançados, com os objetivos de adequar a água tratada aos padrões de potabilidade e, conseqüentemente, reduzir riscos à saúde. A adsorção em carvão ativado tem sido uma das tecnologias propostas para ser associada ao processo convencional (MOJIRI *et al.*, 2020).

A adsorção é influenciada pelas características químicas do adsorvente e do adsorvato, pela temperatura, pelas propriedades físico-químicas da água e por estratégias de operação dos sistemas de tratamento de água (CORWIN; SUMMERS, 2012). Para o adsorvato, as principais características que influenciam na adsorção são o tamanho molecular, a solubilidade, o pKa e a natureza dos compostos substituintes dos anéis aromáticos. O 2,4-D possui caráter polar, peso molecular = 221,04  $\text{g mol}^{-1}$ , pKa = 2,73 (entre 20 e 25°C),  $\log K_{ow} = 2,81$  (moderada hidrofobicidade), solubilidade em água = 600  $\text{mg L}^{-1}$  (25°C) e largura molecular = 2,074 Å (MOJIRI *et al.*, 2020). O 2,4-diclorofenol, ou 2,4-DCP, é relatado como o primeiro intermediário da degradação do 2,4-D, conforme a Figura 1.

Os ensaios em coluna de carvão ativado granular (CAG) realizados em instalação piloto são importantes, pois produzem curvas de ruptura que mais se aproximam das condições de escala real por revelar as interações entre contaminantes na água bruta e superfície do adsorvente (CORWIN; SUMMERS, 2012; KENNEDY *et al.*, 2015). A presença de matéria orgânica natural (MON) impacta de forma importante a adsorção (JARVIE *et al.*, 2005; HUMBERT *et al.*, 2008; ERSAN *et al.*, 2016). Por causa da complexidade de identificação e quantificação da MON, pesquisadores têm sugerido avaliar a presença da MON por parâmetros indiretos, tais como absorvância ultravioleta (UV)-254 nm, carbono orgânico total, carbono dissolvido e fluorescência (BENSTOEM *et al.*, 2017). Os microcontaminantes também apresentam complexidade analítica para quantificação, e alguns pesquisadores têm buscado parâmetros de menor complexidade analítica que possam ser utilizados como indicadores da presença e remoção de microcontaminantes. Anumol *et al.* (2015) estudaram a remoção de microcontaminantes, tais como produtos de higiene pessoal e fármacos, em microcolunas de CAG, em efluente secundário de esgotos domésticos. Os autores verificaram a existência de relação linear positiva entre os



**Figura 1** - Fórmula estrutural do 2,4-diclorofenoxiacético e seu principal produto de degradação, o 2,4-diclorofenol.

microcontaminantes e absorvância e propuseram esse parâmetro para prever antecipadamente o ponto de ruptura em coluna de carvão ativado.

Neste estudo, investigou-se uma instalação piloto constituída das etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração associada a uma coluna de CAG e cloração na remoção de 2,4-D e na determinação da capacidade de adsorção. Foi também avaliada a possibilidade de utilização da absorvância como parâmetro indireto de previsão de ruptura da coluna de carvão ativado para o 2,4-D. Considerando que os estudos de remoção de 2,4-D por adsorção em instalação piloto são escassos, os resultados da pesquisa poderão contribuir com parâmetros que expressem a capacidade de adsorção e o monitoramento do processo de adsorção do 2,4-D em colunas de CAG.

## METODOLOGIA

### Instalação piloto

A instalação piloto foi constituída de uma unidade de mistura rápida, tipo vertedor triangular, floculação mecanizada com três câmaras, decantação de alta taxa e filtração rápida descendente com camada dupla de antracito e areia seguida de coluna de CAG e tanque de desinfecção.

Para avaliar a remoção do 2,4-D, foram realizadas quatro carreiras de filtração. Nas duas primeiras, denominadas carreira 1 (C1) e carreira 2 (C2), foi avaliada a remoção do 2,4-D no tratamento convencional na sequência: coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção por cloração. Nas duas carreiras subsequentes, denominadas carreira 3 (C3) e carreira 4 (C4), avaliou-se a adsorção como tratamento avançado com a inserção de uma coluna de CAG após a unidade de filtração rápida. A instalação piloto pode ser visualizada na Figura 2.

A instalação piloto foi alimentada com água bruta de manancial superficial com adição de 2,4-D por bomba dosadora em um ponto a montante da unidade de mistura rápida, antes da adição do coagulante (Figura 2). As soluções de 2,4-D foram preparadas com água destilada e o produto comercial DMA 806 BR-DOW, cujo princípio ativo é o ácido 2,4-D. Após o preparo, realizado no início de cada ensaio, as soluções foram armazenadas em bombonas plásticas leitosas e mantidas ao abrigo da luz com agitação por injeção de ar. A concentração inicial proposta deveria estar no intervalo de duas vezes a concentração permitida pela Portaria MS nº 888/2021, de 30  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e a maior concentração referida na literatura, de 220  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O 2,4-DCP, principal metabólito do 2,4-D, foi monitorado nos efluentes das unidades de decantação, de filtração, na coluna de CAG e na cloração para verificar uma possível degradação do 2,4-D por processo alheio à adsorção.

As condições operacionais para dosagem de coagulante foram definidas em ensaios preliminares, em *jar test*. O coagulante adotado foi o sulfato de alumínio líquido na concentração de 0,5% e dosagem entre 5 e 10  $\text{mg L}^{-1}$ . Para a desinfecção, foi empregado o produto comercial dicloroisocianurato de sódio di-hidratado com 25% de cloro disponível, e a dosagem variou entre 1,50 e 2,25  $\text{mg L}^{-1}$ . Após o encerramento de cada carreira, foi realizada a lavagem dos filtros rápidos até a turbidez efluente da água de lavagem apresentar valor inferior a 0,5 uT. Na Tabela 1 podem ser visualizadas as características operacionais da instalação piloto.

A CAG operou com fluxo descendente, e para avaliação da coluna foram definidos três pontos para coleta, denominados CAG<sub>3</sub>, CAG<sub>15</sub> e CAG<sub>35</sub>, localizados

a 5, a 15 e a 95 cm do topo da coluna, com tempos de contato de 0,4, 1,1 e 7 minutos, respectivamente. As condições operacionais estabelecidas para a coluna de CAG estão descritas na Tabela 2.

Para a determinação da capacidade de adsorção ( $q_R$ ), utilizou-se a Equação 1,

$$q_R = \frac{V}{m} (C_0 - C_R) \quad (1)$$

Em que:

$q_R$  = capacidade de adsorção no ponto de ruptura, em mg de adsorvato/g de adsorvente;

$C_0$  = concentração inicial do adsorvato em fase aquosa, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;

$C_R$  = concentração do adsorvato em fase aquosa no ponto de ruptura, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;

$V$  = volume da solução, em L;

$m$  = massa do adsorvente, em g.

## Procedimentos analíticos

Os parâmetros de caracterização físico-química do afluente e do efluente das unidades foram pH, turbidez, cor aparente e verdadeira, absorvância a 254 nm e carbono orgânico total, conforme métodos analíticos apresentados em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2000). A turbidez foi determinada com turbidímetro HACH 2100 P. A cor e o pH foram medidos, respectivamente, com espectrofotômetro UV-VIS Spectro 580UVP-Marte e com pHmetro digital de bancada Denver Instrument UB-10. A absorção na região do UV em 254 nm

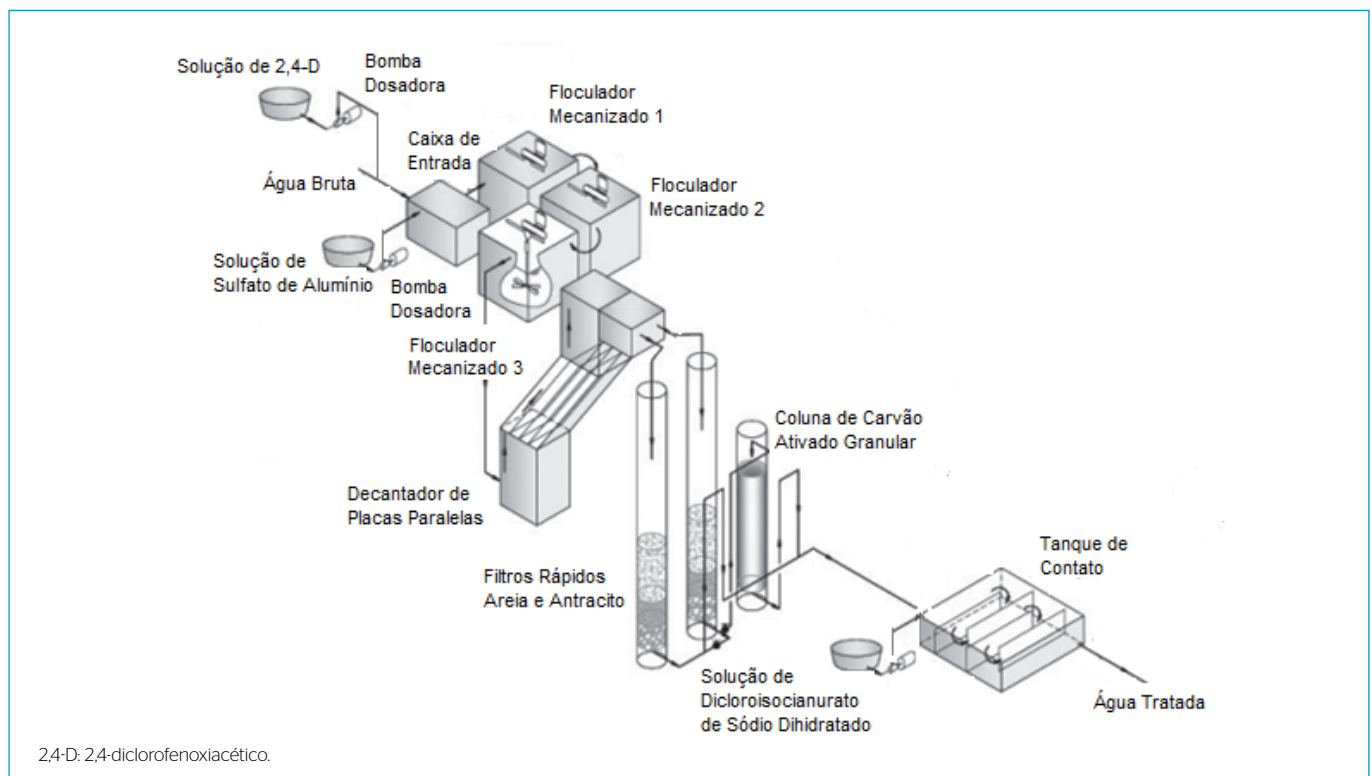
foi determinada por meio de espectrofotômetro UV-VIS Spectro 580UVP-Marte, e o carbono orgânico total, pelo analisador de carbono orgânico total TOC-L Shimadzu. O cloro foi medido por colorímetro digital portátil AquaColor-Cloro, da Policontrol.

**Tabela 1** - Características operacionais da instalação piloto.

Características	Valores
Vazão nominal ( $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ )	1
Gradiente de velocidade na mistura rápida ( $\text{s}^{-1}$ )	500
Gradiente de velocidade na floculação ( $\text{s}^{-1}$ )	70, 30, 10
Taxa de aplicação na decantação ( $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	30
Taxa de aplicação na filtração ( $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	120
Altura do leito areia/antracito (cm)	25/55
Granulometria areia/antracito (mm)	0,4-1,3/0,71-2
Tempo de contato no tanque de cloração (min)	30

**Tabela 2** - Características operacionais da coluna de carvão ativado granular.

Diâmetro da coluna de carvão ativado granular (cm)	25
Vazão nominal da coluna de carvão ativado granular ( $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ )	0,4
Taxa de escoamento superficial ( $\text{mL min}^{-1}$ )	6,67
Altura máxima do leito (cm)	95
Granulometria (mesh)	8 × 30 (0,59 × 2,38 mm)



**Figura 2** - Esquema da instalação piloto.

Para detecção e quantificação dos herbicidas 2,4-D e 2,4-DCP, foi utilizado um sistema de cromatografia líquida (Shimadzu), modelo CBM-20A, equipado com módulo desgaseificador de solventes (DGU-20AS), bomba quaternária de gradiente (LC-20AT), injetor automático de amostras (SIL-20AHT), detector de arranjo de diodos (DAD) (SPD-M20A) e forno de coluna (CTO-20A). A coluna cromatográfica usada foi a coluna analítica XTerra MS C18 (150 × 4,6 mm, 3,5 μm).

A fase móvel foi composta de uma solução de acetonitrila (ACN) e formiato de amônio 10 mM acidificada com 0,10% de ácido fosfórico (ACN:NH<sub>4</sub>COOH 47:53 v/v), com eluição isocrática, no fluxo de 1,2 mL min<sup>-1</sup>. O volume de injeção de amostras para as análises foi de 50 μL, com temperatura de condicionamento da coluna de 30°C, e identificação e quantificação dos analitos em comprimentos de onda de 200 e 206 nm. O comprimento de onda de absorção máxima foi de 200 nm para o 2,4-D e para o 2,4-DCP. Para extração em fase sólida, empregou-se o cartucho C-18 empacotado de 500 mg e 6 mL da marca Agilent. Todas as soluções preparadas para compor as fases móveis foram previamente filtradas em membrana de politetrafluoretileno 0,45 μm (Millipore) e desgaseificadas em banho de ultrassom (Limpsonic), por 15 minutos, sob vácuo.

O carvão ativado de casca de coco, produzido por ativação física, foi cedido pela empresa Bahiacarbon Agroindustrial LTDA e caracterizado pelos parâmetros: número de iodo (ABNT, 1991b), área superficial específica e distribuição de porosidade (Brunauer, Emmett e Teller - N<sub>2</sub> a 77K -, utilizando o Autosorb-1 Quantachrome) e pH (ASTM, 1999).

Os parâmetros avaliados para a validação do método de extração em fase sólida (EFS) por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de fotodiodo (EFS-CLAE-DAD) foram: linearidade, limite de detecção e limite de quantificação. Recuperação e precisão foram determinadas de acordo com a Resolução nº 899/2003 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2003).

**Tabela 3 - Características do carvão ativado granular.**

Parâmetros	Valores
Número de iodo (mg g <sup>-1</sup> )	824
pH	9,24
Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	561
Volume total de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,3355
Volume de microporos primários (d < 8Å) (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,1936
Volume de microporos secundários (8 < d < 20Å) (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,0915
Volume de mesoporos (20 < d < 500Å) (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,0503

**Tabela 4 - Valores mínimos e máximos dos parâmetros da água bruta, da decantação, da filtração rápida e da cloração para as carreiras 1 e 2.**

	Unidades	Água bruta mín.-máx.	Decantação mín.-máx.	Filtração mín.-máx.	Cloração mín.-máx.
pH	adimensional	6,8-6,9	-	6,5-6,8	6,6-6,8
Turbidez	uT	7-11	3,8-5,2	0,1-0,5	0,2-0,4
Cor aparente	uH	51-69	26-41	nd-12	nd-5
Cor verdadeira	uH	5-8	nd-5	nd-1	nd-5
Absorvância UV-254	(cm <sup>-1</sup> )	0,046-0,056	0,017-0,024	0,018-0,022	0,016-0,022
Carbono orgânico total	mg L <sup>-1</sup>	1,454-8,024	1,677-1,887	1,068-1,506	1,567-4,295
2,4-D*	μg L <sup>-1</sup>	79-186	60-89	72-75	54-68
2,4-DCP	μg L <sup>-1</sup>	ALD	ALD	ALD	ALD

2,4-D: 2,4-diclorofenoxiacético; 2,4-DCP: 2,4-diclorofenol; nd: não detectado; ALD: abaixo do limite de detecção (363 para o 2,4-D e 360 para o 2,4-DCP); \*adicionado na água bruta.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização do adsorvente

De acordo com os resultados de caracterização do CAG (Tabela 3), o carvão pode ser classificado como predominantemente microporoso (< 20 Å) segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry. O 2,4-D com largura molecular de 2,074 Å apresenta a possibilidade de acomodação da molécula nos microporos.

Os resultados da caracterização do carvão foram comparados com os valores recomendados pela American Water Works Association (AWWA, 2005) para adsorção por CAG em sistemas de abastecimento de água. O valor do número de iodo ficou na faixa dos valores recomendados, entre 600 e 1.050 mg g<sup>-1</sup>. O valor da área superficial específica, de 561 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, foi inferior ao recomendado, de 650 a 1.000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. O pH encontrado, de 9,24, caracteriza um carvão com grupos superficiais básicos.

### Remoção do 2,4-D por coagulação-floculação-decantação e cloração

A metodologia de quantificação do 2,4-D apresentou limites de detecção de 3,63 μg L<sup>-1</sup> para o 2,4-D e de 3,60 μg L<sup>-1</sup> para o 2,4-DCP. O limite de quantificação do método foi de 20 μg L<sup>-1</sup> para os dois compostos, abaixo do valor estabelecido pela Portaria GM/MS nº 888/2021.

Para avaliação da remoção do 2,4-D por coagulação, foram realizadas duas carreiras. A C1 teve duração de 10 horas, com três coletas a cada duas horas, e a C2, de 30 horas, com quatro coletas (duas horas entre as três primeiras coletas e 22 horas entre a terceira e a última coleta). O tempo decorrido entre o início de cada ensaio e a primeira coleta foi definido em função da estabilização hidráulica da instalação piloto. Como não era permitido acesso à instalação piloto em período noturno, as coletas ficaram limitadas ao período diurno, limitando-se o intervalo entre coletas. Os ensaios eram encerrados quando o valor da turbidez no efluente do filtro atingia 0,5 uT.

A variação da concentração do 2,4-D adicionado na água bruta ocorreu por causa da baixa solubilidade do produto comercial em água e da limitação do tipo de agitação empregado e ficou conforme os limites referenciados na literatura. Por outro lado, essa condição permitiu avaliar a variabilidade da presença do herbicida na água bruta, o que é comum em condições reais. Os resultados da caracterização da água bruta e dos efluentes da decantação, filtração e cloração são apresentados, com valores mínimos e máximos, na Tabela 4.

A decantação desempenhou papel importante na remoção de cor verdadeira (valores superiores a 81%), de absorvância (valores entre 46 e 63%) e de 2,4-D (valores entre 30 e 52%). Na filtração a remoção de partículas, avaliada pela turbidez, ficou entre 91 e 95%, com valores nominais inferiores a 0,5 uT. A remoção de cor aparente foi superior a 86%, e para o carbono orgânico total a variação oscilou entre 10 e 35%. Após a cloração, a água apresentou qualidade que atendeu à Portaria MS nº 888/2021, à exceção do 2,4-D. Na filtração a remoção do 2,4-D variou de negativa a 19%, sendo os valores negativos interpretados como desorção do 2,4-D. A remoção total do 2,4-D variou de 35 a 59% após a cloração com valores nominais entre 54 e 68  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Nam *et al.* (2014) encontraram remoção do 2,4-D de 51% na decantação, 50% na filtração e nenhuma remoção na cloração, para concentração de 2,4-D no afluente igual a 33,6  $\text{ng L}^{-1}$ , em uma estação de tratamento de água em Seul, na Coreia. Os resultados da presente pesquisa diferem dos resultados apresentados pelos autores e podem ser explicados pelas diferentes características da água bruta, pelas diferentes condições operacionais e pela variação da concentração do 2,4-D no afluente. Essa constatação reforça a necessidade de ensaios em instalação piloto, pois a variedade nas condições físico-químicas da água impacta o processo de remoção.

A remoção de microcontaminantes por coagulação pode ocorrer pela combinação de adsorção em partículas orgânicas ou inorgânicas, por interações eletrostáticas entre contaminantes e espécies hidrolisadas do coagulante e pela fotodegradação (STACKELBERG *et al.*, 2007; JIN; PELDSUZ, 2012). O 2,4-D possui pKa igual a 2,87, o que pode justificar a remoção por interações eletrostáticas associadas aos produtos de hidrólise do coagulante (NAM *et al.*, 2014).

Apesar da remoção parcial significativa do 2,4-D após a cloração, o valor nominal encontrado foi superior ao estabelecido pela Portaria GM/MS nº 888/2021, de 30  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e a adsorção em coluna de CAG foi avaliada como tratamento complementar.

### Adsorção do 2,4-D em coluna de carvão ativado

Para avaliar a adsorção na remoção do 2,4-D, foram realizadas duas carreiras de filtração com a inclusão de uma coluna de CAG após a filtração seguida de cloração. Essas carreiras foram denominadas de C3 e C4. Os pontos de coleta na coluna de CAG foram a 5 cm da superfície (CAG<sub>5</sub>)

e no fim da coluna, a 95 cm da superfície (CAG<sub>95</sub>). O tempo de contato na coluna foi igual a 0,4, 1,1 e 7 minutos para os pontos CAG<sub>5</sub>, CAG<sub>15</sub> e CAG<sub>95</sub>, respectivamente.

A C3 teve duração de 48 horas, com cinco coletas (duas horas entre as três primeiras coletas, 22 horas entre a terceira e a quarta coleta e 18 horas entre a quarta e a quinta coleta). A remoção média do 2,4-D no CAG<sub>5</sub> foi de 20% para concentração afluente à coluna de  $68 \pm 5 \mu\text{g L}^{-1}$ , e no do ponto CAG<sub>95</sub> a remoção foi de 99% com valores nominais inferiores ao limite de detecção, de 3,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Entre as C3 e C4 foram realizadas duas carreiras com duração de 24 horas com uma coleta no fim de cada carreira nos pontos CAG<sub>5</sub> e CAG<sub>95</sub>, contabilizando tempo de operação de 96 horas. Os valores de 2,4-D no ponto CAG<sub>5</sub> foram superiores a 30  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e o ponto foi substituído pela coleta a 15 cm da superfície (CAG<sub>15</sub>), na C4, permanecendo inalterado o ponto de coleta no fim da coluna (CAG<sub>95</sub>).

A C4 teve duração de seis horas, com três coletas a cada duas horas, e foi encerrada por causa do aumento repentino na turbidez da água bruta, comprometendo a qualidade da água filtrada para adequação ao padrão de potabilidade. No ponto CAG<sub>15</sub> a remoção do 2,4-D foi de 50%, com valor afluente à coluna de  $60 \pm 9 \mu\text{g L}^{-1}$  e concentração no efluente de  $30 \pm 3 \mu\text{g L}^{-1}$  após 102 horas de operação. Os dados advindos dessa condição são promissores para o projeto de colunas de CAG em estação de tratamento de água. No ponto CAG<sub>95</sub> a remoção de 2,4-D foi de 97%, com concentração no efluente entre 2 e 4  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Não foi observada a presença do 2,4-DCP em todas as etapas do tratamento, sugerindo não haver contribuição de biodegradação nem de fotodegradação no decaimento do 2,4-D na coagulação e na adsorção.

Existem lacunas para a compreensão do processo de adsorção que envolve as características superficiais do carvão ativado, as características químicas do contaminante a ser removido, o pH, além das interações que podem ocorrer com a matéria orgânica e outros compostos presentes. O carvão utilizado nesta pesquisa apresentou pH superior ao pKa do 2,4-D, sugerindo que a remoção do 2,4-D envolveu outros fenômenos além do eletrostático. Barbosa *et al.* (2014) estudaram a adsorção de fenóis em carvão ativado e concluíram que a complexidade da adsorção de fenóis em meio básico é alta e existe grande dificuldade para identificação do fenômeno ocorrido. Os resultados de remoção do 2,4-D nas C3 e C4 na água bruta e em todas as etapas do tratamento estão na Figura 3.

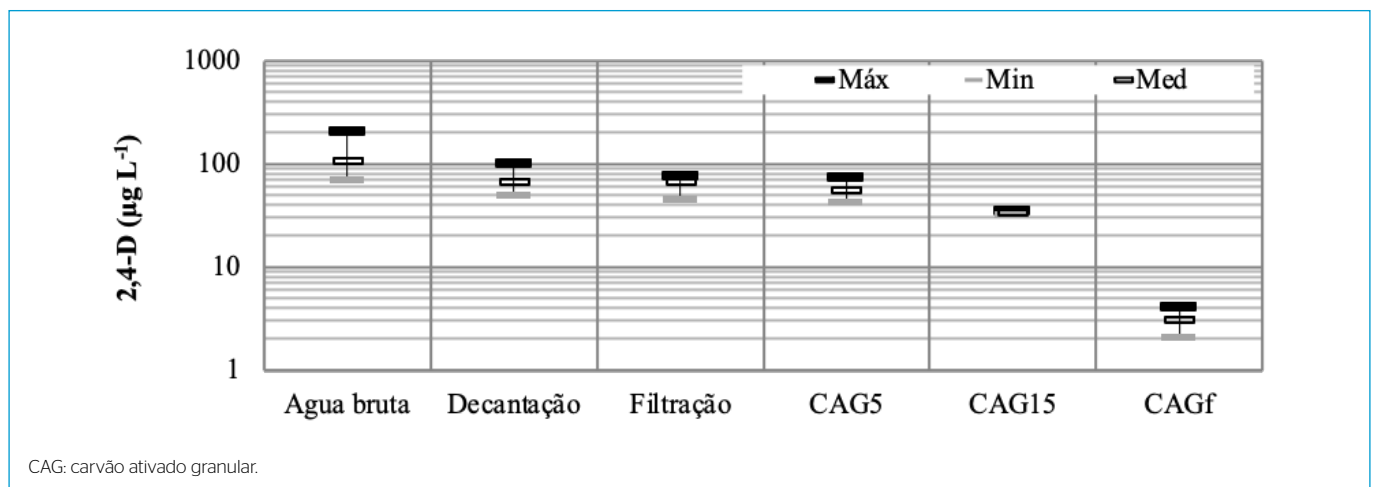


Figura 3 - Valores de concentração de 2,4-diclorofenoxiacético na água bruta e após as etapas de tratamento para as carreiras 3 e 4 (n = 13).

Para que fosse possível obter parâmetros para aplicação em sistemas de tratamento de água e também a possível relação entre absorvância e 2,4-D, foi traçada a curva de ruptura para o 2,4-D e para concentração normalizada, definida como a relação entre a concentração no afluente ( $C_0$ ) e no efluente ( $C$ ) em função do tempo (Figura 4). O ponto de ruptura foi definido para a concentração efluente igual a  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ , valor máximo permitido no padrão de potabilidade brasileiro, o que correspondeu a  $C/C_0$  entre 0,41 e 0,68. Essa condição ocorreu no ponto  $\text{CAG}_{15}$  após 96 horas de operação.

A quantidade de 2,4-D adsorvida no ponto  $\text{CAG}_5$  foi de 0,20 mg de 2,4-D/g de CAG para relação de  $C/C_0$  igual a 0,9 e relação volume de água tratada por volume de leito de CAG ( $V_{AT}/V_{CAG}$ ) igual a 15.673 para 96 horas de operação. Para o ponto  $\text{CAG}_{15}$ , a quantidade de 2,4-D adsorvida foi de 0,70 mg de 2,4-D/g de CAG para  $C/C_0$  igual a 0,5, com  $V_{AT}/V_{CAG}$  igual a 5.551 para 102 horas de operação. Essa condição permitiu produzir efluente com concentração de 2,4-D de  $30 \pm 3 \mu\text{g L}^{-1}$  e pode servir como referência para projeto de coluna de CAG para águas que apresentem características similares às da água do presente trabalho. Com 102 horas de uso, no ponto  $\text{CAG}_{95}$ , o efluente exibiu concentração final entre 2 e  $4 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $C/C_0$  inferior a 0,05, indicando que a coluna poderia ser utilizada por um tempo maior, aproveitando-se toda a sua extensão (95 cm). A quantidade de 2,4-D adsorvida foi de 0,96 mg de 2,4-D/g de CAG para  $C/C_0$  igual a 0,05 e  $V_{AT}/V_{CAG}$  igual a 876.

Na Figura 4 é possível observar que ao longo do tempo houve aproximação entre as curvas da absorvância e do 2,4-D e que eles competem por sítios ativos diferentes. Não foi observada a dessorção da matéria orgânica, havendo ainda equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente. O desenvolvimento da adsorção no carvão ativado para compostos orgânicos, avaliado como absorvância, foi anterior ao desenvolvimento da adsorção para o 2,4-D.

Após 10 horas de operação ocorreu a saturação do CAG para a absorvância, e a saturação do CAG para remoção do 2,4-D não foi atingida, com  $C/C_0$  igual a 0,77, ou seja, existiam sítios ativos disponíveis para adsorção do 2,4-D. O mesmo comportamento foi observado até o fim do experimento, nos pontos

$\text{CAG}_5$  e  $\text{CAG}_{95}$ , evidenciando a possibilidade de utilização da absorvância como medida de previsão da ocorrência da ruptura do 2,4-D. Quando da ruptura do 2,4-D, que ocorreu para  $C/C_0$  entre 0,41 e 0,68, no  $\text{CAG}_{15}$ , a relação  $C/C_0$  para a absorvância foi igual a 0,9 após tempo de funcionamento superior a 98 horas.

Resultados semelhantes foram encontrados por Altmann *et al.* (2016) em efluente de esgoto secundário tratado com carvão ativado em pó e por Anumol *et al.* (2015) em CAG, em ensaios de laboratório, com o objetivo de produzir água de reúso. Sendo assim, procurou-se, na presente pesquisa, buscar correlações entre os parâmetros 2,4-D e absorvância. Na decantação, etapa em que ocorreu a maior remoção do 2,4-D no tratamento convencional, a correlação linear entre os dois parâmetros, para todos os ensaios ( $n = 12$ ), foi de 0,73. Na Figura 5, pode-se observar a correlação linear positiva entre absorvância e 2,4-D no efluente da coluna de carvão ativado ( $R^2 = 0,78$ ), evidenciando a possibilidade do monitoramento da absorvância para previsão de ruptura do 2,4-D.

Os autores da presente investigação pontuam a grande lacuna que existe para a compreensão da remoção de microcontaminantes em sistemas de tratamento de água e reforçam a necessidade de pesquisas que avaliem

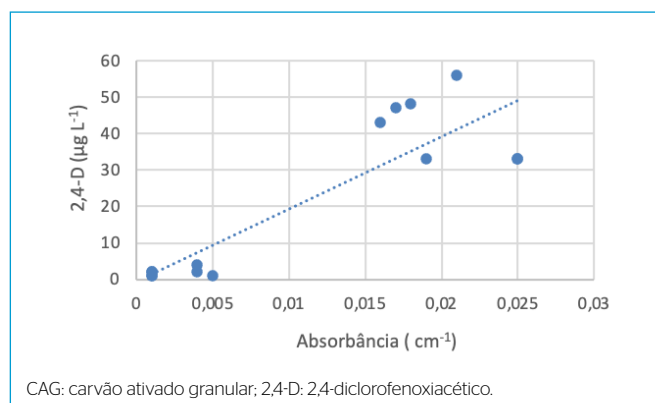


Figura 5 - Correlação entre absorvância e 2,4-D no efluente da coluna de CAG nos pontos  $\text{CAG}_5$  ( $n = 4$ ),  $\text{CAG}_{15}$  ( $n = 3$ ) e  $\text{CAG}_{95}$  ( $n = 7$ ).

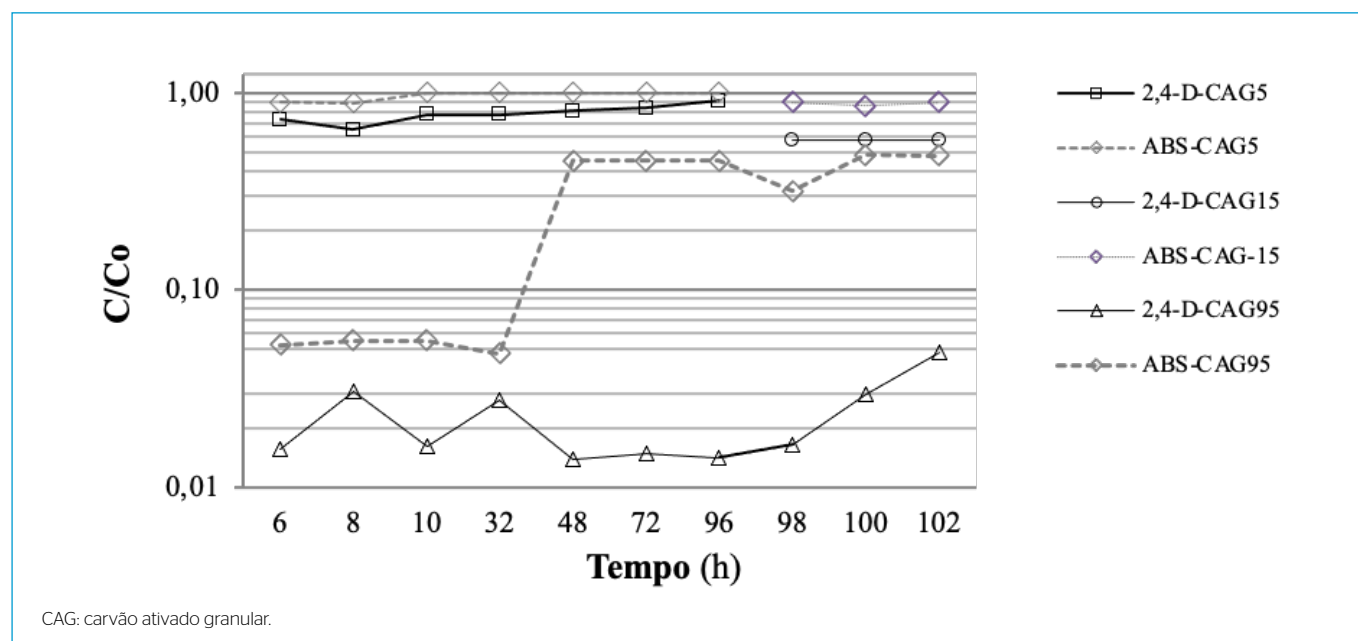


Figura 4 - Curva de ruptura para o 2,4-diclorofenoxiacético ( $C_0 = 44-74 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e absorvância ( $C_0 = 0,019-0,023 \text{ cm}^{-1}$ ) nos pontos  $\text{CAG}_5$ ,  $\text{CAG}_{15}$  e  $\text{CAG}_{95}$  em função do tempo (horas). As linhas são facilitadoras visuais.



a interferência de diferentes águas na remoção de microcontaminantes e a possibilidade de parâmetros indicadores para predição de ruptura em colunas de CAG.

A adsorção em coluna de CAG apresentou-se como alternativa para remoção do 2,4-D conforme os limites que atendam à Portaria GM/MS nº 888/2021, e a absorvância pode ser indicada como parâmetro indireto para prever antecipadamente a ruptura do 2,4-D.

## CONCLUSÕES

O estudo em instalação piloto mostrou a limitação do tratamento da coagulação-sedimentação-filtração-cloração na remoção do 2,4-D e a significativa eficiência do carvão ativado na remoção do 2,4-D. Nas condições do estudo, é possível concluir:

- O tratamento convencional apresentou taxa de remoção de 2,4-D entre 35 e 59% em função da concentração afluente;
- A remoção do 2,4-D foi atribuída à adsorção, uma vez que o 2,4-DCP, subproduto do 2,4-D, não foi detectado nas etapas do tratamento;

- O CAG fabricado da casca de coco foi caracterizado como predominantemente microporoso e de características básicas e foi capaz de produzir efluente que atendeu à Portaria GM/MS nº 888/2021 para o 2,4-D com concentração inferior a  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ ;
- A capacidade de adsorção do 2,4-D em água natural foi de 0,70 mg de 2,4-D/g de CAG para  $C/C_0$  igual a 0,50 e  $V_A/V_{CAG}$  de 5,555, podendo esses dados serem utilizados como referência para projeto de coluna de CAG em sistemas de tratamento de água;
- A saturação do carvão para compostos orgânicos, avaliada como absorvância, foi anterior ( $C/C_0 = 0,9$ ) à ruptura do 2,4-D ( $C/C_0 = 0,5$ ), e foi observada relação positiva entre absorvância e 2,4-D ( $R^2 = 0,78$ ), indicando que a absorvância pode ser utilizada como medida indireta para previsão antecipada da ruptura do 2,4-D.

## CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Coelho, E.R.C.: Supervisão, Validação, Obtenção de Financiamento, Escrita — Revisão e Edição. Brega, S.B.: Investigação, Metodologia.

## REFERÊNCIAS

- ALTMANN, J.; MASSA, L.; SPERLICH, A.; GNIRSS, R.; JEKEL, M. 254 absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon. *Water Research*, v. 94, p. 240-245, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.001>
- AMARANTE JÚNIOR, O.P.; SANTOS, T.C.R.; NUNES, G.S.; RIBEIRO, M.R. Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). *Química Nova*, v. 26, n. 2, p. 223-229, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000200015>
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20ª ed. Washington, DC.: APHA, 2000.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (ASTM). *D 3838-1980*: Standard Test Method for pH of Activated Carbon. Estados Unidos: ASTM, 1999.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). *Water treatment plant design*. 4ª ed. Estados Unidos: McGraw-Hill, 2005. 972 p.
- ANUMOL, T.; SGROI, M.; PARK, M.; ROCCARO, P.; SNYDER, S.A. Predicting trace organic compound breakthrough in granular activated carbon using fluorescence and UV absorbance as surrogates. *Water Research*, v. 76, p. 76-87, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.019>
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 12073*: Carvão ativado pulverizado – Determinação do número de iodo – MB 3410. Rio de Janeiro: ABNT, 1991b.
- BARBOSA, C.S.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova*, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140066>
- BENSTOEM, F.; NAHRSTEDT, A.; BOEHLER, M.; KNOPP, F.; MONTAG, D.; SIEGRIST, H.; PINNEKAMP, J. Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater-A meta-analysis of pilot- and large-scale studies. *Chemosphere*, v. 185, p. 105-118, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.118>
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução Específica (RE) nº 899, de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do “Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos”. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, 2003.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Portaria n. 888. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Seção 1, n. 239, p. 127, 2021.
- BROVINI, E.M.; DEUS, B.C.T.; VILAS-BOAS, J.A.; QUADRA, G.R.; CARVALHO, L.; MENDONÇA, R.F.; PEREIRA, R.O.; CARDOSO, S.J. Three-best-seller pesticides in Brazil: Freshwater concentrations and potential environmental risks. *Science of the Total Environment*, v. 771, 144754, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144754>
- CORWIN, C.J.; SUMMERS, R.S. Controlling trace organic contaminants with GAC adsorption. *Journal American Water Works Association*, v. 104, n. 1, p. E36-E47, 2012. <https://doi.org/10.5942/jawwa.2012.104.0004>

ERSAN, G.; KAYA, Y.; APUL, O.G.; KARANFIL, T. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets, carbon nanotubes and granular activated carbons under natural organic matter preloading conditions. *Science of the Total Environment*, v. 565, p. 811-817, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.224>

EUROPEAN UNION. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1988 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Union*, L 330, p. 32-54, 1998.

GALVAN, K.A.; MEDEIROS, R.C.; MARTINS NETO, R.P.; LIBERALESSO, T.; GOLOMBIESKI, J.I.; ZANELLA, R. Análise ambiental macroscópica e a qualidade da água de nascentes na bacia do Rio São Domingos/SC, Brasil. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v. 11, n. 1, p. 165-176, 2020. <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2020.001.0016>

HUMBERT, H.; GALLARD, H.; SUTY, H.; CROUÉ, J. Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activate carbon (PAC). *Water Research*, v. 42, n. 6-7, p. 1635-1643, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.012>

ISLAM, F.; WANGA, J.; FAROOQ, M.A.; MUHAMMAD, S.S.K.; XUC, L.; ZHUA, J.; ZHAOD, M.; MUÑOSE, S.; LIF, Q.; ZHOU, W. Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environment International*, v. 111, p. 332-351, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.020>

JARVIE, M.E.; HAND, D.W.; BHUVENDRALINGAM, S.; CRITTENDEN, J.C.; HOKASON, D.R. Simulating the performance of fixedbed granular activated carbon adsorbers: removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter. *Water Research*, v. 39, n. 11, p. 2407-2421, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.023>

JIN, X.; PELDSZUZ, S. Selection of representative emerging micropollutants for drinking water treatment studies: a systematic approach. *Science of the Total Environment*, v. 414, n. 1, p. 653-663, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.035>

KENNEDY, A.M.; REINERT, A.M.; KNAPPE, D.R.U.; FERRER, I.; SUMMERS, R.S. Full- and pilot-scale GAC adsorption of organic micropollutants. *Water Research*, v. 68, p. 238-248, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.010>

MOJIRI, A.; ZHOU, J.; ROBINSON, B.; OHASHI, A.; OZAKI, N.; KINDAICHI, T.; FERRAJI, H.; VAKILI, M. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. *Chemosphere*, v. 253, 126646, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126646>

NAM, S.-W.; JO, B.-I.; YOON, Y.; ZOH, S.-S. Occurrence and removal of selected micropollutants in a water treatment plant. *Chemosphere*, v. 95, p. 156-165, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.055>

STACKELBERG, P.E.; GIBS, J.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; ZAUGG, S.D.; LIPPINCOTT, R.L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, v. 377, n. 2-3, p. 255-272, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.095>

