



## Adsorção de 2,4 D a partir de soluções aquosas em carvão ativado comercial e zeólita natural funcionalizados com surfactantes

### *Adsorption of 2,4 D from aqueous solutions on commercial activated carbon and natural zeolite functionalized with surfactants*

Jéssica Piovesan Bertolo<sup>1</sup>, Eduardo Dias Fenner<sup>1</sup>, Jaqueline Steffler Leobett<sup>1</sup>, Jonas Simon Dugatto<sup>1</sup>, Liziara da Costa Cabrera<sup>1</sup>, Manuela Gomes Cardoso<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, Rio Grande do Sul, Brasil

Contato: [jsscbertolo@gmail.com](mailto:jsscbertolo@gmail.com)

#### Palavras-Chave

agrotóxicos  
2,4 D  
tratamento de água  
CLAE-UV  
surfactantes

#### RESUMO

A presença de agrotóxicos no meio ambiente pode causar contaminação em diversos ecossistemas, principalmente solos e corpos hídricos, contribuindo para o desequilíbrio ambiental. O herbicida 2,4 D é o 2º agrotóxico mais vendido no mundo, utilizado no controle do crescimento de ervas daninhas. Tendo em vista a capacidade nociva deste composto quando em meio aquoso, busca-se tecnologias para sua remoção, e dentre as possibilidades, destaca-se a adsorção. Como objetivo, o presente estudo buscou investigar a aplicação de carvão ativado e zeólita, bem como a sua funcionalização com surfactantes, para o tratamento do 2,4 D em águas, por meio da determinação das isotermas de adsorção para baixas concentrações. Após a adsorção, o 2,4 D residual em solução foi detectado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplado ao detector Ultravioleta (CLAE-UV). Utilizando a dosagem de 1,25 gads.L<sup>-1</sup> e partindo da concentração inicial de 20 mg.L<sup>-1</sup> o carvão ativado comercial foi capaz de adsorver o 2,4 D resultando em valores inferiores aos Valores Máximos Permitidos estipulados em legislação para a potabilidade da água. Quanto à capacidade máxima de adsorção no equilíbrio, foram obtidos os valores experimentais de 1,08 mg.g<sup>-1</sup> para a zeólita natural clinoptilolita, 0,77 mg.g<sup>-1</sup> para a zeólita funcionalizada com Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), 1,30 mg.g<sup>-1</sup> para a zeólita com Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB), 11,4 mg.g<sup>-1</sup> para o carvão ativado comercial, 3,54 mg.g<sup>-1</sup> para carvão funcionalizado com SDS e 3,02 mg.g<sup>-1</sup> para carvão funcionalizado com CTAB. Quanto aos ajustes dos dados experimentais, os modelos BET e Langmuir apresentaram os melhores ajustes. Dentre os materiais adsorventes estudados com e sem a funcionalização, a adsorção com carvão ativado sem funcionalização demonstrou ser a melhor alternativa de remoção deste poluente da água.

#### Keyword

pesticidas  
2,4D  
water treatment  
HPLC-UV  
surfactants

#### ABSTRACT

*The presence of pesticides in the environment can cause contamination in various ecosystems, mainly soils and water bodies, contributing to environmental imbalance. The 2,4 D herbicide is the 2nd best-selling pesticide in world, used to control the growth of weeds. Considering the harmful capacity of this compound when in an aqueous environment, technologies are being sought for its removal, and among the possibilities, adsorption stands out. As an objective, the present study sought to investigate the application of activated carbon and zeolite, as well as its functionalization with surfactants, for the treatment of 2,4 D in water, through the determination of adsorption isotherms for low concentrations. After adsorption, the residual 2,4 D in solution was detected by High Performance Liquid Chromatography coupled to the Ultraviolet detector (HPLC-UV). Using a dosage of 1,25 gads.L<sup>-1</sup> and starting from an initial concentration of 20 mg.L<sup>-1</sup>, commercial activated carbon was able to adsorb 2,4 D, resulting in values lower than the Maximum Allowed Values stipulated in legislation for water potability. Regarding the maximum adsorption capacity at equilibrium, experimental values were obtained of 1.08 mg.g<sup>-1</sup> for the natural zeolite clinoptilolite, 0.77 mg.g<sup>-1</sup> for the zeolite functionalized with Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), 1,30 mg.g<sup>-1</sup> for zeolite with Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB), 11.4 mg.g<sup>-1</sup> for commercial activated carbon, 3.54 mg.g<sup>-1</sup> for carbon functionalized with SDS and 3.02 mg.g<sup>-1</sup> for carbon functionalized with CTAB. Regarding the adjustments to the experimental data, the BET and Langmuir models presented the best adjustments. Among the adsorbent materials studied with and without functionalization, adsorption with activated carbon without functionalization proved to be the best alternative for removing this pollutant from water.*

#### Informações do artigo

Recebido: 04 de outubro, 2023

Aceito: 16 de abril, 2024

Publicado: 30 de abril, 2024

## Introdução

Os agrotóxicos são comumente utilizados para controle de pragas e aumento na produtividade das culturas. O 2,4 D (ácido diclorofenoxiacético), classificado como Produto perigoso ao Meio Ambiente (BRASIL, 2019), é um herbicida muito utilizado como regulador de crescimento de ervas daninhas de folhas largas (BERNARDI, 2022; IUPAC 2022).

Na agricultura o referido herbicida é empregado nas culturas de arroz, trigo, milho, soja, cana de açúcar, pastagens, aveia, café e cevada. No Brasil, a soja domina a agricultura, possuindo a maior demanda de aplicação de defensivos (CETESB, 2022; BROVINI et al., 2023).

Segundo o Relatório de Comercialização de Agrotóxicos, dentre os ingredientes ativos mais vendidos no mundo, o 2,4 D está em 2º lugar no ranking, com um consumo superior a 57 mil toneladas ao ano (IBAMA, 2022).

No meio ambiente, o 2,4 D pode acumular em partes de ecossistemas, causando a poluição do solo e dos corpos hídricos, persistência nas cadeias tróficas, contribuindo para o desequilíbrio ambiental e a degradação da biosfera. (SHARMA et al., 2019; BASSO et al., 2021). A exposição a herbicidas como o 2,4 D afeta o corpo humano de diferentes maneiras, dependendo da dose, frequência e duração da exposição. A principal forma de exposição é através da ingestão de alimentos e água contaminados por agrotóxicos. Essas substâncias têm impacto no sistema neurológico e reprodutivo dos seres humanos (MU et al., 2022; NECHALIOTI et al., 2023).

Quanto aos padrões de classificação dos corpos de água para o 2,4 D, a Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece para a água doce Classes 1 e 2 o Valor Máximo Permitido (VMP) de  $4 \mu\text{g L}^{-1}$  enquanto que para Classe 3, o valor é de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ , não sendo estipulados valores para a Classe 4 e Classe Especial (CONAMA, 2005). Ainda, destaca-se a Resolução nº 396/2008 (CONAMA, 2008) que aborda as águas subterrâneas e a Portaria nº 888/2021 (BRASIL, 2021) que trata do controle da qualidade da água para consumo humano. Ambas legislações determinam o VMP de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  para o 2,4 D.

Em virtude de sua massiva aplicação e dos perigos para a saúde humana e meio ambiente, desenvolvem-se diversas alternativas para o tratamento e remoção dos agrotóxicos de águas, como os processos oxidativos avançados, desinfecção, separação por membranas e adsorção (RASZL, 2021).

Dentre os métodos citados, a técnica da adsorção apresenta-se como uma alternativa viável para a remoção de 2,4 D, uma vez que este composto pode apresentar afinidade com determinados materiais adsorventes. O método consiste em uma operação de transferência de massa, no qual substâncias presentes em fluidos aderem à superfície de um sólido (adsorvente), fazendo com que ocorra a remoção dos componentes do meio fluido (ALENCAR e ARAÚJO, 2020; NASCIMENTO et al., 2020). Yazid et al. (2024) investigaram a eficácia do carvão ativado produzido a partir de cascas de nozes (AC-Ws) na remoção de 2,4 D em água, utilizando uma concentração inicial de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , obtiveram capacidade

máxima de adsorção de  $224,6 \text{ mg g}^{-1}$ , mostrando uma eficiência de remoção de 92% para o 2,4 D sob condições ideais de pH 4 e dosagem de AC-Ws  $0,3 \text{ g L}^{-1}$ .

Outro estudo relevante, realizado por Andrunik et al. (2023) explorou a utilização de zeólita X e de um composto zeólita-carbono, obtido a partir de cinzas volantes. Funcionalizando esses materiais com surfactantes catiônicos e aniônicos, observou-se uma melhoria significativa na adsorção de 2,4 D, com concentração inicial de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  e capacidade máxima de adsorção de  $1,79 \text{ mg g}^{-1}$  para zeólita modificada com CTAB.

Bakhtiary, Shirvani e Shariatmadari (2013) apontam que a adsorção de poluentes orgânicos em zeólitas naturais são relativamente baixos em comparação com o carvão ativado. Somado a estes trabalhos, Pukcothanung, Siritanon e Rangriwatananon (2018) relatam um aumento na capacidade da zeólita após funcionalização com Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) e Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) na remoção de 2,4 D para concentrações a partir de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Desta forma, considera-se promissor o estudo da funcionalização de materiais adsorventes, para que aumente o quantitativo do contaminante adsorvido em sua superfície.

Além dos métodos de remoção, torna-se fundamental a detecção destes compostos para baixas concentrações, em virtude dos VMP estabelecidos, os quais refletem a capacidade de impactar a saúde humana mesmo quando em pequenas dosagens.

Diante do exposto, o presente estudo avaliou a adsorção do herbicida 2,4 D com o emprego da zeólita natural clinoptilolita e de carvão ativado comercial, ambos com e sem funcionalização utilizando surfactantes aniônico e catiônico, em concentrações próximas aos valores estabelecidos em legislação para águas destinadas ao consumo humano.

## Materiais e Métodos

Na sequência encontram-se descritos os procedimentos, materiais e métodos utilizados no presente estudo.

### Metodologia analítica para quantificação do 2,4 D em soluções aquosas

A identificação e quantificação do 2,4 D nos ensaios de adsorção foi realizada pelo método de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplado ao detector Ultravioleta (CLAE-UV). Os parâmetros cromatográficos foram ajustados para atender às condições de trabalho a partir de uma metodologia já validada por Chaves et al. (2018).

As condições usadas nas análises cromatográficas foram fase móvel composta de 52% acetoneitrila (ACN), 48% água ultra pura (milli-Q), pH 3 (ajustado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), fluxo  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ , volume de injeção de  $20 \mu\text{L}$ , temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , detector UV com comprimento de

onda  $\lambda = 190$  nm, coluna cromatográfica C<sub>18</sub> 50 mm × 4,6 mm × 5  $\mu$ m, tempo de retenção em 5,88 min e tempo total de corrida de 7,2 min.

### Curva analítica padrão

A partir de uma solução comercial de 2,4 D (NORTOX) foi preparada uma solução estoque na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>, por meio da diluição em água ultra pura. Posteriormente, foram realizadas novas diluições para a construção da curva analítica, obtendo-se as seguintes concentrações: 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 e 20,0 mg L<sup>-1</sup>. As soluções aquosas foram analisadas por CLAE-UV. A obtenção da curva analítica foi realizada com a injeção em duplicata de cada padrão do 2,4 D. Utilizando a média das áreas dos 7 valores de concentração, foi realizada a regressão linear para obtenção da equação da curva analítica.

### Cálculo para remoção do 2,4 D

Para a determinação da concentração de 2,4 D em solução utilizou-se a curva de calibração construída na faixa de 0,05-20 mg L<sup>-1</sup> gerando uma equação da reta Equação (1) capaz de determinar a concentração final (C<sub>e</sub>) após aplicação da adsorção.

$$Y = aX + b \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

Y = Absorbância (Abs);

X = Concentração final de 2,4 D em mg L<sup>-1</sup> (C<sub>e</sub>);

a = Coeficiente dependente;

b = Coeficiente independente.

Isolando a concentração final (X), obtém-se a Equação (2), utilizada para determinação da concentração de 2,4 D, a qual foi aplicada nas duplicatas para obter os valores em mg L<sup>-1</sup>.

$$X = \frac{Y - b}{a} \quad (\text{Eq. 2})$$

Com os valores de C<sub>e</sub> obtidos, foi possível calcular a quantidade de 2,4 D removido por grama de adsorvente (mg<sub>2,4D</sub>/g<sub>ads</sub>) utilizando a Equação (3), representada pela variável. Esta foi calculada considerando a diferença da concentração inicial (C<sub>0</sub>), obtida pela leitura do CLAE-UV, e da solução final conforme a Equação (2) (THOMAS, CRITTENDEN, 1998).

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

q<sub>e</sub> = remoção de 2,4 D (mg) por adsorvente (g) (mg<sub>2,4D</sub>/g<sub>ads</sub>);

C<sub>0</sub> = Concentração inicial (mg L<sup>-1</sup>);

C<sub>e</sub> = Concentração final de 2,4 D (mg L<sup>-1</sup>);

V = Volume da solução (L);

m = Massa de adsorvente (g).

## Estudo de dosagem

Com o objetivo de estipular um valor adequado de massa de adsorvente na remoção do 2,4 D, comparou-se 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. Segundo os trabalhos de Salman e Hameed (2010) e Aksu e Kabasakal (2004), o pH que apresenta os melhores resultados de adsorção em carvão ativado comercial encontra-se na faixa ácida, com valores entre 2 e 4. Desta forma, o ajuste ao pH para os valores recomendados foi feito utilizando-se H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas concentrações de 0,02 M ou 0,9 M, dependendo do pH inicial.

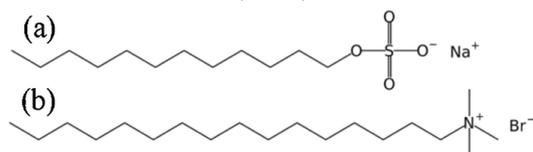
Após o ajuste do pH, os frascos Erlenmeyer foram colocados em uma incubadora refrigerada do tipo Shaker, modelo SL-223. A incubadora foi ajustada para uma temperatura de 25 °C e uma agitação orbital de 150 rpm, e tempo de 24 h. Após esse processo, as amostras foram centrifugadas e filtradas com membrana de 0,45  $\mu$ m, e o sobrenadante submetido a análises por CLAE-UV.

## Funcionalização dos adsorventes com surfactantes

Para a funcionalização dos materiais adsorventes foram utilizados os surfactantes Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) e Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB), ou seja, compostos com caráter aniônico e catiônico, respectivamente.

Na Figura 1 consta a estrutura molecular de ambos os compostos, onde observa-se uma longa cadeia orgânica e uma terminação com carga negativa e positiva e os íons brometo e sódio ligados por interação iônica.

Figura 1. Estrutura molecular de (a) Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) e (b) Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB)



Fonte: Adaptado de Parra et al. (2020)

A funcionalização da zeólita e do carvão seguiu a metodologia proposta por Pukcothanung, Siritanon e Rangsrivatananon (2018). Inicialmente, realizou-se o preparo de uma solução contendo 2,5 g de CTAB em 125 mL de água destilada, e outra com 2,5 g de SDS em 250 mL de água destilada. Paralelamente, preparou-se soluções com os adsorventes, adicionando 2,5 g de cada material em 25 mL de água destilada. Após o preparo, as soluções dos adsorventes foram adicionadas às soluções dos surfactantes e vigorosamente misturadas em uma chapa agitadora magnética, em temperatura ambiente por 24 h. Após as 24 h de contato, os produtos: carvão ativado funcionalizado com SDS (Carvão ativado SDS), carvão ativado funcionalizado com CTAB (Carvão ativado CTAB), zeólita clinoptilolita funcionalizada com SDS (zeólita SDS) e zeólita clinoptilolita funcionalizada com CTAB (Zeólita CTAB) foram centrifugados a 9000 rpm por 20 minutos, para a separação das fases.

O produto sólido foi lavado com água destilada, repetindo-se o processo de centrifugação, e depois os materiais foram dispostos em cápsulas de evaporação para secagem, na temperatura de 105 °C por 24 h.

### Obtenção das isotermas de adsorção

Para o estudo das isotermas, inicialmente preparou-se uma solução de 2,4 D na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> (preparada a partir da solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup>) a qual foi, posteriormente, diluída em água destilada para se obter as seguintes concentrações: 1, 2,5, 5, 10 e 15 mg L<sup>-1</sup>. Para a adsorção, foram transferidos 40 mL de cada solução para um frasco Erlenmeyer contendo 0,05 g de adsorvente, resultando em uma relação massa de adsorvente e volume de solução equivalente à 1,25 g<sub>ads</sub> L<sup>-1</sup> (massa determinada no estudo de dosagem). Optou-se em utilizar o pH próximo da neutralidade já que os efluentes se encontram geralmente na faixa neutra (PUKCOTHANUNG et al., 2018). Para os materiais sem funcionalização e as zeólitas funcionalizadas com surfactantes, o pH foi mantido o mesmo da solução, não sendo necessário realizar ajuste para adequar à faixa neutra.

No caso do carvão ativado modificado com surfactantes, foi necessário realizar o ajuste para elevar o pH utilizando NaOH [0,1 M], resultando em pH entre 7-8. Posteriormente, as soluções foram agitadas por 24 h, à 25 °C e velocidade 150 rpm. Após o período de contato dos diferentes materiais com o 2,4 D, as suspensões foram filtradas com papel filtro seguido de membrana de 0,45 µm. Os procedimentos descritos foram todos realizados em duplicata.

As amostras filtradas foram submetidas imediatamente a análise de CLAE-UV. Com os dados obtidos foi calculada a quantidade de 2,4 D adsorvido.

Para modelagem das isotermas, foram aplicados os modelos de Langmuir, Freundlich e BET. A isoterma de Langmuir é aplicada para determinar a quantidade máxima de adsorção (q<sub>emax</sub>) de 2,4 D nos adsorventes (BAKHTIARY et al., 2013). O modelo considera que a adsorção acontece em uma superfície com porosidade homogênea, formando uma monocamada (RASZL, 2021). Este modelo é descrito pela Equação (4).

$$q_e = \frac{q_{e_{max}} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

q<sup>e</sup> = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);  
 q<sub>emax</sub> = capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);  
 K<sub>L</sub> = constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>);  
 C<sub>e</sub> = concentração de 2,4 D no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>).

O modelo de Freundlich considera que a adsorção acontece com formação de multicamadas, tendo diferentes energias de adsorção (BAKHTIARY et al., 2013). O modelo de Freundlich é expresso pela Equação (5).

$$q_e = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

K<sub>f</sub> = fator de capacidade de Freundlich;  
 $\frac{1}{n}$  = parâmetro de intensidade de Freundlich.

A equação proposta por BET 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 (6) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

$$q_e = \frac{q_{BET} * K_1 * C_e}{(1 - K_2 * C_e) * (1 - K_2 * C_e + K_1 * C_e)} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde:

q<sub>BET</sub> = capacidade máxima de adsorção em monocamada (mg g<sup>-1</sup>);  
 K<sub>1</sub> = constante de equilíbrio da interação na monocamada (L mg<sup>-1</sup>);  
 K<sub>2</sub> = constante de equilíbrio das multicamadas (L mg<sup>-1</sup>).

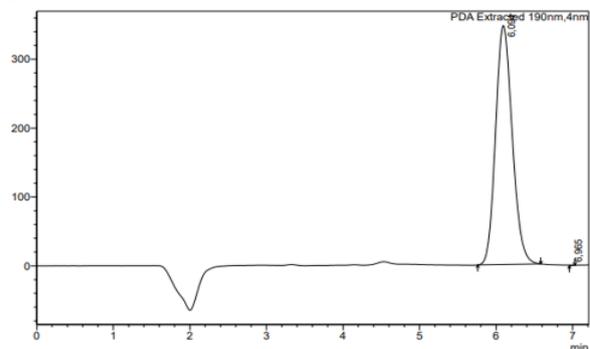
## Resultados e Discussões

Na presente seção encontram-se descritos os resultados e discussão do estudo.

### 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 ajustadas, resultou em 5,88 minutos conforme consta na Figura 2. Com isso, foi possível detectar presença do 2,4 D nas amostras antes e após adsorção.

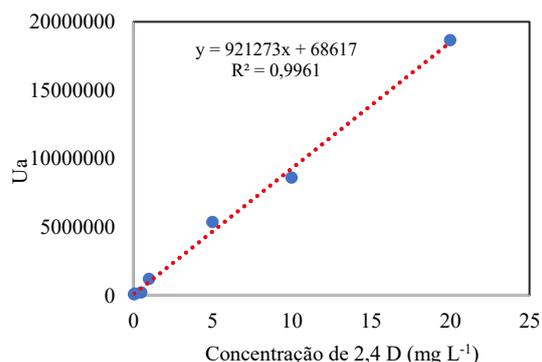
Figura 2. Cromatograma do padrão 2,4 D



Fonte: Autores (2022)

Para quantificar o 2,4 D construiu-se uma curva de calibração com ajuste linear (Figura 3).

Figura 3. Curva de calibração do 2,4 D



Fonte: Autores (2022)

Verifica-se que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) encontrado foi 0,9961, indicando que cerca de 99,61% da variabilidade dos dados experimentais é explicada pelo modelo de regressão utilizado, garantindo alta precisão na determinação dos valores de LD e LQ.

### Determinação da dosagem de adsorvente

Os resultados obtidos por meio do estudo de dosagens variadas de carvão ativado podem ser verificados na Tabela 1.

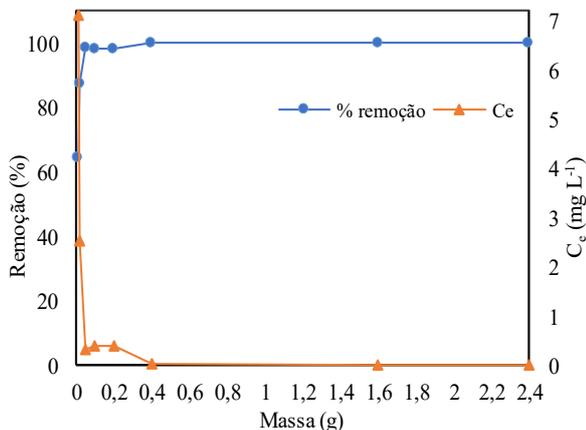
Tabela 1. Porcentagem de remoção de 2,4 D após adsorção com diferentes dosagens de carvão ativado comercial. Concentração inicial  $C_0$  (20 mg L<sup>-1</sup>), pH da solução (2-4) e tempo de contato 24h

Massa (g)	Dosagem $g_{ads}$ L <sup>-1</sup>	Média de $C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	% 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

Fonte: Autores (2022)

Observa-se que com o aumento da dosagem de carvão ativado no meio há o aumento na remoção de 2,4 D. Para as dosagens de 40 e 60  $g_{ads}$  L<sup>-1</sup> (duas últimas condições) os valores obtidos de concentração final foram inferiores ao Limite de Quantificação (< L.Q) o que indica uma boa adsorção do poluente no material. Destaca-se que para a dosagem utilizada de 10  $g_{ads}$  L<sup>-1</sup> (massa de 0,4 g), a concentração final obtida foi de 0,01 mg L<sup>-1</sup>, valor inferior ao VMP estabelecido para potabilidade da água, ou seja, realizando a remoção do 2,4 D e conferindo qualidade à água poluída com o agrotóxico. Na Figura 4 consta o gráfico construído a partir destes valores, de concentração final e percentual de remoção de 2,4 D em relação às massas de carvão ativado utilizadas. Verifica-se que para dosagens de 1,25 até 60  $g_{ads}$  L<sup>-1</sup> os valores de percentual de remoção têm um acréscimo de apenas 1,25% (98,5 a 100%), visualizado no gráfico pela linha azul.

Figura 4. Concentração final e percentual de remoção de 2,4 D perante a massa de carvão ativado



Fonte: Autores (2022)

A partir destes resultados, a quantidade de adsorvente utilizada para a determinação das isotermas foi de 0,05 g (equivalente a 1,25  $g_{ads}$  L<sup>-1</sup>). É notável que houve uma queda na concentração final de 2,4 D em solução ( $C_e$ ) de 7,11 até 0,3 mg L<sup>-1</sup> quando a massa utilizada de carvão ativado foi 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%.

### 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 3 e com o auxílio do software Excel foram aplicadas as equações referentes aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e BET obtendo-se os ajustes necessários dos modelos. Na Tabela 2 constam os resultados experimentais para as zeólitas com e sem funcionalização, obtidos para a elaboração das isotermas (curva de equilíbrio).

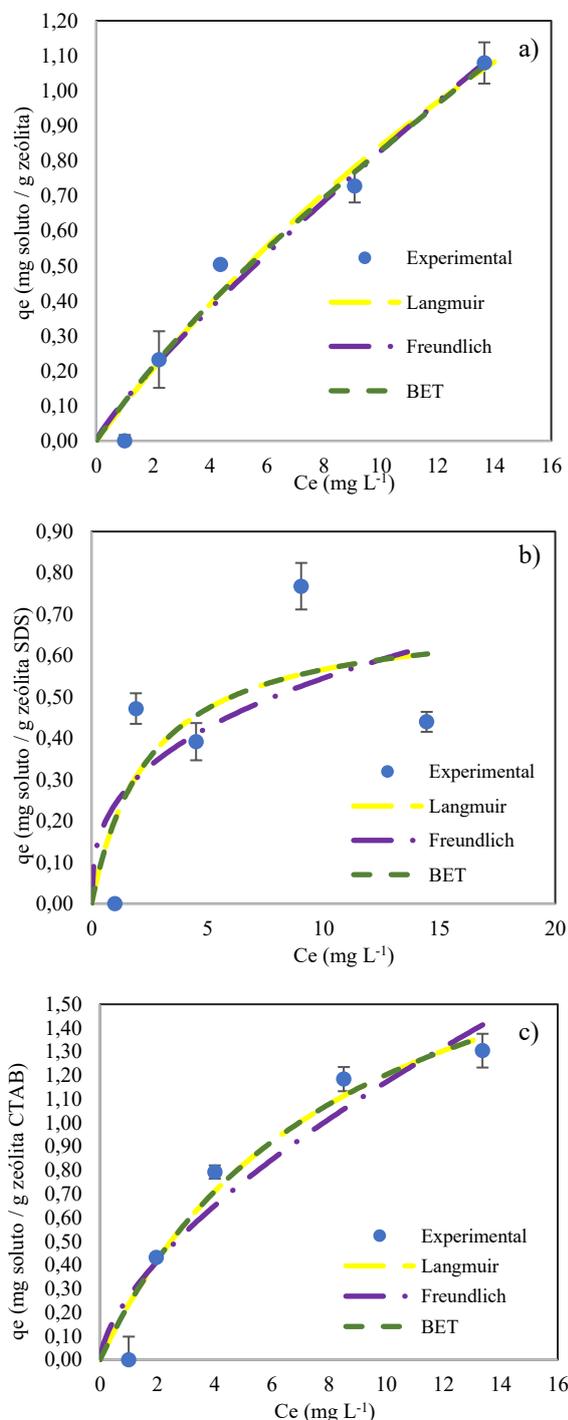
Tabela 2. Dados experimentais do estudo de equilíbrio para a zeólita clinoptilolita, zeólita SDS e zeólita CTAB: concentrações iniciais  $C_0$  (1; 2,5; 5; 10; 15 mg L<sup>-1</sup>), pH natural da solução (7-8), tempo de contato 24h e dosagem de 1,25  $g_{ads}$  L<sup>-1</sup>

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
Zeólita clinoptilolita			
1	1,00	0	0
2,5	2,21	0,23	11,6
5	4,37	0,50	12,6
10	9,09	0,73	9,1
15	13,65	1,08	9,0
Zeólita SDS			
1	1,00	0	0
2,5	1,91	0,47	23,6
5	4,51	0,39	9,8
10	9,04	0,77	9,6
15	14,45	0,44	3,7
Zeólita CTAB			
1	1,00	0	0
2,5	1,96	0,43	21,6
5	4,01	0,79	19,8
10	8,52	1,18	14,8
15	13,37	1,30	10,9

Fonte: Autores (2022)

Na Figura 5 consta as isotermas de adsorção (dados experimentais de quantidade adsorvida ( $q_e$ ) versus concentrações de adsorvato ( $C_e$ ) no equilíbrio) e os modelos de Langmuir, Freundlich e BET ajustados aos dados, conforme as Equações (4), (5) e (6) para a zeólita natural com e sem funcionalização.

Figura 5. Isotermas de adsorção e modelos de Langmuir, Freundlich e BET ajustados aos dados experimentais para a zeólita clinoptilolita (a), zeólita SDS (b) e zeólita CTAB (c)



Fonte: Autores (2022)

Os resultados obtidos para a faixa de concentração estudada demonstraram, conforme observa-se na Tabela 2, que o maior valor de quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) para zeólita clinoptilolita foi de 1,08 mg g<sup>-1</sup> (para  $C_0$  de 15 mg L<sup>-1</sup>), para a zeólita SDS o maior

valor obtido foi de 0,77 mg g<sup>-1</sup> (para  $C_0$  de 10 mg L<sup>-1</sup>) e para zeólita CTAB o maior valor foi de 1,3 mg g<sup>-1</sup> (para  $C_0$  de 15 mg L<sup>-1</sup>).

Os maiores resultados de porcentagem de remoção do poluente foram, para zeólita clinoptilolita sem funcionalização de 12,6% ( $C_0$  de 5 mg L<sup>-1</sup>), para zeólita SDS de 23,6% ( $C_0$  de 2,5 mg L<sup>-1</sup>) e para zeólita CTAB de 21,6 ( $C_0$  de 2,5 mg L<sup>-1</sup>).

Os valores de quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) da zeólita funcionalizada com CTAB foram maiores do que os valores obtidos para a zeólita sem funcionalização, em toda a faixa de concentrações estudada, indicando que o CTAB adere ao material adsorvente alterando suas propriedades e tornando-o mais atrativo à adsorção do 2,4 D.

Em contrapartida, a funcionalização da zeólita com SDS apresentou valores que oscilam em relação à zeólita clinoptilolita, o que indica que o SDS não provoca uma alteração tão significativa na superfície da zeólita como o CTAB.

Segundo os autores Pukcothanung, Siritanon e Rangsrivatananon (2018), quando o pH da solução for maior que o pKa da molécula do 2,4 D (equivalente a 3,4), o composto 2,4 D adquire característica de ânion e, portanto, adsorve preferencialmente a superfície carregada positivamente de CTAB, por mecanismo de troca aniônica com o íon Br<sup>-</sup>.

Esta observação dos autores condiz com o constatado no presente trabalho, onde trabalhou-se na faixa de pH neutro e 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 ( $C_0$  de 5 a 15 mg L<sup>-1</sup>).

Observa-se que os valores da concentração final em solução de 2,4 D ficaram 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>.

Para zeólita funcionalizada com SDS (Figura 5(b)), observa-se um formato de curva mais achatado, ou seja, a adsorção apresenta tendência à saturação, enquanto para zeólita natural e zeólita funcionalizada com CTAB a adsorção apresenta tendência de aumento (exponencial).

O comportamento de curva mais achatada está relacionado à adsorção em monocamada ou poros com mesmo nível de energia de adsorção, situação que não corresponde aos diferentes tamanhos de poros presentes em zeólitas, ou seja, a funcionalização com SDS pode estar impedindo que a adsorção ocorra em mais níveis energéticos, seja por estar bloqueando poros ou neutralizando suas cargas.

Os experimentos com o carvão ativado com e sem funcionalização resultaram nos dados da Tabela 3, servindo como subsídio para a elaboração das isotermas e ajustes dos modelos propostos.

Tabela 3. Dados experimentais do estudo de equilíbrio para carvão ativado, carvão ativado SDS e carvão ativado CTAB: concentrações iniciais  $C_0$  (1; 2,5; 5; 10; 15  $\text{mg L}^{-1}$ ), pH natural da solução (7-8), tempo de contato 24h e dosagem de  $1,25 \text{ g}_{\text{ads}} \text{ L}^{-1}$

$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_e$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Remoção (%)
Carvão ativado			
1	< L.Q	0,8	100
2,5	< L.Q	2,0	100
5	< L.Q	4,0	100
10	0,23	7,82	97,7
15	0,75	11,4	95
Carvão ativado SDS			
1	0,39	0,49	61
2,5	0,91	1,27	64
5	1,94	2,45	61,2
10	6,25	3,00	37,5
15	10,57	3,54	29,5
Carvão ativado CTAB			
1	0,69	0,25	31
2,5	1,29	0,97	48,4
5	2,72	1,83	45,6
10	6,62	2,70	33,8
15	11,59	3,02	22,7

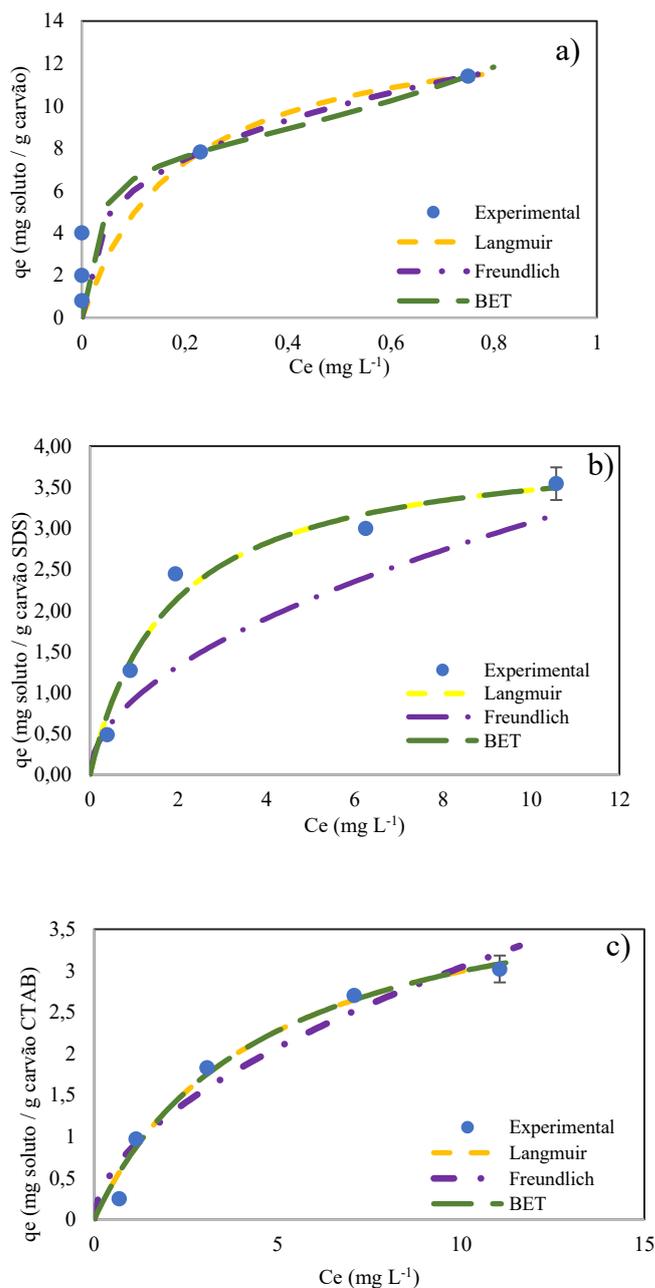
Fonte: Autores (2022)

Na Figura 6 consta as isotermas de adsorção (dados experimentais de quantidade adsorvida ( $q_e$ ) versus concentrações de adsorvato ( $C_e$ ) no equilíbrio) e os modelos de Langmuir, Freundlich e BET ajustados aos dados, conforme as Equações (4), (5) e (6) para o carvão ativado com e sem funcionalização.

Os resultados obtidos demonstraram que o maior valor de quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) para o carvão ativado foi  $11,4 \text{ mg g}^{-1}$  ( $C_0$  de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ), para o carvão ativado modificado com SDS o maior valor foi  $3,54 \text{ mg g}^{-1}$  ( $C_0$  de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) e para o carvão ativado modificado com CTAB o maior valor foi  $3,02 \text{ mg g}^{-1}$  ( $C_0$  de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ). 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 porcentual máximo de remoção de 2,4D de 100% (considerando a  $C_0$  de 1; 2,5 e 5,0  $\text{mg L}^{-1}$  e  $C_e$  com valores inferiores aos Limite Quantificado, conforme Tabela 3).

Figura 6. Isotermas de adsorção e modelos de Langmuir, Freundlich e BET ajustados aos dados experimentais para o carvão ativado (a), carvão SDS (b), e carvão CTAB (c)



Fonte: Autores (2022)

No entanto, observou-se que a funcionalização desde material com SDS reduziu o percentual de remoção de 2,4 D para 64% (maior valor obtido, conforme Tabela 3) e para CTAB a porcentagem foi ainda menor, sendo 48,8% de remoção de 2,4 D (considerando a  $C_0$  de 2,5  $\text{mg L}^{-1}$  e  $C_e$  de 1,29  $\text{mg L}^{-1}$ ).

O carvão ativado possui característica orgânica e com isso, tende a adsorver melhor moléculas orgânicas como o 2,4 D por meio de interações apolar-apolar, em comparação com zeólitas, as quais possuem característica inorgânica. A partir destas observações, supõe-se que a funcionalização com CTAB e SDS pode estar descaracterizando esta propriedade do carvão ativado, tornando-o menos apolar.

Conforme os dados obtidos, verificou-se que a zeólita apresenta, tanto valores de  $q_e$  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 tão 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, dado que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade.

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 ( $q_{e,max}$ ) para o modelo de isoterma de Langmuir, coeficiente de adsorção de Freundlich ( $K_f$ ) e capacidade máxima de adsorção em monocamada ( $q_{BET}$ ). Estes resultados encontrados para os diferentes materiais adsorventes encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Dados dos modelos de Langmuir ( $q_{e,max}$ ), Freundlich ( $K_f$ ) e BET ( $q_{BET}$ ) para os diferentes materiais adsorventes e a somatória dos quadrados dos erros para cada um dos modelos propostos

Modelo de isoterma	Langmuir		Freundlich		BET	
	$q_{e,max}$	Erro	$K_f$	Erro	$q_{BET}$	Erro
Zeólita clinoptilolita	3,76	0,02	0,11	0,023	1,23	0,02
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	20,64	12,5	20,64	7,63	20,64
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: Autores (2022)

Os modelos de BET e Langmuir apresentaram o somatório de erro equivalente para todos os materiais, enquanto que o modelo de 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 pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5. Comparativo de capacidade máxima de adsorção ( $q_{e,max}$  obtido do modelo de Langmuir) na literatura

Adsorvente	$C_0$ de 2,4 D ( $mg L^{-1}$ )	$q_{e,max}$ ( $mg g^{-1}$ )	% máximo de remoção	pH	Referência
Carvão ativado	600	518	86,3	2	AKSU; KABASAKA L (2004)
Carvão ativado	400	300,17	73,86	3,5	NJOKU; HAMEED (2011)
Biocarvão	25-300	50	90	2	ESSANDOH et al., (2017)
Carvão ativado	50-300	181,82	-	2	SALMAN; HAMEED (2010)
Zeólita clinoptilolita	50-250	175,44	-	3	PUKCOTHANUNG, SIRITANON E RANGSRIWATANANON (2018)
Zeólita modificada SDS	50-250	121,95	-	3	PUKCOTHANUNG, SIRITANON E RANGSRIWATANANON (2018)
Zeólita modificada CTAB	50-250	82,64	-	3	PUKCOTHANUNG, SIRITANON E RANGSRIWATANANON (2018)
Carvão ativado	50-400	261,2	-	2	NJOKU et al., (2015)
Carvão ativado	1-15	14,28	100	6-7	Este trabalho
Carvão ativado CTAB	1-15	4,28	48,8	6-7	Este trabalho
Carvão ativado SDS	1-15	4,09	64	6-7	Este trabalho
Zeólita clinoptilolita	1-15	3,76	12,6	7-8	Este trabalho
Zeólita CTAB	1-15	2,24	21,6	7-8	Este trabalho
Zeólita SDS	1-15	0,71	23,6	7-8	Este trabalho

Fonte: Autores (2022)

Os trabalhos citados na Tabela 5 utilizaram concentrações iniciais superiores ao deste trabalho, consequentemente 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 contribuindo para dados de remoção de 2,4 D em águas superficiais.

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 básica 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; HAMEED, (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  $q_{e,max}$  poderiam ser superiores. Diante dos valores obtidos para as zeólitas, o carvão ativado se sobressai em porcentagem de remoção conforme mencionado anteriormente. A adsorção do 2,4 D em zeólita não modificado foi inicialmente ineficaz devido à repulsão eletrostática entre as superfícies carregadas negativamente dos adsorventes e as moléculas do pesticida também carregadas negativamente. No entanto, a modificação dos adsorventes com surfactante catiônico melhorou significativamente a adsorção do 2,4 D, permitindo a formação de ligações hidrofóbicas entre o adsorvente e o 2,4 D, graças à introdução de caudas de hidrocarbonetos surfactantes (ANDRUNIK et al., 2023).

Ainda, Bakhtiary et al. (2013) afirma que a funcionalização com surfactantes em zeólitas aumenta sua capacidade de adsorção, o que se pode constatar neste trabalho, onde os valores de remoção aumentaram após a funcionalização.

## Conclusão

Neste trabalho, primeiramente, foram estudadas diferentes massas de adsorventes com o intuito de verificar qual a melhor dosagem para a adsorção de 2,4 D. A massa de 0,4 g (dosagem  $10 g_{ads} L^{-1}$ ) resultou na remoção de 2,4 D da solução aquosa, atingindo um valor abaixo do VMP estabelecido para potabilidade da água, garantindo a qualidade após a remoção do poluente.

A zeólita apresenta cargas negativas em sua estrutura repelindo os ânions de 2,4 D. A capacidade máxima de remoção de 2,4 D utilizando a zeólita clinoptilolita encontrada no presente estudo foi de 12,6%. Com isso, a funcionalização com os surfactantes SDS e CTAB foi avaliada, resultando em valores de 21,6% de remoção utilizando zeólita CTAB e 23,6% utilizando zeólita SDS.

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  $mg g^{-1}$  para o carvão ativado, 4,28  $mg g^{-1}$  para o carvão ativado CTAB e 4,09  $mg g^{-1}$  para o carvão ativado SDS, enquanto que os valores para a zeólita clinoptilolita foi de 3,76  $mg g^{-1}$ , zeólita CTAB 2,24  $mg g^{-1}$  e zeólita SDS 0,71  $mg g^{-1}$ .

A técnica de CLAE-UV se mostrou adequada para a determinação do pesticida, devido a sua alta sensibilidade e baixos limites de detecção e quantificação.

## 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).
- ALENCAR, Ellen Oliveira de Assis; ARAÚJO, Ana Cláudia Vaz. Estudo estatístico para o uso de material nanoestruturado na remoção dos corantes Vermelho Congo e Índigo Carmim em meio aquoso. **Revista Geama**, v. 6, n. 3, p. 60-70, 2020.
- ANDRUNIK, Magdalena; SKALNY, Mateusz; BAJDA, Tomasz. Functionalized adsorbents resulting from the transformation of fly ash: characterization, modification, and adsorption of pesticides. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 309, p. 123106, mar. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123106>.
- ANDRUNIK, Magdalena; SKALNY, Mateusz; GAJEWSKA, Marta; MARZEC, Mateusz; BAJDA, Tomasz. Comparison of pesticide adsorption efficiencies of zeolites and zeolite-carbon composites and their regeneration possibilities. **Heliyon**, [S.L.], v. 9, n. 10, out. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20572>.
- BAKHTIARY, Somayeh; SHIRVANI, Mehran; SHARIATMADARI, Hossein. Adsorption-desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: implications for slowrelease 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 Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Consulta aberta (Acesso livre). Mapa, 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/agrofit>. Acesso em: 25 de ago. de 2023.

- 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.
- BROVINI, Emília Marques; QUADRA, Gabrielle Rabelo; PARANAÍBA, José R.; CARVALHO, Luana; PEREIRA, Renata de Oliveira; AQUINO, Sérgio Francisco de. Occurrence and environmental risk assessment of 22 pesticides in Brazilian freshwaters. **Aquatic Toxicology**, [S.L.], v. 260, p. 106566, jul. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2023.106566>.
- 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>.
- CETESB. Informações Toxicológicas. Ficha de Informação Toxicológica. 2,4D. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/>. Acesso: julho. 2022.
- CHAVES, Marisa de J. S.; VERBINNEN, Raphael T.; DINIZ, Marta dos S.; VIANA, José Lucas M.; MENDONÇA, Cárilas 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>.
- 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.
- ESSANDOH, Matthew; WOLGEMUTH, Daniel; PITTMAN, Charles U.; MOHAN, Dinesh; MLSNA, Todd. Phenoxo 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>.
- 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-agrototoxicos>. Acesso em: 18 de jul. de 2022.
- 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.
- 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>.
- NECHALIOTI, Paraskevi-Maria; KARAMPATZAKIS, Thomas; MESNAGE, Robin; ANTONIOU, Michael N.; IBRAGIM, Mariam; TSATSAKIS, Aristidis; DOCEA, Anca Oana; NEPKA, Charitini; KOURETAS, Demetrios. Evaluation of perinatal exposure of glyphosate and its mixture with 2,4-D and dicamba on liver redox status in Wistar rats. **Environmental Research**, [S.L.], v. 228, p. 115906, jul. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2023.115906>.
- NJOKU, V.O.; HAMEED, B.H.. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H3PO4 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 H3PO4-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>.
- PARRA, José G.; IZA, Peter; DOMINGUEZ, Hector; SCHOTT, Eduardo; ZARATE, Ximena. Effect of Triton X-100 surfactant on the interfacial activity of ionic surfactants SDS, CTAB and SDBS at the air/water interface: a study using molecular dynamic simulations. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 603, p. 125284, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125284>.
- 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-diclorofenoxyacético 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>.
- 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.
- 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>.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption technology and design**. Butterworth Heinemann, 1998. 271 p.
- YAZID, Hicham; GRICH, Abdelali; BAHISIS, Lahoucine; REGTI, Abdelmajid; HIMRI, Mamoune El; HADDAD, Mohammadine El. Exploring and studying the adsorption mechanisms of the herbicides 2,4,5-T and 2,4-D on activated carbon from walnut shells, using theoretical DFT analyses and a central composite design. **Results In Surfaces And Interfaces**, [S.L.], v. 14, p. 100192, fev. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rsufi.2024.100192>.