

<https://eventos.utfpr.edu.br//sicite/sicite2019>

## Remoção de agrotóxicos de água subterrânea utilizando carvão ativado em pó

## Groundwater pesticide removal using powdered activated carbon

### RESUMO

**Thaineh Emily Alves de Souza**  
[thaineh@alunos.utfpr.edu.br](mailto:thaineh@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

**Lucila Adriani Coral**  
[lucila.coral@gmail.com](mailto:lucila.coral@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

O uso excessivo de pesticidas no Brasil eleva a necessidade de se desenvolverem tratamentos adequados para os resíduos gerados e, por esse motivo, o estudo da adsorção desses contaminantes se mostra interessante no contexto atual. A adsorção em carvão ativado é largamente utilizada para tratamento de água, por ser um método eficiente e de relativo baixo custo. Este trabalho teve como objetivo avaliar o processo de adsorção utilizando Carvão Ativado em pó comercial para a remoção dos pesticidas Alaclor, Diazinon e Tebuconazol em meio aquoso. Foi utilizada extração em fase sólida (SPE) para o preparo da amostra. O tempo de contato foi de 60 minutos com concentração inicial de 0,1 mg/L de cada um dos pesticidas e a dose de adsorvente 0,3 g/L. Para a quantificação foi utilizado um GC-MS/MS. O método cromatográfico utilizado não conseguiu quantificar os pesticidas alaclor e diazinon. Contudo, a adsorção do tebuconazol se mostrou muito eficiente, uma vez que no estudo cinético verificou-se que, em 5 minutos de tempo de contato com o adsorvente a remoção do pesticida chegou a 99,7%.

**PALAVRAS-CHAVE:** Pesticidas. Tratamento de água. Adsorção.

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



### ABSTRACT

The excessive use of pesticides in Brazil raises the need to develop appropriate treatments for the generated residues and, for this reason, the study of the adsorption of these contaminants is interesting in the current context. Activated carbon adsorption is widely used for water treatment as it is an efficient and relatively low cost method. The objective of this work was to evaluate the adsorption process using commercial activated powder for the removal of pesticides Alaclor, Diazinon and Tebuconazole in aqueous medium. Solid phase extraction (SPE) was used for sample preparation, contact time was 60 minutes with initial concentration of 0.1 mg / L of each pesticide and adsorbent dose 0.3 g / L, and for quantification a GC-MS / MS was used. The chromatographic method used was not able to quantify alaclor and diazinon pesticides, however, the adsorption of tebuconazole was very efficient, since in the kinetic study it was found that in 5 minutes of contact with the adsorbent the removal of pesticide reached 99.7%.

**KEYWORDS:** Pesticides. Water treatment. Adsorption.

## INTRODUÇÃO

A circulação dos recursos hídricos os tornam suscetíveis às contaminações em todas as matrizes naturais. Desta forma, a contaminação do solo e do ar os atingem diretamente. Por esse motivo, a portaria de consolidação 05 de 2017 que define a legislação brasileira de potabilidade de água, cita 64 substâncias químicas nocivas à saúde, sendo que destas, 27 são agrotóxicos. Sendo assim, é necessário o desenvolvimento de métodos que recuperam águas contaminadas, removendo pesticidas e dando o devido destino a eles. A adsorção em carvão ativado é largamente utilizada para tratamento de água. O carvão ativado é um adsorvente microporoso que pode ser obtido a partir de materiais carbonáceos, e seu poder adsorvente é explicado por sua elevada área superficial e pela presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície.

Três dos pesticidas mais utilizados no Brasil são o alaclor, o diazinon e o tebuconazol sendo eles essenciais para a produção agrícola brasileira. O alaclor é um herbicida seletivo, de ação não sistêmica e pré-emergente da família das acetanilidas. O tebuconazol, é um fungicida sistêmico do grupo dos triazóis (ADAPAR, 2019). E o diazinon é o nome comum de um pesticida organofosforado utilizado para controlar insetos de pragas no solo, em plantas ornamentais e em plantações de frutas e hortaliças (CDC-ATSDR, 2019).

Este trabalho teve como objetivo avaliar o processo de adsorção utilizando Carvão Ativado em pó comercial para a remoção dos pesticidas Alaclor, Diazinon e Tebuconazol em meio aquoso.

## MATERIAL E MÉTODOS

O carvão ativado pulverizado (Norit SA SUPER 8038-5) não foi submetido a qualquer processo de purificação ou ativação. Foram utilizados soluções padrões dos pesticidas alaclor, tebuconazol e diazinon, todos da marca Sigma-Aldrich®. Os principais equipamentos e acessórios utilizados neste estudo incluíram: incubadora com agitação orbital temporizada Tecnal® modelo TE-4200, pHmetro MS (Tecnopon® - mPA210), cromatógrafo a gás acoplado à espectrômetro de massa (CG-ES) Agilent®, IR-ATR da marca Thermo®, equipamento manifold Agilent®, bomba à vácuo Biomec®, cartuchos C18 Agilent®, e filtros de seringa de membrana hidrofílica de PVDF 0,22 µm da marca Analítica®.

Para o estudo cinético, as soluções aquosas foram preparadas a partir de uma solução estoque de cada um dos pesticidas (tebuconazol, alaclor e diazinon). O ensaio foi realizado em pH neutro (6,97) utilizando-se uma solução a qual continha 0,1 mg/L (100 ppb) de cada um dos contaminantes, tendo-se preparado uma solução mista. O carvão ativado em pó foi utilizado na dose de 0,3 g/L. Por ser um carvão pulverizado, antes da extração em fase sólida foi necessário o uso de um filtro de seringa para filtração das amostras antes da extração em fase sólida.

Para a extração dos analitos da adsorção, utilizou-se os seguintes passos:  
**Condicionamento:** 10 mL de água ultrapura + 10 mL de acetato de etila;  
**Passagem da amostra:** Diluição da amostra em 250 mL de água ultrapura;

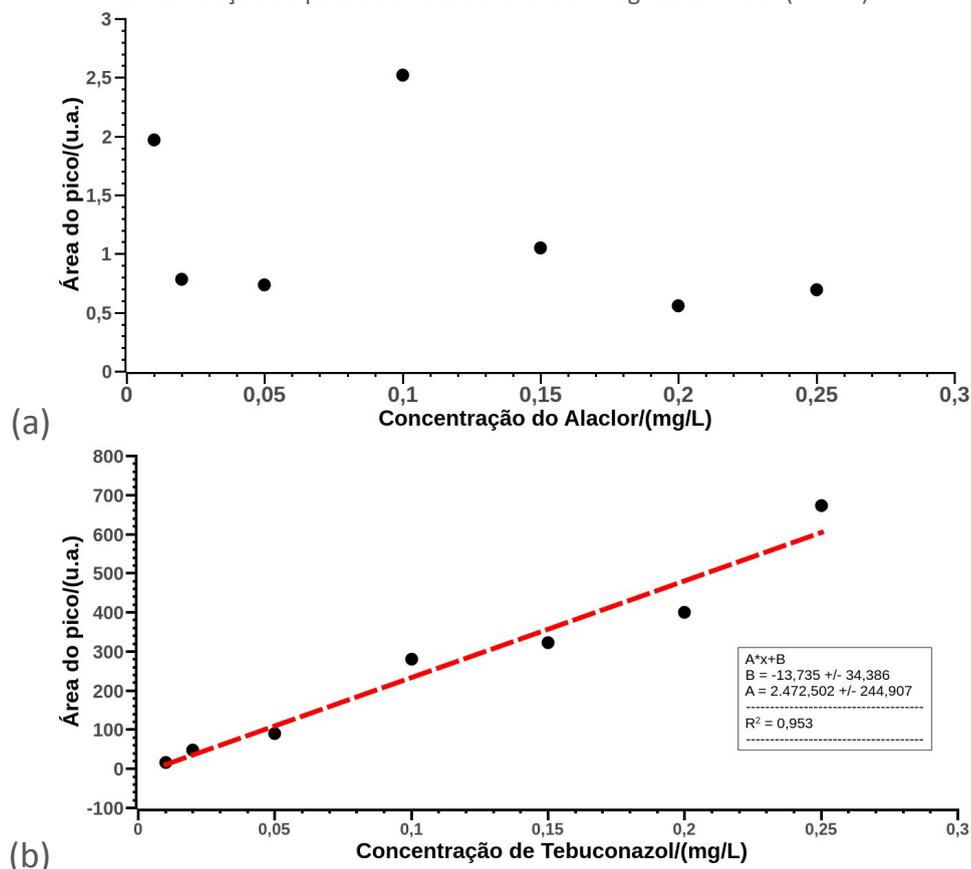
**Limpeza do cartucho:** 5 mL de água ultrapura; **Secagem:** Passagem de ar pelo cartucho, durante 30 minutos sob vácuo; e **Eluição:** 10 mL de acetato de etila.

O método cromatográfico foi estabelecido com injeção em  $1,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , volume de amostra de  $2 \mu\text{L}$  e o solvente sendo o acetato de etila. O cromatógrafo utilizado foi um GC-MS/MS (cromatógrafo gasoso acoplado à espectrometria de massas do tipo triplo quadrupolo), modelo Agilent 7890A – número de série CN13061078, com uma coluna SLB-5MS ( $30 \text{ mm} \times 0,2 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$ ), localizado no Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (NIPTA), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir dos resultados obtidos com a preparação das curvas de calibração, foi possível avaliar a viabilidade do método cromatográfico. Para os pesticidas diazinon e alaclor, pôde-se concluir que o método estava desatualizado. Muito provavelmente, pelas inúmeras manutenções que o equipamento passou em um curto período de tempo (Figura 1a).

Figura 1 - (a) Área do pico vs concentração do pesticida Alaclor. (b) Área do pico vs concentração do pesticida Tebuconazol com regressão linear ( $A \cdot x + B$ )



Fonte: Autoria Própria (2019).

Para o pesticida tebuconazol, o método cromatográfico tornou possível quantificar a concentração do pesticida com uma boa aproximação, com isso foi

obtido um panorama melhor da quantificação e a compreensão do processo de adsorção foi iniciada. Na Figura 1b, observa-se que a curva de calibração do tebuconazol pôde ser tratada sob uma regressão linear a qual pôde ser utilizada na quantificação do restante dos experimentos. Obteve-se um  $R^2$  de 0,95 que, ao ser comparado com os resultados obtidos para os outros pesticidas, foi satisfatório.

Os resultados obtidos no teste de adsorção podem ser observados na Tabela 1. Em cada um dos tempos, foi feita uma duplicada real (na tabela descritas como (a) e (b) ). A amostra denominada “Branco” foi uma amostra controle - um teste do processo todo para observar as perdas e contaminações que poderiam ocorrer.

A amostra “10 minutos tebuconazol” foi um teste para observar se haveria competição entre os três pesticidas ao serem adsorvidos pelo carvão, ou seja, o objetivo foi comparar as duas amostras que foram retiradas no tempo de 10 minutos (a contendo o mix de pesticidas e aquela contendo apenas tebuconazol) e observar se haveria diferença na adsorção. Por sua vez, a amostra “10 minutos diazinon” também só continha um dos pesticidas - o diazinon.

Tabela 1 - Resultados do estudo cinético para o pesticida Tebuconazol (concentração: 0,1 mg/L; dose de adsorvente: 0,3 g/L; tempo de contato: 60 min)

Amostra	Tempo/min	Concentração calculada/(mg/L)
Branco	60	0,455
2 minutos	2	0,00723
5 minutos (a)	5	0,00612
5 minutos (b)	5	0,00575
10 minutos (a)	10	0,00641
10 minutos (b)	10	0,0071
10 minutos diazinon	10	0,00577
10 minutos tebuconazol	10	0,00577
40 minutos (a)	40	0,00616
40 minutos (b)	40	0,00569
60 minutos (a)	60	0,00585
60 minutos (b)	60	0,00567

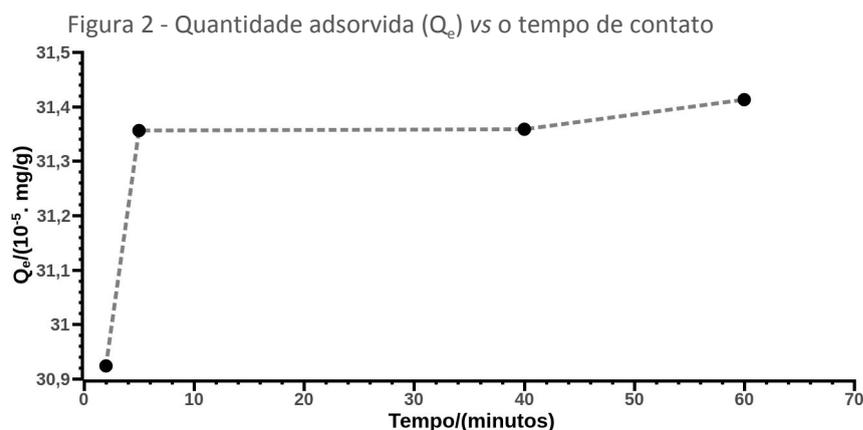
Fonte: Autoria Própria (2019).

O resultado da concentração do “Branco” é a indicação de que existe um equívoco no procedimento experimental ou no equipamento, pois a concentração inicial de tebuconazol era 0,1 mg/L, e o resultado aponta que a concentração final seria 0,45 mg/L. Parte desse erro, pode ser associado ao método cromatográfico, pois este pode não ser capaz de realizar uma boa

separação dos analitos, fazendo-os coeluir no mesmo tempo de retenção. Esse erro pode ser evidenciado também se for observada a amostra denominada “10 minutos diazinon”, que tratava-se de uma solução contendo apenas diazinon; contudo, ainda assim, obteve-se resposta no pico do sinal determinado para o tebuconazol. A contaminação entre as amostras não foi descartada, mas é uma possibilidade baixa posto que, todos os cuidados para evitar contaminação cruzada foram tomados - vidrarias, pipetas, mangueiras, cartuchos, tubos, etc., todos foram separados para cada uma das amostras.

Já a comparação entre as amostras “10 minutos” e “10 minutos tebuconazol” demonstra que pode ser que haja uma competição entre os adsorbatos pois, no mesmo tempo de contato, a solução que tinha apenas tebuconazol se encontrava em uma concentração menor do que a solução contendo o mix de pesticidas, ou seja, a remoção foi maior quando o analito estava puro foi maior.

É possível observar certa tendência na adsorção do tebuconazol, como ilustrado na Figura 2, que apresenta a quantidade adsorvida ( $Q_e$ ) em função do tempo de contato com o adsorvente. Contudo, as concentrações finais indicam que a concentração inicial escolhida foi baixa ou a dose de adsorvente foi muito elevada, fazendo com que aos cinco minutos, a remoção já tivesse alcançado 99,7%. Isto é um resultado positivo, pois demonstra a eficiência de remoção deste contaminante, utilizando apenas carvão ativado em um pH neutro. Contudo, seria necessário melhorar as condições do experimento para que o processo de adsorção em questão fosse melhor estudado e compreendido.



Fonte: Autoria Própria (2019).

## CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos foi possível notar a necessidade de melhorar o método de quantificação utilizado, principalmente no que diz respeito aos tempos de retenção de cada um dos analitos a serem estudados, e a possibilidade de coeluição dos pesticidas. A metodologia de extração em fase sólida mostrou-se adequada, visto que, foi obtida boa recuperação na amostra que não foi submetida à adsorção, embora não tenha sido possível constatar a

porcentagem de recuperação do processo SPE pois aparentemente os pesticidas estão coeluidando na coluna, visto que a concentração final obtida foi maior do que a inicial. A adsorção do tebuconazol foi muito eficiente, e esse é um ótimo resultado pois demonstra o potencial do tratamento proposto, visto que em apenas 5 minutos de contato, a remoção chegou a 99,7%. Contudo, para um estudo mais detalhado do processo de adsorção, sugere-se que sejam realizados ensaios com uma dose de adsorvente menor, ou uma concentração de pesticidas maior.

### AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer a **UTFPR** pelo financiamento e apoio à esta pesquisa.

### REFERÊNCIAS

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELI, P. B., GORGULHO, H. F.; Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Quim. Nova*, v. 29, n. 6, p. 1226-1232. 2006.

LIMA, A. J. B.; CARDOSO, M. G.; GUERREIRO, M. C.; PIMENTEL, F. A. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça. *Quim. Nova*, v. 29, p. 247-250, 2006.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Quim. Nova*, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

AGÊNCIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO PARANÁ. Folicur 200 ec - Ficha Técnica. ADAPAR. Disponível em: <<http://www.adapar.pr.gov.br>> Acesso em 19 de agosto.

CDC-ATSDR Toxic Substances Portal. Disponível em <<https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=90>>

DORES, E. F. G. C. et al. Multiresidue determination of herbicides in environmental waters from Primavera do Leste Region (Middle West of Brazil) by SPE-GC-NPD. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 17, n. 5, p.866-873,2006

LOPES, M. N. T. et al. Validação e aplicação de método para análise de pesticidas em água para consumo humano de Dourados (MS) por CLAE/UV e CG/TDE. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 21, p.103-116, 2011.

RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e o meio ambiente. *Revista Liberato, Novo Hamburgo*, v. 10, n. 14, p. 149-158, 2009.