

Área: Sustentabilidade | Tema: Temas Emergentes em Sustentabilidade

**A INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ADSORVENTE ORBIGNYA
PHALERATA NA REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS CARBAMATOS DA ÁGUA DE ABASTECIMENTO
PÚBLICO**

**THE INFLUENCE OF THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF ORBIGNYA PHALERATA
ADSORVENT IN THE REMOVAL OF CARBAMATE AGROCHEMICALS FROM WATER FROM
PUBLIC SUPPLY**

Alcione Aparecida De Almeida Alves, Thyara Campos Martins Nonato, Giselle Louise De Oliveira Ruiz,
Catiane Pelissari, Mauricio Luiz Sens e Nuvea Kuhn

RESUMO

O problema do uso intensivo de variedades de pesticidas não-mundiais e quantidades de pesticidas presentes na água utilizada para consumo humano ou aumentada. Considera-se que o tratamento convencional da potabilização do abastecimento público de água, não o Brasil, não é suficiente para a remoção eficiente de resíduos de agrotóxicos, a fim de alcançar ou salvaguardar a água potável e evitar fragilidades para a saúde humana. Desta forma, é necessário adotar uma tecnologia complementar, como por exemplo, a coluna de adsorção de leito fixo de carvão ativado granulado (CALF-CAG). Assim, esta pesquisa buscou identificar a influência das características físicas, químicas e estruturais do CAG, oriundas do epicarpo do babaçu (Orbignya phalerata), bem como sua aplicação em CALF-CAG para a remoção dos agrotóxicos carbaril, metomil e carbofurano da água de abastecimento público. Os resultados mostraram que os valores de: área superficial (754,00 m² g⁻¹), tamanho médio de poros (20,79 Å), volume de poros (0,037 ± 0,001 g cm⁻³), densidade aparente (0,47 ± 0,01 g cm⁻³), granulometria (0,297 mm), pH (10,01 ± 0,02), pH carga zero (pHPCZ) (7,49 ± 0,01), conteúdo de material volátil (7,36 ± 0,5%), teor de umidade (2,22 ± 0,1%), teor de cinzas (11,32 ± 1%), número de iodo (837,0 ± 4,92 mg g⁻¹) e índice de azul de metileno (113,5 ± 1,57 mg g⁻¹).

Palavras-Chave: agrotóxicos, suprimento de água, carvão ativado granular.

ABSTRACT

The problem of intensive use of non-world pesticides varieties and quantities of pesticides present in water used for human consumption or increased. It is considered that conventional treatment of public water supply potabilization, not Brazil, is not enough to efficiently remove residues of pesticides in order to reach or safeguard drinking water and avoid crags to human health. In this way, it is necessary to adopt a complementary technology, as for example, fixed bed adsorption column of granular activated carbon (FBAC-GAC). Thus, this research sought to identify the influence of physical, chemical and structural characteristics of GAC, originating from the Babaçu epicarpus (Orbignya phalerata), as well as its application in FBAC-GAC for the removal of two pesticides, carbaryl, methomyl and carbofuran of public supply. The results show that the values of: surface area (754.00 m² g⁻¹), medium size of pores (20.79 Å), pore volume (0.037 ± 0.001 g cm⁻³), apparent density (0.47 ± 0.01 g cm⁻³), granulometry (0.297 mm), pH (10.01 ± 0.02), pH zero load point (pHZLP) (7.49 ± 0.01), volatile material content (7.36 ± 0.5 %), moisture Content (2.22 ± 0.1 %), ash content (11.32 ± 1 %), iodine value (837.0 ± 4.92 mg g⁻¹) and methylene blue (113.5 ± 1.57 mg g⁻¹).

Keywords: pesticides, water supply, granular activated carbon.

A INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ADSORVENTE ORBIGNYA PHALERATA NA REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS CARBAMATOS DA ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO

THE INFLUENCE OF THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF ORBIGNYA PHALERATA ADSORVENT IN THE REMOVAL OF CARBAMATE AGROCHEMICALS FROM WATER FROM PUBLIC SUPPLY

Resumo

O problema do uso intensivo de variedades de pesticidas não-mundiais e quantidades de pesticidas presentes na água utilizada para consumo humano ou aumentada. Considera-se que o tratamento convencional da potabilização do abastecimento público de água, não o Brasil, não é suficiente para a remoção eficiente de resíduos de agrotóxicos, a fim de alcançar ou salvaguardar a água potável e evitar fragilidades para a saúde humana. Desta forma, é necessário adotar uma tecnologia complementar, como por exemplo, a coluna de adsorção de leito fixo de carvão ativado granulado (CALF-CAG). Assim, esta pesquisa buscou identificar a influência das características físicas, químicas e estruturais do CAG, oriundas do epicarpo do babaçu (*Orbignya phalerata*), bem como sua aplicação em CALF-CAG para a remoção dos agrotóxicos carbaril, metomil e carbofurano da água de abastecimento público. Os resultados mostraram que os valores de: área superficial ($754,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), tamanho médio de poros ($20,79 \text{ \AA}$), volume de poros ($0,037 \pm 0,001 \text{ g cm}^{-3}$), densidade aparente ($0,47 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$), granulometria ($0,297 \text{ mm}$), pH ($10,01 \pm 0,02$), pH carga zero (pH_{PCZ}) ($7,49 \pm 0,01$), conteúdo de material volátil ($7,36 \pm 0,5\%$), teor de umidade ($2,22 \pm 0,1\%$), teor de cinzas ($11,32 \pm 1\%$), número de iodo ($837,0 \pm 4,92 \text{ mg g}^{-1}$) e índice de azul de metileno ($113,5 \pm 1,57 \text{ mg g}^{-1}$).

Palavras-chave: agrotóxicos, suprimento de água, carvão ativado granular.

Abstract

*The problem of intensive use of non-world pesticides varieties and quantities of pesticides present in water used for human consumption or increased. It is considered that conventional treatment of public water supply potabilization, not Brazil, is not enough to efficiently remove residues of pesticides in order to reach or safeguard drinking water and avoid crags to human health. In this way, it is necessary to adopt a complementary technology, as for example, fixed bed adsorption column of granular activated carbon (FBAC-GAC). Thus, this research sought to identify the influence of physical, chemical and structural characteristics of GAC, originating from the Babaçu epicarpus (*Orbignya phalerata*), as well as its application in FBAC-GAC for the removal of two pesticides, carbaryl, methomyl and carbofuran of public supply. The results show that the values of: surface area ($754.00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), medium size of pores (20.79 \AA), pore volume ($0.037 \pm 0.001 \text{ g cm}^{-3}$), apparent density ($0.47 \pm 0.01 \text{ g cm}^{-3}$), granulometry (0.297 mm), pH (10.01 ± 0.02), pH zero load point (pH_{ZLP}) (7.49 ± 0.01), volatile material content ($7.36 \pm 0.5 \%$), moisture Content ($2.22 \pm 0.1 \%$), ash content ($11.32 \pm 1 \%$), iodine value ($837.0 \pm 4.92 \text{ mg g}^{-1}$) and methylene blue ($113.5 \pm 1.57 \text{ mg g}^{-1}$).*

Keywords: pesticides, water supply, granular activated carbon.

1 INTRODUÇÃO

O termo agrotóxico, ao invés de defensivo agrícola, passou a ser utilizado no Brasil para definir os venenos agrícolas, os quais são ainda genericamente denominados pesticidas. Mais que a mudança da terminologia, esta expressão coloca em evidência a toxicidade desses compostos ao meio ambiente e à saúde humana. Os agrotóxicos carbamatos possuem uma ampla variedade de aplicações agrícolas e são encontrados nos diferentes subgrupos de agrotóxicos, tais como herbicidas, inseticidas e fungicidas (CHATURVEDI et al., 2012).

Estes agrotóxicos são classificados como compostos instáveis derivados do ácido carbâmico ($\text{H}_2\text{N-COOH}$) e são identificados pela presença das ligações O-CO-NH (ADAMS;

BARON, 1965). Comumente os carbamatos têm sido submetidos à aplicação foliar nas culturas de abacaxi, abóbora, algodão, alho, banana, batata, cebola, couve-flor, feijão, maçã, pepino, repolho, tomate, brócolis, café, couve, milho, soja, trigo; aplicação no solo nas culturas de algodão, amendoim, arroz, banana, café, cana-de-açúcar, cenoura, feijão, fumo, milho, repolho, tomate e trigo; e aplicação em sementes de algodão, arroz, feijão, milho e trigo (ANVISA, 2017).

No entanto, o problema do uso intensivo destes agrotóxicos se agrava, pois as culturas tratadas em geral não assimilam totalmente estes compostos, mantendo-os dispostos no meio ambiente em concentrações que variam de alguns $\mu\text{g dm}^{-3}$ a centenas de mg dm^{-3} (GRGUR; MIJIN, 2014). E, segundo o Atlas de Saneamento publicado em 2011, o qual traz informações sobre a contaminação das águas superficiais utilizadas para o abastecimento nos municípios brasileiros, os agrotóxicos são considerados a segunda maior causa de contaminação destes mananciais (IBGE, 2011).

Estes compostos possuem como principais rotas de contato com ser humano, o solo após a sua aplicação nas agrícolas, especialmente na zona rural (ANVISA, 2017), os mananciais hídricos por processo de lixiviação e escoamento superficial e as águas de abastecimento público devido à reduzida capacidade de remoção destes compostos por parte do tratamento convencional de potabilização de água.

Quando a população é exposta a carbamatos, os principais efeitos colaterais estão vinculados a desregulação do sistema imunológico, predisposição para diferentes tipos de cânceres (DHOUIB et al., 2016), hipotireoidismo, insuficiência respiratória, dispneia, broncorreia, miofasciculações, ansiedade, fraqueza, tremores, sudorese, hipotensão, taquicardia, náuseas, hipotermia, convulsões, cianose e coma (CCI, 1998). Desta forma, a remoção de agrotóxicos das águas utilizadas para o consumo humano tornou-se de grande interesse público, devido aos efeitos deletérios à saúde, mesmo quando detectados em baixas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) (KARABELAS; PLAKAS, 2011).

No entanto, o tratamento convencional que contempla as etapas de clarificação, filtração e desinfecção comumente utilizadas para a potabilização de águas de abastecimento público no Brasil, não é considerado suficiente para remover eficientemente resíduos de agrotóxicos de forma a atingir o padrão de potabilidade e evitar riscos à saúde humana. Considera-se ainda que em zona rural, por vezes a população não possui acesso à água potável, pois comumente o tratamento convencional atende de forma centralizada as áreas com maior densidade populacional, deixando as populações de áreas rurais por vezes, expostas a ingestão de água contaminada por agrotóxicos.

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos EUA, a adsorção em carvão ativado tem sido considerada uma das tecnologias mais promissoras para a remoção de agrotóxicos da água de consumo humano. E, das possíveis formas de aplicação desse adsorvente para a remoção dos agrotóxicos carbamatos da água utilizada para o consumo humano, as colunas de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular (CALF-CAG) têm apresentado resultados promissores, pois removem agrotóxicos (KENNEDY et al., 2015), sem a geração de subprodutos de transformação (RUHL et al., 2014), e possibilitam a regeneração do material adsorvente, tornando o seu uso vantajoso do ponto de vista ambiental (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Esta tecnologia destaca-se ainda pela insensibilidade a substâncias tóxicas.

Entretanto, não se pode generalizar que qualquer tipo de carvão ativado irá adsorver qualquer substância orgânica indesejável na água. Assim, o conhecimento prévio do adsorvente e a sua capacidade de remoção de substâncias específicas são imprescindíveis para a seleção apropriada deste adsorvente (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Neste sentido, o objetivo desta pesquisa consistiu em identificar a influência das

características físicas, químicas e estruturais do CAG oriundo de *Orbignya phalerata*, bem como a sua aplicação em CALF-CAG para a remoção dos agrotóxicos carbaril, metomil e carbofurano da água de abastecimento público.

2 METODOLOGIA

A presente pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Potabilização das Águas (LAPOA), localizado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis/SC, Brasil. A água utilizada foi tratada por sistema convencional, posteriormente coletada no LAPOA e fortificada com $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de carbaril, metomil e carbofurano, para fins de identificação da remoção destes agrotóxicos por meio da tecnologia de adsorção em leito fixo de CAG.

2.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAG

Os parâmetros físicos, químicos e estruturais do CAG e seus respectivos métodos de avaliação foram: área superficial (BET, 1938); tamanho e volume de poro (BJH, 1951); densidade aparente - MB3413 (ABNT, 1991); granulometria - D2862-97 (ASTM, 1999); pH - 4500 (APHA, 2012); pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) (REGALBUTO; ROBLES, 2004); teor de material volátil - D1762-84 (ASTM, 2013); teor de umidade - D2867-09 ASTM (2014); teor de cinzas - D2866-11 (2011); índice de iodo - MB3410 (ABNT, 1991; índice de iodo e azul de metileno - MB3410 ABNT (1991). As imagens do CAG foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com exceção da análise estrutural (área de superfície, tamanho), todas as análises foram realizadas em duplicata.

2.2 SATURAÇÃO DA CALF-CAG EM ESCALA PILOTO

Os valores dos principais parâmetros de dimensionamento da coluna de adsorção em escala piloto foram: 40 cm de altura total; 10 cm de altura do leito de CAG; 17 mm de diâmetro interno da CALF-CAG; 3 cm de camada suporte composta por esferas de vidro de 1 e 3 mm de diâmetro; 0,297 mm de granulometria média do CAG; 0,60 min de tempo de contato de leito vazio (TCLV) e taxa de aplicação superficial (TAS) de $240 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Alíquotas de 100 mL de água bruta e tratada foram coletadas na entrada e saída da coluna de adsorção a cada 4 h. Em seguida, por meio da técnica analítica em cromatografia líquida de alta eficiência com derivatização pós-coluna realizou-se a detecção e quantificação dos agrotóxicos carbamatos. Na Figura 1 encontra-se a representação esquemática da CALF-CAG em escala piloto.

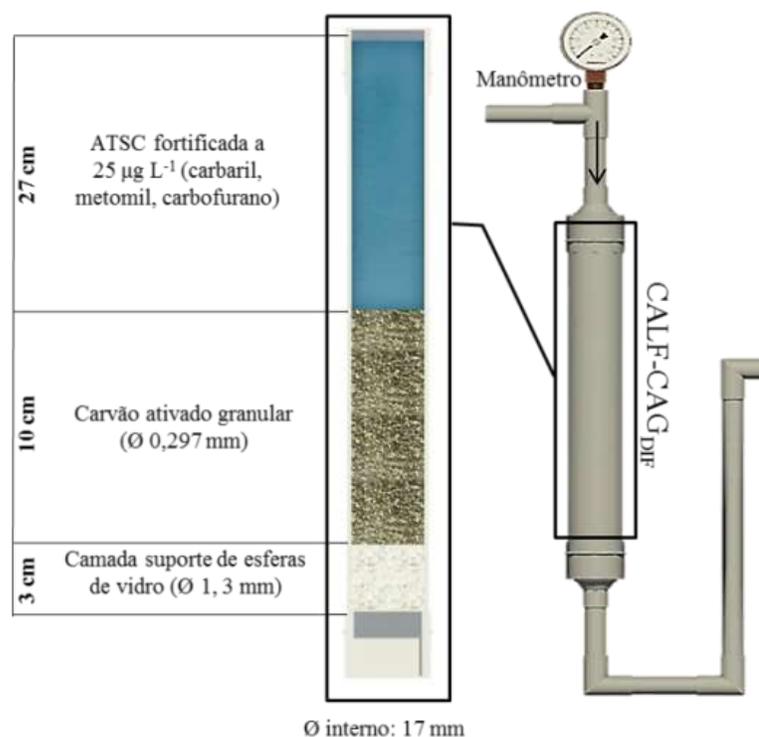


Figura 1. Representação esquemática da coluna de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular em escala piloto. Nota: (↓) fluxo descendente.

3 RESULTADOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAG

A granulometria do CAG (0,297 mm) aplicada a CALF-CAG permitiu manter a relação entre o diâmetro interno da coluna de adsorção e o diâmetro médio de CAG próximo a 50. Essa relação é considerada importante para evitar fluxos preferenciais próximos da parede da coluna de adsorção (ASTM, 2014).

O CAG possui um teor de cinzas de $11,32 \% \pm 1 \%$. Em geral, a quantidade de cinza presente no CAG está diretamente relacionada à presença de compostos inorgânicos no material precursor de CAG (SMÍSEK; CERNÝ, 1967). Sendo assim, quanto menor o teor de cinzas, maior a capacidade de adsorção, uma vez que os adsorvatos em questão (carbaril, metomil e carbofurano) devem ser adsorvidos nas superfícies orgânicas do CAG, e o teor de cinzas está diretamente relacionado às superfícies inorgânicas.

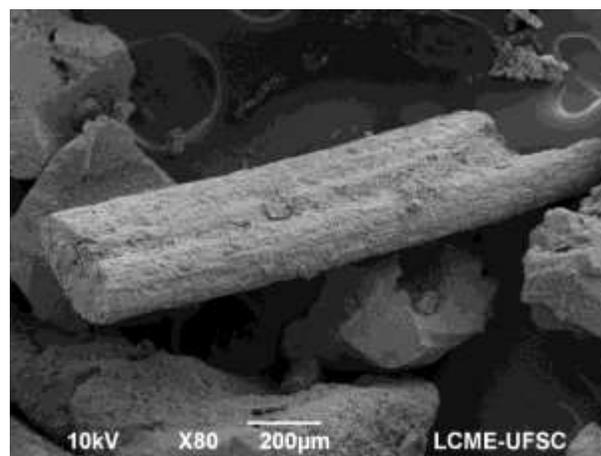
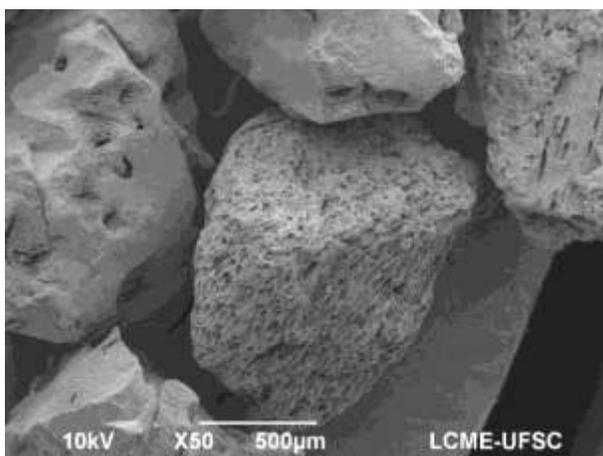
O teor de material volátil do CAG pode afetar diretamente a sua área superficial e a distribuição de poros. Um alto teor de materiais voláteis geralmente significa valores baixos de área superficial. O resultado do teor de materiais voláteis deste CAG corrobora com a análise de BET, a qual demonstrou que o CAG possui área superficial elevada ($754,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), consequentemente baixo teor de materiais voláteis ($7,36 \pm 0,5 \%$).

O teor de umidade do adsorvente é diretamente proporcional à geração de cinzas do CAG (NOGUEIRA; LORA, 2003), e ambos contribuem para a regeneração (reativação) do material adsorvente, após a sua completa saturação, desta forma torna o uso do CAG mais promissor do ponto de vista ambiental e se comparado ao carvão ativado em pó, o qual comumente é aplicado à potabilização de água.

O conhecimento sobre a umidade do CAG ($2,22 \% \pm 0,1 \%$) é importante para a regeneração (reativação) do material adsorvente, após a sua completa saturação. Este reduzido percentual de umidade no adsorvente contribui para tornar o seu uso vantajoso do ponto de vista ambiental (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

O CAG possui microporos e mesoporos em sua estrutura, conforme os valores respectivos ao tamanho e ao volume médio de poros. Este resultado também pode ser descrito por meio dos valores do índice de iodo e do índice de azul de metileno. O número de iodo fornece um índice de porosidade em relação aos microporos do CAG, enquanto que o índice de azul de metileno permite identificar a capacidade de adsorção nos mesoporos do CAG devido ao tamanho da molécula de azul de metileno, típica dos mesopores (JIS, 1991).

Analisando conjuntamente os valores de área superficial ($754,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), tamanho médio de poros ($20,79 \text{ \AA}$) e volume médio de poros do CAG ($0,037 \pm 0,001 \text{ g cm}^{-3}$) constata-se a boa capacidade de adsorção deste adsorvente. O desempenho do CAG em relação à adsorção está relacionado também à estrutura do adsorvente, que em geral considera a elevada área superficial, a presença e o seu volume de poros disponível no adsorvente (MATSUI et al., 2012). Esses parâmetros também são responsáveis por determinar o tempo de uso de material adsorvente na coluna de adsorção, que pode variar de alguns dias a meses, até que o adsorvente não consiga alcançar a remoção desejada do contaminante devido à saturação de seus poros (ZACHMAN; SUMMERS, 2010). Na Figura 2 encontram-se as imagens do CAG obtidas por meio de MEV.



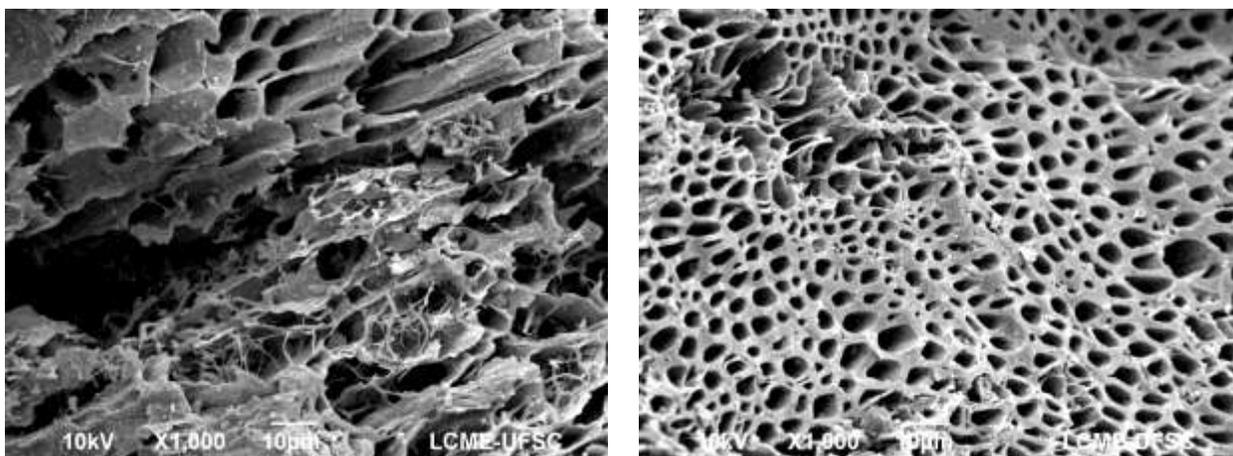


Figura 2. Micrografia eletrônica de varredura do adsorvente CAG previamente a adsorção em leito fixo de CAG.

Observa-se nas imagens do CAG obtidas por meio de MEV uma estrutura porosa regular e bem definida. Este recurso favorece a adsorção de agrotóxicos, uma vez que os microporos e mesoporos não estão diretamente acessíveis à superfície, fazendo com que os micropoluentes utilizem os macroporos como via de transporte evitando desta forma a sua rápida obstrução e consequentemente permitindo a maior eficiência da adsorção ao longo do tempo de utilização do CAG (GULLÓN; FONT, 2000).

3.2 INFLUÊNCIA DAS DIFERENTES GRANULOMETRIAS DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR PARA A REMOÇÃO DOS AGROTÓXICOS CARBAMATOS CARBARIL, METOMIL E CARBOFURANO POR ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

A fim confirmar a capacidade de adsorção do CAG manteve-se a concentração inicial de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada carbamato e 0,10 g de CAG de diâmetro médio de 0,125; 0,297; 0,5; 1; 1,41 e 2 mm em reator batelada, por um período de 30 min, sob agitação (200 RPM) e temperatura (25°C) constantes.

Os resultados da eficiência de remoção de carbaril, metomil e carbofurano por CAG obtidos por meio da CLAE com detector de fluorescência e derivatização pós-coluna estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Remoção de carbamatos por diferentes diâmetros de CAG.

Diâmetro do CAG (mm)	Remoção de carbamatos (%)		
	Carbaril	Metomil	Carbofurano
0,125	100 ± 0,00	100 ± 0,00	100 ± 0,00
0,297	100 ± 0,00	100 ± 0,00	100 ± 0,00
0,5	99,87 ± 0,83	93,44 ± 1,86	96,51 ± 1,01
1	95,2 ± 0,72	90,39 ± 1,01	93,29 ± 0,88

1,41	83,48 ± 1,08	74,92 ± 2,18	79,28 ± 0,91
2	42,28 ± 1,14	31,86 ± 1,41	55,56 ± 1,09

Verificou-se que quanto menor o diâmetro médio da partícula GAC, maior a eficiência na remoção dos carbamatos. Porque quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial total disponível para o contato entre os adsorvatos e o adsorvente.

No entanto, de acordo com Petrie et al. (1993), quanto menor o diâmetro do adsorvente, menos indicado é a sua aplicação em CALF, pois o leito fixo de CAG poderá facilmente colmatar devido ao reduzido diâmetro médio do CAG. Segundo os mesmos autores, o diâmetro médio do CAG para a eficiência máxima de remoção de carbamato em coluna de adsorção deve-se situar-se entre 0,425 e 1,180 mm.

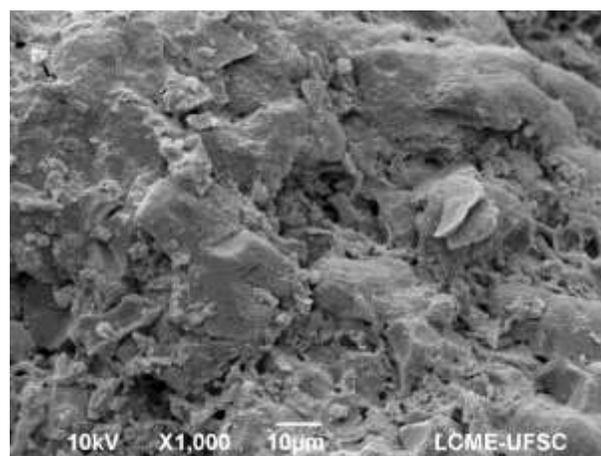
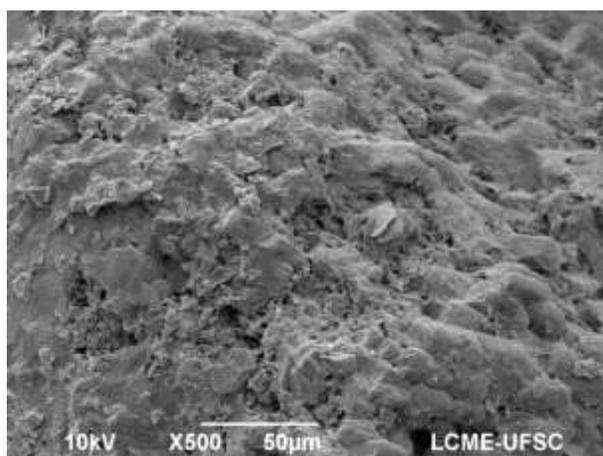
3.3 SATURAÇÃO DA CALF-CAG POR AGROTÓXICOS CARBAMATOS

O tempo de operação total da CALF-CAG_{DIP} em escala piloto foi de 220 h, sendo este um tempo suficiente para identificar a saturação do CAG em relação aos carbamatos.

A água tratada por sistema convencional não apresentou cloro residual livre ($\leq 0,01 \text{ mg L}^{-1}$), portanto, este agente oxidante não promoveu alteração na concentração dos carbamatos. A oxidação química da superfície do CAG por cloro aumenta o número de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão e acarreta na diminuição da sua capacidade de adsorção (MASON et al, 1990).

O pH da ATSC permaneceu próximo da neutralidade ($6,53 \pm 0,15$), estando abaixo de pH_{pcz} ($7,49 \pm 0,01$). Desta forma, os locais ativos protonados estavam presentes aumentando o caráter hidrofílico da superfície do CAG e, conseqüentemente favorecendo a adsorção (GUILARDUCI et al., 2006).

Na Figura 3 pode-se observar a saturação do CAG por meio das MEV.



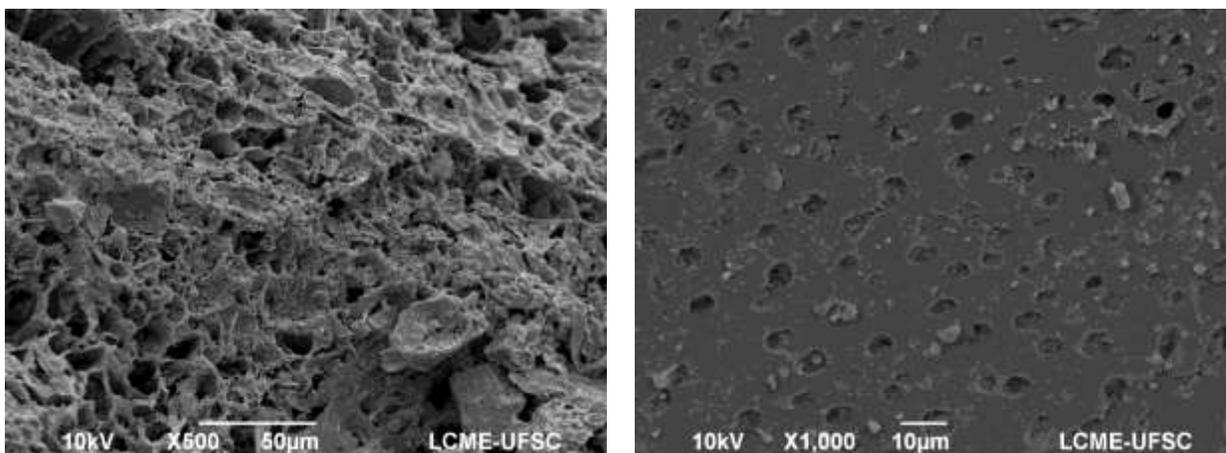


Figura 3. Micrografia eletrônica de varredura do adsorvente CAG após a adsorção em leito fixo de CAG.

4 CONCLUSÕES

Considerado o objetivo proposto nesta pesquisa conclui-se que as características físico-químicas e estruturais do CAG, área superficial, tamanho e volume de poro, densidade aparente, granulometria, pH, pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), teor de material volátil, teor de umidade, teor de cinzas, índice de iodo e índice de iodo e azul de metileno, bem como a sua aplicação em coluna de leito fixo influenciaram diretamente na remoção dos agrotóxicos carbaril, metomil e carbofurano da água de abastecimento público.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa e ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina pela realização dos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Carvão ativado pulverizado - determinação do número de iodo**. MB3410. Rio de Janeiro. 1991.

ADAMS, P., BARON, F. A. Esters of carbamic acid, New Jersey: **Chemical Reviews**, 65 (5), 567-602. 1965.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Monografia de agrotóxicos**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/registros>

eautorizacoes/agrotoxicos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas. 2017, acessado em 17 de fevereiro de 2018. 2018.

CENTRO DE CONTROLE DE INTOXICAÇÕES (CCI). **Intoxicações exógenas agudas por carbamatos, organofosforados, compostos bupiridílicos e piretróides**. Disponível em: [http://www.cvs.saude.sp.gov.br/zip/intoxicacoes%20agudas%20%20carbamatos%20e%20organo clorados.pdf](http://www.cvs.saude.sp.gov.br/zip/intoxicacoes%20agudas%20%20carbamatos%20e%20organo%20clorados.pdf). Acesso em: 10 de março de 2018. 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS(ASTM). **Standard test method for particle size distribution of granular activated carbon**. D2862-97. West Conshohocken: ASTM. 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS(ASTM). **Standard test method for chemical analysis of wood charcoal**. D1762-84. West Conshohocken: ASTM.2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS(ASTM). **Standard test methods for moisture in activated carbon**. D2867-09. West Conshohocken: ASTM.2014.

BARRET, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isothermas. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-379, 1951. 2012.

CHATURVEDI, A. K; MISHRA, V. Carbon dioxide: Versatile, cheap and safe alternative in the syntheses of organic carbamates. **Current Organic Chemistry**, 16 (13), 1609-1635.

BRUNAUER, S., EMMET, T. H., TELLER, F. Adsorption of gases in multimolecular layers, **Journal of American Chemical Society**, 60 (2), 309-319, 1938. 2005.

DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª ed. São Paulo: Editora RIMA, v. 2. 2005.

DHOUIB, I. B., ANNABI, A., JALLOULI, M., MARZOUKI, S., GHARBI, S. N., ELFAZAA, S., LASRAM, M.M.. Carbamates pesticides induced immunotoxicity and carcinogenicity in human: A review, **Journal of applied biomedicine**, 14, 85–90.2016.

GRGUR, B. N., MIJIN, D. Z. A kinetics study of the Methomyl electrochemical degradation in the chloride containing solutions, **Applied Catalysis B: Environmental**, 147, 429- 438. 2014.

GUILARDUCI, V. V. S., MESQUITA, J. P., MARTELLI, P. B., GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, **Química Nova**, 29, 226–1232.2006.

GULLÓN, M., FONT, R. Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers, **Water Research**, 35, (2), 516-520.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Atlas de Saneamento. Rio de Janeiro. 252 pp. 2011.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD (JIS). **Test methods for activated carbon**. 1474. Tokyo: Japanese Standards Association, 1991.

KARABELAS, A., PLAKAS, K. Membrane Treatment of Potable Water for Pesticides Removal. In: Soloneski 362 S, Larramendy ML (ed.), *Herbicides, Theory and Applications*. **Croatia: Published Intech**. 2011.

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**, 68 (1), 238-248. 2015.

MASON, Y. Z., CHOSHEN, E., RAV-ACHA, C. Carbamate insecticides: removal from water by chlorination and ozonation, **Water Research**, 24 (1), 11-21.1990.

MATSUI, Y., YOSHIDA, T., NAKAO, S., DETLEF, R. U., KNAPPE, D. R. U., MATSUSHITA, T. Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine and conventionally sized powdered activated carbons, **Water Research**, 46 (15), 4741- 4749.

NOGUEIRA, J. M. F., SANDRA, T., SANDRA, P. Considerations on ultra-trace analysis of carbamates in water samples, **Journal of Chromatography A**, 996, 133-140.

PETRIE, A. J., MELVIN, M. A. L., PLANE, N. H., LITTLEJOHN, J. W. The effectiveness of water treatment processes for removal of herbicides, **The Science of the Total Environment**, 35, (1-3), 161-169. 1993.

SMÍSEK, M., CERNÝ, S. **Active Carbon: manufacture, properties and applications**. Amsterdam: Elsevier. 1967.

REGALBUTO, J. R., ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illionis: Chicago.2004.

ZACHMAN, B. A., SUMMERS, R. S. (2010). Modeling TOC breakthrough in granular activated carbon adsorbers, **Journal of Environmental Engineering**, 136, 204-210. 2010.