

REMOÇÃO DOS HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONA DE ÁGUA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

REMOVAL OF THE HERBICIDES DIURON AND HEXAZINONE FROM WATER BY ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON

Maristela Silva Martinez

Doutora em Físico-Química/ IQSC/USP, docente do Curso de Mestrado em tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP.

Ana Vera de Toledo Piza

Mestre em Tecnologia Ambiental/UNAERP

Angela Di Bernardo Dantas

Doutora em Hidráulica e Saneamento/EESC/USP, docente do Curso de Mestrado em tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP.

Cristina F. P. R. Paschoalato, Doutora em Hidráulica e Saneamento/EESC/USP, docente do Curso de Mestrado em tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP.

Luiz Di Bernardo

Doutor em Hidráulica e Saneamento/EESC/USP, docente do Curso de Mestrado em tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP.

*Mestrado em Tecnologia Ambiental, Universidade de Ribeirão Preto/ UNAERP, Avenida Costabile Romano, 2201 CEP 14096-900 Ribeirão Preto-SP

Data de Entrada:
16-08-2010

Data de Aprovação:
31-08-2010

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da remoção dos herbicidas diuron e hexazinona em água contaminada com herbicida comercial, utilizando-se a adsorção em CAG e CAP de babaçu. Os carvões foram caracterizados e os estudos de adsorção foram realizados segundo a norma ASTM – D 3922-89 e ASTM D 3860–89 a. Solução 25 mg.L-1 de cada herbicida foi agitada com concentrações variáveis de carvão (10- 60 mg.L-1). Foram determinadas as concentrações de equilíbrio dos herbicidas por Cromatografia gasosa. Os dados das concentrações foram ajustados segundo a isoterma de Freundlich. Para uma dosagem de 50 mg.L-1 de carvão ativado foi observada uma adsorção de cerca de 80% do diuron e de 40% da hexazinona. Os resultados mostraram que o CAP e o CAG de babaçu são bons adsorventes para os compostos estudados, sendo mais efetivos na adsorção do herbicida diuron frente à hexazinona.

ABSTRACT

This is an investigation of the removal of the herbicides diuron and hexazinone from contaminated water by adsorption on GAC and PAC from the babassu palm. The activated carbons were characterized in terms of real density, water content, pH, iodine number, methylene blue index and ash content. Adsorption studies were accomplished according to the standards ASTM – D 3922-89 and ASTM D 3860–89a by stirring a solution of the herbicide (0,0992 mmol.L-1 of hexazinone and 0,107 mmol.L-1 of diuron) with acti-

vated carbon (concentrations ranging 10-60 mg.L-1). The herbicide concentrations were determined by gas chromatography and the concentration data were adjusted by means of the Freundlich isotherm. Eighty percent of the initial diuron was adsorbed on activated carbon at a concentration of 50 mg.L-1. This same carbon concentration adsorbed 40% hexazinone. In conclusion, PAC and GAC from the babassu palm are good adsorbents for the studied herbicides. The activated carbons adsorb diuron more efficiently than hexazinone.

PALAVRAS-CHAVE: Carvão Ativado, Diuron, Hexazinona, Adsorção, Isoterma

KEYWORDS: Activated Carbon; Diuron; Hexazinone; adsorption; isotherm

1. INTRODUÇÃO

O uso indiscriminado de agroquímicos nos cultivos agrícolas em geral tem provocado a contaminação de solos e águas superficiais e subterrâneas. O uso destes produtos levou a contaminação dos solos de mais da metade dos estados americanos, onde foram observadas concentrações superiores a 5000mg.L-1 de atrazina, 3900mg.L-1 de diuron e 1900mg.L-1 de parathion. (PARSONS & WITT, 1989; WINTERLIN et al, 1989; CERDEIRA, 2001).

O Brasil é o maior produtor de etanol de cana de açúcar do mundo e ocupa posição de liderança na tecnologia de sua produção. Os avanços tecnológicos permitem que a produtividade seja destacada e os custos de produção bem inferiores aos dos concorrentes internacionais (FAPESP, 2007).

Os herbicidas diuron e hexazinona, dentre outros, vêm sendo aplicados intensamente no cultivo de cana de açúcar. Estes herbicidas possuem alto potencial de lixiviação e, conseqüentemente, podem atingir as águas subterrâneas (JACOMINI, 2006).

No período de 1996 a 1999, em Ribeirão Preto, na área de recarga do aquífero Guarani, foram encontrados resíduos de diuron. Apesar de estar em concentrações abaixo do permitido pela Organização Mundial de Saúde - OMS, a contaminação está ocorrendo rapidamente em solos arenosos, necessitando de investigações mais detalhadas (PESSOA, 1999)

A hexazinona é um herbicida pertencente ao grupo químico triazinona e seu uso é a aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes na cultura de cana de açúcar. Sua fórmula bruta é C₁₂H₂₀N₄O₂. A Hexazinona apresenta classificação toxicológica classe III – mediantemente tóxica.

O Diuron é um herbicida pertencente ao grupo químico da uréia, apresentado sob a forma de suspensão concentrada com eficiência no controle de plantas daninhas tanto em pré como em pós-emergência precoce. É também indicado para as culturas de algodão, café, cana de açúcar e citros. Sua fórmula bruta C₉H₁₀Cl₂N₂O. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o diuron apresenta classificação – Classe IV (pouco tóxico).

A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado (CA) é uma das tecnologias mais importantes utilizada para tratamento de água de abastecimento e no tratamento de efluentes industriais. (MCCABE, et al., 1993, Nagano et al, 2000; JUANG et al, 2002; Najm et al (1991); Petrie et al (1993); Coelho (2003), Coelho et al (2005), Silva (2005), Kuroda et al (2005), Veras et al (2007), Brandão et al (2007).

O CA é um adsorvente microporoso que pode ser obtido de uma variedade de materiais carbonáceos, incluindo madeira, hulha, lignina, casca de coco, açúcares etc. (BAÇAOUNI et al, 2001; DAGUERRE, et al, 2000; DAGUERRA et al, 2001; NOURI et al, 2004; GARCIA et al, 2001); seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. A estrutura do CA é basicamente constituída por uma base grafítica em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais. O oxigênio é o principal átomo que aparece na rede de carbono, presente principalmente nos grupos funcionais carbonila, carboxila, hidroxila e enóis. Estes grupos superficiais influenciam a reatividade e as propriedades de adsorção do material. O CA pode ser modificado através de tratamento térmico, oxidação e impregnação com vários compostos orgânicos e inorgânicos. (FIGUEIREDO et al, 1999; CHEN et al, 2003)

Atualmente, a literatura sobre o assunto é concordante de que a sorção de compostos orgânicos em CA é controlada basicamente por interações físicas e químicas, em que tanto os microporos quanto as propriedades ácido-base da superfície tem papel essencial no mecanismo do processo. (Dabrowski et al, 2005)

Uma das mais importantes características de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele pode acumular. Conforme Crittendem (1987), a isoterma é o melhor método para se avaliar a adsorção em carvão ativado, por reduzir o tempo necessário para se encontrar o equilíbrio e a possibilidade de biodegradação da molécula do adsorvato durante o ensaio de adsorção. Existem diversos modelos matemáticos para descrever as isotermas de adsorção. As duas equações mais comuns são a isoterma de Langmuir e a de Freundlich.

Este trabalho apresenta o estudo da cinética de remoção dos herbicidas diuron e hexazinona em água artificialmente contaminadas utilizando-se a adsorção em carvão ativado granular e pulverizado.

2. METODOLOGIA

Os estudos utilizaram um carvão ativado granular (CAG) e um carvão ativado pulverizado (CAP), ambos de Bagaçu, previamente selecionados por Piza et al. 2008.

Caracterização dos Carvões

As amostras de carvão foram caracterizadas segundo a densidade real, teor de umidade, pH, número de iodo, índice de azul de metileno e teor de cinzas. Para a caracterização dos carvões, utilizaram-se os mesmos com granulometria inferior a 325 mesh.

Para determinação da umidade em base úmida, foi utilizado um analisador de umidade Sartorius Ud ha e para as medidas de pH, foi utilizado um potenciômetro digital com eletrodo de vidro combinado Analion.

O número de iodo foi determinado conforme a norma MB – 3410 da ABNT.

As determinações do índice de azul de metileno (AZM) foram realizadas segundo a norma JIS K 1474 da Japanese Industrial Standard.

O teor de cinzas foi determinado por método gravimétrico após aquecimento em mufla a 800°C.

Estudos de Adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados segundo as normas ASTM – D 3922-89 e ASTM D 3860-89 a. Todos os ensaios foram realizados em quadruplicata. Os Ensaio foram realizados separadamente para diuron e hexazinona. As soluções 25mg/L de cada herbicida foram preparadas com água Milli Q utilizando hexazinona 98,1% em massa e diuron 98,6% em massa gentilmente cedidos pela Dupont do Brasil S.A. Para esses ensaios foram pesadas 10 massas de carvão entre 10mg e 60mg. Cada massa foi transferida para um frasco de vidro com tampa onde foi adicionado 10mL de solução tampão fosfato e 40mL de água milliQ. As amostras então foram colocadas sob vácuo por 3 horas. Em seguida cada frasco recebeu a adição de 25mg/L da solução do herbicida em estudo e colocadas na mesa agitadora tipo Shaker a 160rpm por 2 horas a 250C. As amostras foram filtradas em papel Whatman 40 e depois em membrana de 0,45µm. Foram separados 100mL de cada amostra em frascos de vidro para a devida extração e análise cromatográfica de hexazinona ou diuron.

Extração e Análises dos Herbicidas

A extração em fase sólida foi feita em um sistema a vácuo com cartucho C –18. A fase sólida foi ativada com adição de 10mL de metanol em incremento de 1mL e em seguida foi passado 100mL da amostra. A eluição foi realizada com 25mL de metanol em incrementos de 5mL.

As análises cromatográficas foram realizadas segundo metodologia USEPA 507 (1995) adaptada. Foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector de nitrogênio e fósforo (CG - DNP) Varian modelo CP3800. A coluna utilizada foi da Factorfour Capillary Column, modelo Vf – 5ms 30m x 0,25mm ID e 0,25µm de filme. As condições de operação foram: corrente de pérola de 3300A, temperatura do injetor de 250°C e temperatura do detector de 300°C, rampa de aquecimento de 120°C por 1min, uma velocidade de 6°C.min-1 até 180°C e uma velocidade de 15°C/min até atingir 300°C onde permanece por 2,5min totalizando um tempo de corrida de 21,30min.

Isotermas de Adsorção

Os resultados foram ajustados pela isoterma de Freundlich. A equação da isoterma é descrita conforme a Equação 1. respeitando limites estabelecidos nas normas técnicas, em especial as declividades, o que implica em uma diminuição contínua das cotas, ao longo de cada trecho de

canalização, de montante para jusante. Tendo em vista a manutenção de velocidades de escoamento, tais que consigam garantir condições de tensão trativa maior ou igual a 1 Pa, isto faz com que cada trecho será projetado em função de uma declividade mínima.

Para que os custos com escavações e instalação das canalizações sejam viáveis é recomendado procurar a concordância entre o sentido do escoamento nos condutos e a declividade natural do terreno, respeitando a declividade mínima exigida para cada trecho projetado (MACINTYRE, 1997).

Porém, nem sempre se tem condições topográficas onde a superfície do terreno apresente tais situações e, assim,

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (1)$$

Sendo:

Q_e : quantidade de adsorvato adsorvida (mg.g-1);

C_e : concentração de equilíbrio (mg.L-1);

K_f : capacidade de adsorção do adsorvente para o adsorvato (mg.g-1);

1/n : afinidade entre adsorvato e adsorvente (L.g-1).

O parâmetro K_f indica a capacidade de adsorção do adsorvente para o adsorvato. Portanto, quanto maior o K_f maior será sua capacidade de adsorção. A constante 1/n verifica o quanto é espontânea e forte a adsorção, ou seja, a existência de afinidade entre adsorvato e adsorvente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados das caracterizações dos carvões estudados.

Tabela 1 - Resultados da caracterização dos carvões ativados

Tipo de Carvão	Matéria - Prima	Densidade (g.cm ⁻³)	Umidade (% p/p)	pH	Índice de Azul de Metileno (mg.g ⁻¹)	Número de Iodo (mg.g ⁻¹)
CAP	Babaçu	2,4229	6,38	9,57	120	939,10
CAG	Babaçu	2,9001	3,55	9,55	170	1028,80

O pH é um parâmetro importante a ser estudado porque pode ter um efeito significativo nas características da adsorção, uma vez que determina as interações eletrostáticas. Desta forma, o pH da solução determina a carga superficial do carvão e a dissociação do eletrólito. Os resultados apontaram que os carvões estudados neste trabalho são alcalinos. Segundo Jaguaribe et al (2005), o que determina a natureza ácida ou básica de um carvão ativado depende de sua preparação e dos grupos químicos ligados à sua superfície, bem como o tipo de tratamento a que o carvão foi submetido. Portanto, os resultados indicam a existência de grupamentos químicos básicos ligados à estrutura do carvão analisado. Segundo Baçaoui et al (2001), a molécula de iodo é facilmente adsorvida no carvão ativado devido ao seu pequeno tamanho (aproximadamente 0,27nm) permitindo a penetração em microporos. O número de iodo

é muito usado para representar a quantidade de microporos presentes em uma amostra de carvão. O número de iodo mínimo recomendado pela American Water Works Association (AWWA) para o carvão ser utilizado na remoção de compostos de baixo peso molecular é de 500 mg.g-1. Na Tabela 1 observa-se que os carvões estudados apresentam NI cerca de 90% maior que o valor considerado pela AWWA.

Segundo Jaguaribe et al. (2001), o índice de azul de metileno vem sendo utilizado como um parâmetro para estimar a mesoporosidade do carvão ativado. O índice de azul de metileno fornece uma indicação da capacidade do carvão ativado em adsorver moléculas semelhantes ao azul de metileno e está relacionado com diâmetro dos poros que deve ser maior que 1,5nm. No Brasil, não há parâmetros mínimos estabelecidos em relação ao índice de azul de metileno como acontece com o número de iodo mas, segundo Baçaoui et al (2001), em Marrocos, o limite mínimo de adsorção de azul de metileno é 180mg.g-1 de carvão. Os carvões estudados apresentam o IAM menores que o valor indicado em Marrocos.

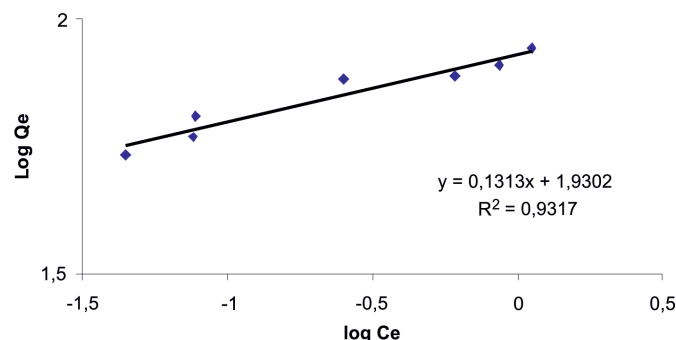


Figura 1 – Isoterma de Freundlich para adsorção do herbicida Hexazinona em carvão ativado pulverizado (CAP) de babaçu.

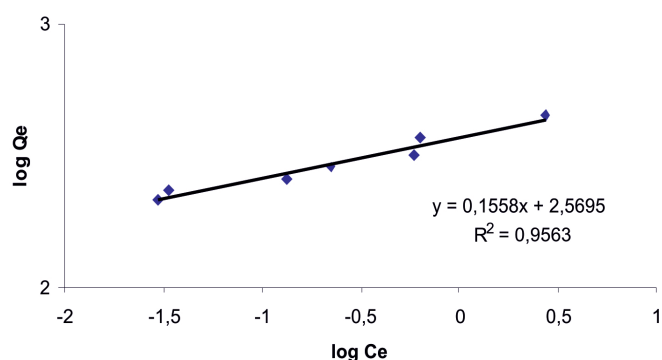


Figura 2 – Isoterma de Freundlich para adsorção do herbicida Diuron em carvão ativado granular (CAG) de babaçu.

Baseado nos resultados das concentrações de equilíbrio dos herbicidas hexazinona e diuron, foram construídas as isotermas de Freundlich para os CAP e CAG de babaçu, apresentadas nas figuras 01 e 02. Na tabela 2 encontram-se as médias dos valores dos seguintes parâmetros de adsorção da hexazinona e diuron: constante de capacidade adsorvativa de Freundlich (K_f); constante de afinidade adsorvativa de Freundlich (1/n) e os coeficientes de ajuste das equações aos pontos experimentais (R²).

Tabela 2 Parâmetros de Adsorção das isotermas de Freundlich para os herbicidas hexazinona e diuron

Tipo de Carvão	Herbicida	1/n L.g ⁻¹	Kf mg.g ⁻¹	R ²
CAP	Hexazinona	0,135	97,08	0,902
CAG	Hexazinona	0,241	124,82	0,900
CAP	Diuron	0,217	382,10	0,926
CAG	Diuron	0,155	371,00	0,956

Analisando-se a Tabela 2 e as Figuras 01 e 02, verifica-se através dos parâmetros de adsorção que tanto o CAG quanto o CAP de babaçu são eficientes na remoção do herbicida diuron uma vez que apresentaram uma constante de capacidade adsorptiva – kf acima de 350 e a afinidade adsorptiva menor que 1. O ajuste dos pontos experimentais ao modelo de Freundlich - R² foi cerca de 0,9 que indica um ajuste satisfatório para as condições experimentais. Essa eficiência pode ser decorrente do fato do herbicida diuron ter caráter neutro. Como a adsorção sofre uma grande influência do pH e as formas ionizadas tendem a ser estabilizadas por interação com a água, a adsorção de formas neutras é mais forte. Já a adsorção do herbicida hexazinona foi relativamente baixa em ambos os carvões estudados. Uma possível explicação é o fato do herbicida hexazinona ter caráter básico assim como os carvões estudados.

Nas Figuras 3 e 4 estão apresentados os resultados do residual de diuron e hexazinona em função da dosagem de carvão ativado pulverizado.

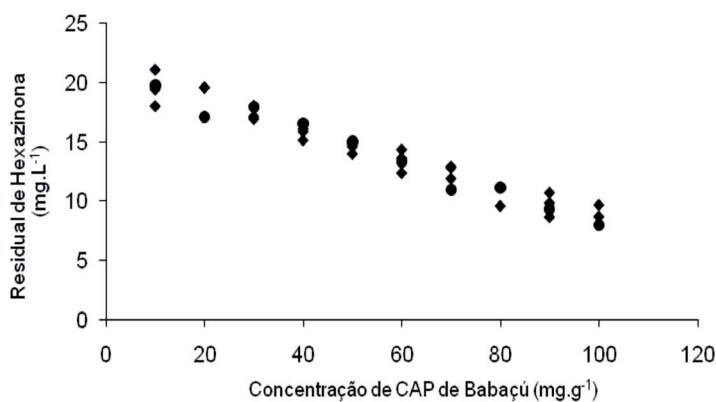


Figura 3 Residual de Hexazinona em função da concentração de CAP de Babaçu

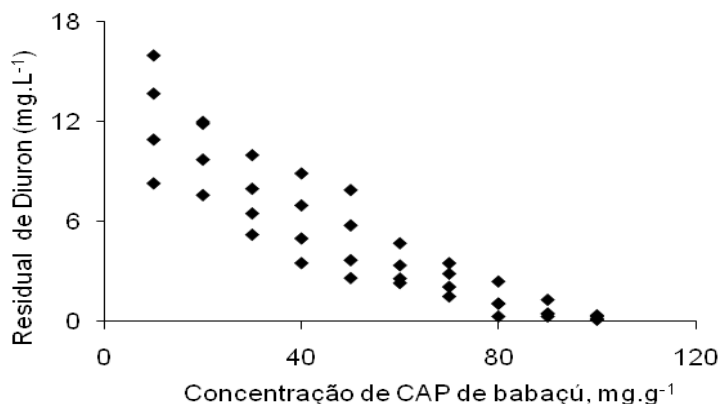


Figura 4 Residual de Diuron em função da concentração de CAP de babaçu

Observa-se que em ambos os casos há um decaimento com relação à dosagem de carvão. Através destes gráficos é possível estimar a dosagem de CAP necessária para a adsorção de cada herbicida.

Para o diuron, com uma dosagem inferior a 100 mg.L⁻¹ de carvão há a adsorção de 100% do herbicida (25mg.L⁻¹). Já para a hexazinona, uma dosagem de 100 mg.L⁻¹ de carvão adsorve 60% do herbicida.

É possível verificar que o residual de diuron decai mais acentuadamente que o da hexazinona confirmando o fato do herbicida diuron ser melhor adsorvido pelo CAP que o herbicida hexazinona.

4. CONCLUSÃO

Através da caracterização inicial, conclui-se que os carvões têm caráter alcalino e possuem número de iodo acima de 900 mg.g⁻¹ tanto para o CAP quanto para o CAG, sendo superior ao valor exigido em estações de tratamento de água no Brasil, que é de 600 mg.g⁻¹.

O índice de azul de metileno para o CAG apresentou resultados próximos a 180 mL.g⁻¹, índice adotado em Marrocos. Já o CAP apresentou índice de 120 mL.g⁻¹.

Nos estudos de adsorção, as isotermas de Freundlich mostraram maior eficiência na adsorção do herbicida diuron em relação à hexazinona, apresentando Kf superiores a 370 mg.g⁻¹ e 1/n inferiores a 0,21L.g⁻¹. Para a hexazinona o Kf obtido foi inferior a 130 mg.g⁻¹.

Os resultados obtidos no presente trabalho permitiram concluir que o CAP e o CAG de babaçu se mostraram mais efetivos na adsorção dos herbicidas diuron em relação à hexazinona.

Agradecimentos: FINEP/CNPq/PROSAB 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AWWA- American Water Association, 2005(a). Granular activated carbon. AWWA B604-05, 24p.
- BAÇAOU, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; TAN LUU, R. P.; MALDONADO-HODAR, F. J.; UTRILLA, J. R.; CASTILLA, C.M.; Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes, Carbon, v. 39, n. 3, p. 452-432, 2001.
- BRANDÃO, C. C. S. et al. Remoção de Saxitoxinas por Diferentes Tipos de Carvão Ativado em Pó Produzidos no Brasil. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais..., Belo Horizonte: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES 2007.
- CERDEIRA, A. L. ; SANTOS, N. ; PESSOA, M. C. P. ; GOMES, M. A. F. ; Lanchote, V. L. Herbicide Leaching on a Recharge Area of the Guarany Aquifer in Brazil. J. Environ. Sci. Health, Part B, v. 40, n.1, pp. 159-165, 2005.
- CHEN, J. P.; SHUNNIAN, W.; CHONG, K. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of Cooper adsorption. Carbon, v. 41, p 1979-1986, 2003.

- COELHO, E. R. C., VAZZOLER, H. Capacidade de Adsorção Frente às isotermas de Langmuir e Freundlich para Atrazina em Materiais Zeolíticos e Carbonosos Utilizados em Tratamento de Água na Remoção de Matéria Orgânica Natural e Sintética. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais..., Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES 2005.
- CRITTENDEN, J.C.; HAND, DW.; ARORA, H; LYKINS, B W. JR. Design considerations for GAC treatment of organic chemicals. *Journal AWWA*, v. 79, n.1, p. 74-82, 1998.
- DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon: a critical review. *Chemosphere*, v. 58, n. 8, p. 1049-1070, 2005.
- DAGUERRE, E.; GUILLOT, A.; PY, X. Microporosity of activated carbons produced from heat-treated and fractionated pitches. *Carbon*, v. 38, n. 1, p.59-64, 2000.
- DAGUERRE, E.; GUILLOT, A.; STOECKLI, F.; Activated carbons prepared from thermally and chemically treated petroleum and coal tar pitches. *Carbon*, v. 39, n. 8, p. 1279-1285, 2001.
- FAPESP (http://www.fapesp.br/publicacoes/livro_etanol.pdf) acessado em 13/18/2008.
- FIGUEIREDO, J. L. , PEREIRA, M. F. R. M.; FREITAS, M. A. AND ÓRFÃO, J. J. M.; Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, v.37, n.9, p.1379-1389, 1999.
- GARCIA, F. S.; ALONSO, A. M.; TASCÓN, J. M. D. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. *Carbon*, v. 39, n.7, p.1111-1115, 2001.
- JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L, BARRETO, M. C. S. AND ARAUJO, L. P. The Performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. *Braz. J. of Chemical Engineering*, v. 22, n.1, p. 41-47, 2005.
- JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS K 1474. Test methods for activated carbon, 1991.
- JUANG, R S.; WU, F C.; TSENG, R L.; Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids Surf. A* , v.201, p.191-199, 2002.
- KURODA, E.K. et al. Caracterização e Escolha do Tipo de Carvão Ativado a Ser Empregado no Tratamento de Águas Contendo Microcistinas. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.
- MCCABE, W. L; SMITH, J.; HARRIOT, P. Unit operations of Chemical Engineering. McGraw-Hill International Editions, V.2, 1993.
- NAGANO, S., TAMON, H.; ADZUMI, T.; NAKAGAWA, K.; SUZUKI, T. Activated carbon from municipal waste, *Carbon* v.38, n.6, p. 915-920, 2000.
- NAJM, I.N.; SNOEYINK, V.L.; RICHARD, Y. Using powdered activated carbon: a critical review. *J. Am. Water Works Assoc.*, 83, p 65-76, 1991.
- Nouri, S; Haghseresht, F. Adsorption of p-Nitrophenol in Untreated and Treated Activated Carbon, *Adsorption*, v. 10, n. 1, p.79-86, 2004.
- SNOEYINK, V. L.; WEBER, W. J.; 1967, The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups, *Environ. Sci. Technol.* 1, 3, 228.
- PAERSONS, B.; WITT, J.M. Pesticides in groundwater in the USA. A report of a 1988 survey of US states; Oregon State University Extension Service, 1989.
- PESSOA, M. C. P. Y, GOMES, M. A. F.; DORNELAS DE SOUSA, M. NICOLELLA, G.; CERDEIRA, A.L.; MONTICELLI, A. Simulação do movimento de herbicidas utilizados no monocultivo de cana de açúcar em latossolo Vermelho escuro da área de recarga do Aquífero Guarani em Ribeirão Preto, SP. *Revista Científica Rural*, v.4, n.1, p.15-24, 1999.
- 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*. V. 135, n. 1-3, p. 161-169, 1993
- SILVA, A. L. V. Remoção de Microcistinas de Águas para Abastecimento em Sistema que Associa Unidades de Adsorção por Carvão Ativado em Pó e Flotação por Ar Dissolvido em Escala de Laboratório. Dissertação de mestrado da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA. Determination of nitrogen and phosphorus containing pesticides in water by gás chromatography with a nitrogen-phosphorus detector. (1995). Method 507 Revision 2.1. Ohio USA.
- VERAS, D. F., BRANDÃO, C. C. S. Remoção do Perturbador Endócrino 17β -Estradiol por Diferentes Tipos de Carvão Ativado em Pó (CAP) Produzidos no Brasil – Avaliação em Escala de Bancada. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte, set.: 2007
- WINTERLIN, W., SEIBER, J. N., CRAIGMILL, A., BAIER, T., WOODROW, J., WALKER, G. Degradation of Pesticide Waste Taken From a Highly Contaminated Soil Evaporation Pit in California, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* V. 18, p. 734-747, 1989.