UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Nadja Lima Gorza

Remoção de Agrotóxicos em uma Instalação Piloto de Tratamento de Águas de Abastecimento do Tipo Convencional, Associado à Pré-Oxidação e Adsorção em Carvão Ativado Granular

VITÓRIA – ES

2012

Nadja Lima Gorza

Remoção de Agrotóxicos em uma Instalação Piloto de Tratamento de Águas de Abastecimento do Tipo Convencional, Associado à Pré-Oxidação e Adsorção em Carvão Ativado Granular

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora*:* Prof.ª. Dra. Edumar Ramos Cabral Coelho

VITÓRIA – ES

2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Gorza, Nadja Lima, 1962-
G675r Remoção de agrotóxicos em uma instalação piloto de tratamento de águas de abastecimento do tipo convencional, associado à pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular / Nadja Lima Gorza. – 2012.
134 f. : il.

Orientador: Edumar Ramos Cabral Coelho.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Produtos químicos agrícolas. 2. Água - Estações de tratamento. 3. Oxidação. 4. Carbono ativado. I. Coelho, Edumar Ramos Cabral. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 628

Dedico este trabalho ao meu esposo Leonardo, aos meus filhos Leonardo e Lívia e à minha mãe Neyde (in memorian).

AGRADECIMENTOS

*A **Deus**, que me ilumina e fortalece em todos os dias da minha jornada!*

A minha amada mãe Neyde, que me ensinou a sempre perseguir os meus sonhos e a nunca desistir!

Aos meus filhos Leonardo e Lívia que eu AMO acima de tudo nesse mundo!

Ao companheiro Leonardo, pessoa mais do que especial, que está ao meu lado em todos os momentos, aquele a quem admiro e quero bem.

A minha sogra Iliosa que me adotou como filha e é meu maior incentivo.

Aos meus irmãos Almir, Jane e Deyse e amigos Fabiane, Belmira, Benedito, Gobbi por seu apoio.

À Maria Alice, grande amiga , maior incentivadora e apoiadora.

Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Ferreira Mendonça e Prof. Dr. Maurício Luiz Sens, toda orientação crítica e contribuição à melhoria do método, da aplicação, e do rigor científico aplicado neste trabalho.

Á todos do LABSAN e à minha orientadora Prof.ª Edumar, por me ensinar e completar meu crescimento profissional.À profª Regina Keller pelo apoio e incentivo.

Á diretoria da CESAN, ao Eduardo e demais colegas, em especial, Ceresino, Márcia, Fátima, Jairo e Scarlett pelo apoio ao desenvolvimento do experimento.
Com muito amor e carinho, é para vocês a quem dedico este trabalho.

"Pela manhã semeia a tua semente, e à tarde não retires a tua mão, porque tu não sabes qual prosperará, se esta, se aquela, ou se ambas serão igualmente boas".

Eclesiastes 11:6

RESUMO

GORZA, N.L **Remoção de agrotóxicos em uma instalação piloto de tratamento de águas de abastecimento do tipo convencional, associado à pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

A contaminação das águas superficiais e águas subterrâneas com agrotóxicos é reconhecida por especialistas de vários países como um grande problema, devido à sua persistência no ambiente aquático e potenciais efeitos adversos à saúde. Entre as opções de tratamento de águas o processo eficaz para a remoção de agrotóxicos é a adsorção em carvão ativado, exceto para algumas substâncias polares. No entanto, a capacidade de adsorção do carvão ativado é afetada pela natureza e concentração dos contaminantes presentes na água bruta. Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a remoção/transformação dos agrotóxicos 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), Clorpirifós, Glifosato, e de seus produtos de transformação, em uma instalação piloto de tratamento de água convencional (coagulação com sulfato de alumínio, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção) associada à pré-oxidação com dióxido de cloro, cloro e adsorção em carvão ativado granular betuminoso.

Os resultados obtidos mostraram que os oxidantes promoveram parcial oxidação da matéria orgânica presente na água bruta, efeito observado por meio do decaimento da absorbância UV em 254 nm O tratamento convencional combinado à oxidação com dióxido de cloro e adsorção em carvão ativado granular, mostrou-se adequado para a remoção dos contaminantes 2,4-D, Clorpirifós e de seus produtos de transformação, o 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) e Clorpirifós-oxon. Entretanto, a oxidação com cloro associada ao tratamento convencional, revelou ser mais eficiente na remoção do Glifosato e de seu principal metabolito, AMPA. Estudos sobre a capacidade de adsorção e o tempo de saturação do CAG foram também realizados revelando que o CAG betuminoso pode ser eficiente na remoção de Clorpirifós e 2,4-D.

Dada a dificuldade em qualificar e quantificar todos os subprodutos formados no processo de tratamento da água contaminada com agrotóxicos, ensaios de mutagenicidade (AMES) foram realizados na água tratada. Também foi pesquisada a formação de subprodutos de desinfecção tais como Trialometanos totais, Ácidos Haloacéticos totais, clorito e clorato.

PALAVRAS-CHAVE: agrotóxicos, tratamento de água, oxidação, carvão ativado granular.

ABSTRACT

GORZA, N.L. **Removal of pesticides in a pilot plant for conventional drinking water treatment associated with pre-oxidation and adsorption on granular activated carbon.** Dissertation (Masters in Environmental Engineering). Technological Center, Federal University of Espírito Santo, 2012.

Contamination of surface water and groundwater with pesticides has been recognized as a major problem because of its persistence in the aquatic environment and potential adverse health effects. Among the options for water treatment process more effective for the removal of pesticides is the adsorption on activated carbon, except for the polar substances. However, the adsorption capacity of activated carbon is affected by the nature and concentration of contaminants in raw water. This study aims at evaluating the removal / transformation of the pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), chlorpyrifos, glyphosate and its main metabolites in pilot plant for water treatment in complete cycle (coagulation with sulfate aluminum, sedimentation and filtration) with pre-oxidation with chlorine dioxide and chlorine adsorption on activated carbon granular bituminous.

The results showed that the oxidant promoted partial oxidation of organic matter present in raw water, an effect observed through the decay of the UV absorbance (λ = 254nm) treatment combined with complete cycle of oxidation with chlorine dioxide and adsorption on granular activated carbon proved to be suitable for the removal of contaminants 2,4-D, chlorpyrifos and its transformation products, 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) and chlorpyrifos-oxon. However, oxidation with chlorine associated with the treatment in full cycle, proved to be more efficient in the removal of glyphosate and its metabolite, AMPA. Studies on the adsorption capacity and the saturation time of the AGC were also performed showing that the bituminous AGC can be effective in the removal of chlorpyrifos and 2,4-D.

Given the difficulty to qualify and quantify all the products formed in the process of treating water contaminated with pesticides, mutagenicity assays (Ames) were performed in treated water.

It was also investigated the formation of byproducts such as trihalomethanes disinfection total haloacetic acids total chlorite and chlorate.

KEYWORDS: pesticides, water treatment, oxidation, granular activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa da Bacia Hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória – ES, Brasil.....26

Figura 2. Mecanismo de transformação do Glifosato por bactérias do solo, com produção de Ácido Aminometilfosfônico e Sarcosina.....31

Figura 3. Fórmula estrutural do 2,4-diclorofenol.....34

Figura 4. Fórmula estrutural do Clorpirifós–oxon.....38

Figura 5. Esquema simplificado das vias de degradação do Clorpirifós, na presença de cloro, a pH neutro e alcalino 46

Figura 6. Superfície de adsorção e poros para aprisionar partículas em suspensão do CAG.....56

Figura 7. Principais grupos funcionais presentes na estrutura do carvão ativado.....58

Figura 8. Gerador de dióxido de cloro.....66

Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....68

Figura 10. Ensaios de demanda: pré-oxidação da água bruta com cloro.....70

Figura 11. Ensaios de demanda: pré-oxidação da água bruta com dióxido de cloro.....70

Figura 12. Ensaios Pré-oxidação com cloro de água bruta fortificada com agrotóxicos.....71

Figura 13. Ensaios Pré-oxidação com dióxido de cloro de água bruta fortificada com agrotóxicos.....71

Figura 14. Ponto de captação da CESAN para ETA´s Santa Maria e Carapina.....73

Figura 15. Instalação Piloto.....77

Figura 16. Instalação Piloto (Continuação).....77

Figura 17. Layout da Instalação Piloto.....78

Figura 18. Fluxograma de tratamento e pontos de coleta na IP - Rotas 1 a 6.....81

Figura 19. Distribuição de frequência dos picos de turbidez ocorridos de jan. 2001 a jan.2011.....87

Figura 20. Distribuição de frequência dos picos de cor aparente.....88

Figura 21. Distribuição de frequência de turbidez da água da água bruta.....88

Figura 22. Variação do parâmetro Turbidez da água bruta (jan. a jun. 2012).....89

Figura 23. Variação do parâmetro Cor Aparente da água bruta, (jan. a jun. 2012).....90

Figura 24. Gráfico da correlação entre a ocorrência de Coliformes Totais e E. Coli no ponto de captação do rio Santa Maria da Vitória (período jan. 2010 a jan. 2012.....91

Figura 25. Resultados análise dos parâmetros Fe, Mn e Nitrogênio Amoniacal NH_3.....92

Figura 26. Média dos resultados de análise de agrotóxicos em amostras de água bruta.....93

Figura 27. Decaimento do dióxido de cloro em ensaios com água bruta.....94

Figura 28. Avaliação da ABS 254 nm x consumo de 1,2 $mg.L^{-1}$ de ClO2 em amostras de água bruta e de água bruta fortificada com 0,200 $mg.L^{-1}$ de Clorpirifós.....95

Figura 29. Avaliação da redução da ABS 254 nm x consumo de 1,2 $mg.L^{-1}$ de ClO2 em amostras de água bruta com 0,690 $mg.L^{-1}$ de Glifosato e 0,127 $mg.L^{-1}$ de 2,4-D.....95

Figura 30. Decaimento de CRL em ensaios com água bruta.....96

Figura 31. Avaliação da ABS 254 nm x consumo de 3,0 mg.L^{-1} de cloro em amostras de água bruta e de água bruta fortificada com 0,200 mg.L^{-1} de Clorpirifós.....97

Figura 32. Avaliação da redução da ABS 254 nm x consumo de 3,0 mg.L^{-1} de cloro em amostras de água bruta com 0,690 mg.L^{-1} de Glifosato e 0,127 mg.L^{-1} de 2,4-D.....97

Figura 33. Diagrama de Coagulação: Turbidez remanescente 98

Figura 34. Diagrama de Coagulação: Cor Aparente remanescente.....98

Figura 35. Verificação da formação de TAM totais, HAA totais e da remoção do COT (Rota A).....100

Figura 36. Verificação da formação de TAM totais, HAA Totais e da remoção do COT (Rota B).....101

Figura 37. Remoção de Glifosato e AMPA na IP-Rota 1.....104

Figura 38a. Remoção de Glifosato e AMPA na IP-Rota 2.....106

Figura 38b. Boxplot Glifosato Rotas 1 e 2.....106

Figura 39. Remoção de 2,4-D e 2,4-DCP na IP-Rota 3.....108

Figura 40. Remoção de 2,4-D e 2,4-DCP na IP-Rota 4.....109

Figura 41. Boxplot 2,4-D para as rotas 3 e 4.....111

Figura 42.Remoção de Clorpirifós + Clorpirifós-oxon na IP-Rota 5.....112

Figura 43. Remoção de Clorpirifós + Clorpirifós-oxon na IP-Rota 6.....114

Figura 44. Boxplot Clorpirifós Rotas 5 e 6.....115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Mercado de Defensivos no Brasil, Jan. a Dez. - 2008 a 2011.....21

Tabela 2. Estrutura molecular e propriedades do Glifosato.....29

Tabela 3. Estrutura molecular e propriedades do 2,4-D.....32

Tabela 4. Estrutura molecular e propriedades do 2,4,5-T.....35

Tabela 5. Estrutura molecular e propriedades do Clorpirifós.....37

Tabela 6. Potencial de Oxidação de alguns produtos utilizados no tratamento de água.....41

Tabela 7. Produção de oxigênio equivalente por tipo de oxidante.....42

Tabela 8. Diferenças entre adsorção física e química.....55

Tabela 9. Identificação dos princípios ativos utilizados na contaminação da água bruta.....65

Tabela 10. Dosagens dos agrotóxicos utilizados na contaminação da água bruta.....65

Tabela 11. Especificação dos produtos oxidantes utilizados.....66

Tabela 12. Características do Carvão Ativado Granular Betuminoso.....67

Tabela 13. Parâmetros de funcionamento dos filtros rápidos.....75

Tabela 14. Características do filtro rápido da IP.....75

Tabela 15. Características da coluna de Carvão ativado granular da IP.....76

Tabela 16. Especificação do Sulfato de Alumínio e da Cal Hidratada utilizados na IP.....82

Tabela 17. Variação de turbidez na água bruta no período de jan. a jun. 2012.....89

Tabela 18. Variação de cor aparente na água bruta no período de jan. a jun. 2012.....90

Tabela 19. Análise resultados da série de sólidos na água bruta.....90

Tabela 20. Análise estatística dos resultados de Fe dissolvido, Mn, P e série Nitrogenada.....92

Tabela 21. Resultados das medidas de Cor Aparente, Turbidez e pH da água bruta utilizada nos ensaios de demanda de dióxido de cloro e de cloro 94

Tabela 22. Glifosato + AMPA Valores médios na IP, Pré-oxidação com Cloro.....103

Tabela 23. Remoção de Glifosato e AMPA em diversos tipos de tratamento.....105

Tabela 24. Glifosato e AMPA Valores médio na IP, Pré-oxidação com Dióxido de Cloro.106

Tabela 25. Glifosato+AMPA ($mg.L^{-1}$) distribuição dos resultados na IP.....106

Tabela 26. 2,4-D ($mg.L^{-1}$) distribuição dos resultados nas etapas de pré-oxidação com cloro (PO Cl_2) tratamento convencional (TCV) e adsorção CAG na IP.....108

Tabela 27. 2,4-D Valores médios na IP, Pré-oxidação com Cloro.....108

Tabela 28. 2,4-D ($mg.L^{-1}$) distribuição dos resultados, Pré-oxidação com Cloro.....109

Tabela 29. 2,4-D Valores médio na IP, Pré-oxidação com Dióxido de Cloro.....110

Tabela 30. Resultados do tratamento da água bruta com cor aparente e turbidez 700 uH e 300 uT contaminada com Clorpirifós na IP.....112

Tabela 31. Clorpirifós + Clorpirifós-oxon, Valores médios na IP, Pré-oxidação com Cloro.....113

Tabela 32. Clorpirifós + Clorpirifós-oxon, distribuição dos resultados, Pré-oxidação com Cloro.....113

Tabela 33. Clorpirifós + Clorpirifós-oxon, Valores médios na IP, Pré-oxidação com ClO_2.....114

Tabela 34. Clorpirifós + Clorpirifós-oxon, distribuição dos resultados, Pré-oxidação com ClO_2.....114

Tabela 35. Resultados do teste Salmonela/Microssoma pelo método Direto para a linhagem TA98 sem e com metabolização (S9).....117

Tabela 36. Resultados do teste Salmonela/Microssoma pelo método Direto para a linhagem TA100 sem e com metabolização (S9).....118

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Limites máximos permitidos de contaminação de água potável para os agrotóxicos mais utilizados na bacia hidrográfica do Rio Santa Maria da Vitória.....64

Quadro 2. Parâmetros analisados, frequência de coleta de amostras e metodologia de análise.....83

Quadro 2. Continuação. Parâmetros analisados, frequência de coleta de amostras e metodologia de análise.....84

Quadro 3. Identificação dos pontos de coletas de amostras para o Teste AMES.....87

Quadro 4. Resultados dos ensaios de mutagenicidade - Teste AMES.....116

Quadro 5. Resultados do teste Salmonela/Microssoma pelo Método Direto para a linhagem TA98.....117

Quadro 6. Resultados do teste Salmonela/Microssoma pelo Método Direto para a linhagem TA100.....118

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

Abs – Absorvância

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

$Al_2(SO_4)_3$ – Sulfato de Alumínio

AChE – Acetilcolinesterase

AMPA – Ácido Aminometilfosfônico

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

APHA – Associação Americana de Saúde Pública

CAG – Carvão Ativado Granular

CAP – Carvão Ativado em Pó

CAS – Serviço de Compêndio de Substâncias Químicas

CESAN – Companhia Espírito-Santense de Saneamento

Cl^- – Cloretos

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

CG – Cromatografia a Gás

$CHBr_2Cl$ – Dibromoclorometano

$CHBr_3$ – Tribromometano ou bromofórmio

$CHBrCl_2$ – Bromodiclorometano

$CHCl_3$ – Triclorometano ou clorofórmio

Cl_2 – cloro

ClO_2 – dióxido de cloro

COT – Carbono Orgânico Total

DBAA – Ácido dibromoacético

DCAA – Ácido dicloroacético

DCE – Detector de Captura de Elétrons

DPD – Sulfato de N,N-dietil-p-fenilenodiamina

ES – Espírito Santo

ETA – Estação de Tratamento de Água

FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde

G – Gradiente de Velocidade

H_2O_2 – Peróxido de Hidrogênio

HAA – Ácido Haloacético

H_2SO_4 – Ácido Sulfúrico

HClO – Ácido Hipocloroso

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

$KMnO_4$ – Permanganato de Potássio

LABSAN – Laboratório de Saneamento Ambiental

LQ – Limite de Quantificação

MEFS – Microextração em Fase Sólida

MON – Matéria Orgânica Natural

MS – Ministério da Saúde

NaOCl – Hipoclorito de Sódio

OMS – Organização Mundial da Saúde

OPAS – Organização Pan-Americana de Saúde

PFTAMs – Potencial de Formação dos Trialometanos

pH – Potencial Hidrogeniônico

SH – Substâncias Húmicas

TAM – Trialometano

TCV – Tratamento convencional

TCAA – Ácido tricloroacético

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

USEPA (EPA) – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América

UV 254 – Absorvância na Região do Ultravioleta em 254 nm

NF – Nanofiltração

OMS – Organização Mundial de Saúde

OI – Osmose Inversa

POA – Processos Oxidativos Avançados

pKa – Logaritmo da Constante de Dissociação Ácida

SST – Sólidos Suspensos Totais

2,4-D – Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

2,4-DCP – 2,4-diclorofenol

2,4,5-T – Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 21

1.1 Justificativa para o Estudo. 22

2 OBJETIVOS 23

2.1 OBJETIVO GERAL 23

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 23

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 24

3.1 Local da Pesquisa 24

3.2 Atividade Agrícola no Estado do Espírito Santo 25

3.3 Agrotóxicos 26

3.3.1 Considerações Iniciais 26

3.3.2 Aspectos Toxicológicos 27

3.3.3 Herbicidas 29

3.3.4 Inseticidas 36

3.3.5 Normas sobre Agrotóxicos 39

3.4 Tratamento de Água para Abastecimento Público 39

3.5 Métodos de Tratamento 40

3.5.1 Oxidação 40

3.5.2 Considerações Iniciais 40

3.5.3 Cloro 42

3.5.4 Dióxido de Cloro 46

3.5.5 Tratamento Convencional 51

3.5.6 Carvão Ativado 52

3.6 Normas sobre Potabilidade da Água. 59

3.6.1 Considerações Iniciais 59

3.6.2 Portaria de Potabilidade – MS 2.914 (2011) 59

3.7 Ensaios de Mutagenicidade 60

4 MATERIAIS E MÉTODOS 62

4.1 Etapa 1 62

4.1.1 Caracterização da Água Bruta 62

4.1.2 Seleção dos Agrotóxicos para o Estudo 62

4.1.3 Definição das Concentrações de Clorpirifós, 2,4-D e Glifosato 64

4.1.4 Seleção dos Oxidantes para o Estudo 66

4.1.5 Seleção do Carvão Ativado Granular 67

4.2 Etapa 2 - Estudo de Tratabilidade da Água 68

4.2.1 Determinação da Demanda dos Oxidantes 68

4.2.2 Definição das Dosagens dos Oxidantes 69

4.2.3 Ensaios de demanda 69

4.2.4 Ensaios de Oxidação da Água Bruta Fortificada com Agrotóxicos 70

4.2.5 Ensaios de Coagulação, Floculação e Sedimentação 72

4.3 Etapa 3 – Tratamento da Água de Estudo em Escala Piloto 72

4.3.1 Descrição da ETA Piloto 72

4.4 Descrição das Unidades 73

4.4.1 Captação de Água Bruta 73

4.4.2 Adutora de Água Bruta 73

4.4.3 Contaminação da Água Bruta com Agrotóxicos 74

4.4.4 Tanque de Contato da Pré-Oxidação 74

4.4.5 Dispersão do Alcalinizante e do Coagulante 74

4.4.6 Mistura Rápida 74

4.4.7 Floculação 74

4.4.8 Sedimentação 75

4.4.9 Filtração Rápida 75

4.4.10 Adsorção em Meio de Carvão Ativado Granular 76

4.4.11 Tanque de Contato 76

4.5 Sequencia de Tratamento na IP 79

4.5.1 Aspectos Operacionais da IP 82

4.6 Metodologia Analítica 83
4.6.1 Considerações iniciais 83
4.6.2 Teste AMES 85

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO. 87

5.1 Caracterização da água bruta 87
5.1.1 Análises Microbiológicas 91
5.1.2 Análises físico-químicas 92

5.2 Estudo de tratabilidade da água bruta (Rio Santa Maria da Vitória) 94
5.2.1 Teste de demanda com dióxido de cloro 94
5.2.2 Teste de demanda do cloro 96
5.2.3 Diagrama de coagulação 98

5.3 Resultados do Tratamento na IP - Sequencia 3.1 99
5.3.1 Avaliação da Remoção da Mistura de Agrotóxicos 99
5.3.2 Verificação da Formação de Subprodutos de Desinfecção na IP 99

5.4 Resultados do Tratamento na IP - Sequencia 3.2 103
5.4.1 Remoção de Glifosato e AMPA na IP – Rota 1 103
5.4.2 Remoção de Glifosato e AMPA na IP – Rota 2 105
5.4.3 Remoção de 2,4-D e de 2,4-DCP na IP – Rota 3 107
5.4.4 Remoção de 2,4-D e de 2,4-DCP na IP – Rota 4 109
5.4.5 Remoção de Clorpirifós + Clorpirifós-oxon na IP 111
5.4.6 Remoção de Clorpirifós + Clorpirifós-oxon na IP - Rota 5 112
5.4.7 Remoção de Clorpirifós + Clorpirifós-oxon na IP - Rota 6 114

5.5 Ensaios de mutagenicidade - teste de AMES 116

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 120

7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 122

1 INTRODUÇÃO

A gestão eficiente e igualitária dos recursos naturais de forma a assegurar a sobrevivência do planeta, tem sido um grande desafio para a humanidade.

Apesar de alguns avanços tecnológicos, recursos e conhecimentos científicos, o incremento na produção de alimentos de maneira sustentável continua sendo um grande desafio para o setor agrícola. Os agrotóxicos - produtos utilizados para o controle de pragas, doenças e ervas daninha estão entre os principais instrumentos do atual modelo de desenvolvimento da agricultura brasileira, centrado em ganhos de produtividade.

Nos últimos dez anos, o mercado mundial de agrotóxicos cresceu 93%, enquanto o mercado brasileiro cresceu 190%. O Brasil encontra-se entre um dos maiores consumidores de agrotóxico do mundo. Em 2010, o mercado nacional movimentou cerca de US$ 7,3 bilhões e representou 19% do mercado global de agrotóxicos. Em 2011 houve um aumento de 16,3% das vendas, alcançando US$ 8,5 bilhões, sendo que as lavouras de soja, milho, algodão e cana de açúcar representaram 80% do total das vendas do setor (SINDAG, 2011). A Tabela 1 apresenta a evolução do mercado de agrotóxicos no Brasil.

Tabela 1. Mercado de Defensivos no Brasil, Jan. a Dez. - 2008 a 2011

R$ MILHÕES.

Segmentos	2008	2009	2010	2011	Variação %
Herbicidas	5.591	5.031	4.231	4.570	8,00%
Fungicidas	3.092	3.484	3.698	3.830	3,60%
Inseticidas	3.782	3.664	4.072	4.903	20,40%
Acaricidas	208	191	160	191	19,40%
Outros	379	510	508	576	13,40%
Total	13.052	12.880	12.669	14.070	11,10%

Taxa de Câmbio Médio 2010 - 1,7593

Fonte: SINDAG, 2011

No país, o Espírito Santo ocupa lugar de destaque com uma economia baseada na indústria e na agricultura o Estado registrou um consumo de 2,0 kg de agrotóxicos por hectare no ano de 2009, sendo o Glifosato e o 2,4-D os herbicidas mais utilizados nas culturas de banana, café e capina química (IBAMA, 2010).

1.1 Justificativa para o Estudo.

Este trabalho é parte de um projeto de pesquisa da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) financiado pelo edital 5/2006 do PROSAB (Programa de Pesquisa em Saneamento Básico), integrante da rede temática nº 1, que trata do desenvolvimento e otimização de tecnologias para tratamento de águas contaminadas. A pesquisa foi desenvolvida com o apoio da Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN), por meio da operação de uma Instalação Piloto de Tratamento de Água, localizada na Estação de Tratamento de Água de Carapina e de contratação dos serviços de ensaios laboratoriais para avaliar a remoção de 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), Clorpirifós e Glifosato na água do rio Santa Maria da Vitória, por meio de uma instalação piloto de tratamento de água, associado à pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro e adsorção em carvão ativado granular.

Na bacia do rio Santa Maria da Vitória a produção de alimentos é distintiva. O uso intensivo de agrotóxicos na região é prática comum entre os agricultores, com potencial risco de contaminação dos recursos hídricos.

As águas desta bacia hidrográfica abastecem cerca de meio milhão de pessoas da região metropolitana de Vitória. A principal estação de tratamento de água que faz captação no rio Santa Maria da Vitória, a ETA Carapina da CESAN, opera a vazão média de 2.000 $L.s^{-1}$. O histórico do monitoramento com frequência semestral, para a verificação de ocorrência de agrotóxicos no manancial, vem apresentando apenas resultados inferiores aos limites de quantificação.

A inclusão dos princípios ativos Clorpirifós + Clorpirifós-oxon, e Glifosato + AMPA na lista de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam riscos à saúde da norma de potabilidade do Ministério da Saúde, Portaria 2914/2011, e o estabelecimento dos limites máximos de resíduos para estas substâncias que podem estar presentes na água potável, também contribui para motivar este trabalho que propõe o estudo de técnicas de tratamento para a água do rio Santa Maria da Vitória fortificada com agrotóxicos, em uma instalação piloto do tipo convencional.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a aplicabilidade e a eficiência de diferentes técnicas de tratamento, pré-oxidação, o tratamento convencional com sedimentação, a adsorção em carvão ativado granular para a remoção de 2,4-D, 2,4-DCP, Glifosato, AMPA, Clorpirifós, Clorpirifós-oxon em uma instalação piloto operando com diferentes oxidantes e coluna de adsorção com carvão ativado granular.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a remoção da matéria orgânica com aplicação de dióxido de cloro (ClO_2) e cloro (Cl_2) na água bruta contaminada com Glifosato, 2,4-D e Clorpirifós, através do acompanhamento da medida de absorbância da água tratada em comprimento de onda de 254 nm;

- Verificar ocorrência de subprodutos de desinfecção - Trialometanos Totais, Ácidos Haloacéticos Totais, clorito e clorato;

- Avaliar a remoção de Glifosato + AMPA, 2,4-D + 2,4-DCP e Clorpirifós + Clorpirifós-oxon, na Instalação Piloto, após as etapas de pré-oxidação, clarificação e adsorção em CAG;

- Realizar ensaios de mutagenicidade em amostras de água bruta e tratada (teste AMES) para avaliar a eficiência do processo de tratamento na remoção dos compostos estudados e de seus produtos de transformação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda o estado atual do conhecimento assim como alguns aspectos teóricos, que envolvem informações sobre o manancial de abastecimento, a atividade agrícola no Estado do Espírito Santo, conceitos sobre agrotóxicos, tecnologias de tratamento de água: oxidação, tratamento convencional, adsorção em carvão ativado granular e teste AMES.

3.1 Local da Pesquisa

O Estado do Espírito Santo conta com 78 municípios e população de 2,9 milhões de habitantes. A maior parte do território localiza-se na Região Hidrográfica do Atlântico Sudeste e uma pequena parte na Região do Atlântico Leste. Todas as sedes dos municípios são abastecidas por mananciais superficiais, sendo que a utilização de água subterrânea ocorre apenas de forma complementar, na região metropolitana e norte do estado.

O rio Santa Maria da Vitória é um dos principais mananciais de abastecimento de água da região da Grande Vitória, no Estado do Espírito Santo. Além de atender à demanda mais nobre que é o abastecimento doméstico, esse importante manancial supre as demandas de água para uso industrial de grandes empresas da região, irrigação na região do Alto Santa Maria e geração de energia, o que demonstra a sua grande importância para a economia do estado.

No Rio Santa Maria da Vitória situa-se a captação de água para abastecimento do município de Serra e parte de Vitória, o que corresponde a 40 % da população abastecida da região metropolitana.

Outros municípios menores também são abastecidos por esse rio e afluentes. O rio Santa Maria da Vitória e a nascente Garrafão são as fontes de captação para abastecimento do distrito de Garrafão. O córrego Abeldt é o manancial de abastecimento de Alto Rio Poussmouser, distrito de Santa Maria de Jetibá. Os rios São Sebastião e da Prata, pertencentes à bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória, são os mananciais de onde a Cesan coleta a água que abastece Santa Maria de Jetibá e Santa Leopoldina, respectivamente. A Figura 1 apresenta o mapa da bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória, identificando as sedes dos municípios e pontos de captação de água da CESAN para fins de abastecimento público, com destaque para o ponto de captação da água que é aduzida para a ETA de Carapina e para a Instalação Piloto.

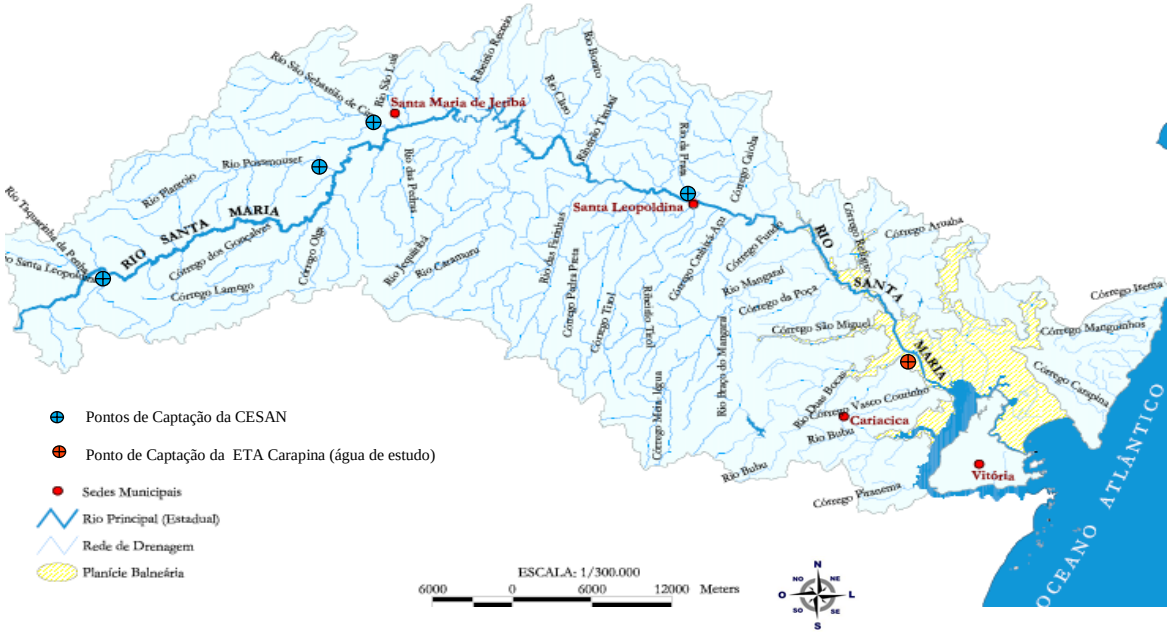


Figura 1. Mapa da Bacia Hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória – ES, Brasil

Todos esses mananciais vem sofrendo processos de degradação e as principais fontes de poluição desses recursos hídricos são: cargas elevadas de esgotos domésticos e industriais, lançamento de efluentes oleosos, chorume, lançamento de lixo, efluentes e resíduos de atividades agropecuárias, barragens e represas, processos erosivos generalizados nos solos, canalização e dragagem de cursos de água, ocupação de margens de rios e lagoas e retirada da vegetação ciliar.

3.2 Atividade Agrícola no Estado do Espírito Santo

Como principais atividades agrícolas desenvolvidas na região da bacia hidrográfica do rio Santa Maria, pode-se citar a cultura de milho que é feita com maior intensidade no distrito de Garrafão, sendo o município de Santa Maria de Jetibá o maior produtor de milho do Espírito Santo.

A cultura de feijão também se concentra mais no distrito de Garrafão e é praticada em sucessão à cultura do milho. Essas duas culturas ocupam uma área em torno de 3.000 a 3.500 ha por ano cada uma delas. A cultura do alho também se destaca no distrito de Garrafão.

A olericultura é a segunda maior atividade agrícola do município, representando entre 30 e 40% da produção estadual. É desenvolvida por, aproximadamente 2.000 agricultores que cultivam praticamente todas as espécies de verduras e legumes. As espécies que mais se destacam no município são: o repolho (795 ha), a beterraba (680 ha) e o chuchu (500 ha). As culturas do gengibre, do inhame e do cará estão sendo também cultivadas para exportação (EUA e Europa).

Enquanto a avicultura possui pouco mais de 200 produtores, as atividades de café, feijão e olericultura possuem em torno de 2.000 produtores cada. Assim podemos dizer que a avicultura é a principal fonte de renda do município, contudo, a agricultura representa a principal atividade em termos de quantidade de propriedades e produtores envolvidos.

De acordo com as informações obtidas nos relatórios do IBAMA, ANVISA e estabelecimentos comerciais de defensivos agrícolas, localizados na bacia do rio Santa Maria da Vitória (Serra, Cariacica, Santa Leopoldina, Santa Maria de Jetibá), o consumo de agrotóxicos e afins no Estado do Espírito Santo foi de 2,0 kg por hectare cultivado. Os ingredientes ativos mais comercializados no Estado do Espírito Santo foram 2,4-D, Glifosato, Mancozebe, Clorpirifós, Atrazina e Óleo Vegetal, sendo que os herbicidas corresponderam a 61% do total comercializado.

3.3 Agrotóxicos

3.3.1 Considerações Iniciais

De acordo com a Lei Federal 7.802, em seu artigo 2.º, inciso I, que trata sobre esse grupo de substâncias/agentes no país:

> Agrotóxicos e afins são os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso no setor de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Agrotóxicos são produtos químicos tóxicos que são onipresentes e únicos. Ao contrário de outros produtos químicos tóxicos, eles são projetados para matar, repelir, ou de outra forma prejudicar os organismos vivos (EUA Agência de Proteção Ambiental (USEPA), 2011a), e são uma das poucas substâncias tóxicas que são intencionalmente aplicadas no ambiente.

Agrotóxicos estão incluídos no grupo dos chamados "micropoluentes orgânicos," compostos que estão presentes no meio ambiente em baixas concentrações (na ordem de $\mu g.L^{-1}$ e $ng.L^{-1}$). Compõe este grupo os produtos farmacêuticos, de higiene pessoal, industriais e compostos naturais, tais como hormônios (SCHWARZENBACH et al., 2006).

Produtos farmacêuticos, de limpeza e de higiene pessoal além dos resíduos de agrotóxicos, são rotineiramente detectados em águas de superfícies (BENOTTI et al., 2009) e em alguns casos, na água para consumo humano (SNYDER et al., 2007).

A fração significante de micropoluentes encontrada no meio aquático é atribuída à incompleta remoção no tratamento convencional de esgoto (SEGURA et al., 2007) e ao lançamento de esgoto "in natura".

Uma grande preocupação relacionada a essas classes de substâncias é a possibilidade de produzir efeitos adversos aos organismos expostos, ainda que em concentrações muito baixas. Alguns destes contaminantes são desreguladores endócrinos. De acordo com a United States Environmental Protection Agency (USEPA, 2011b), um desregulador endócrino é definido como um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônio natural no corpo, responsável pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos.

3.3.2 Aspectos Toxicológicos

Alguns defensivos agrícolas são também desreguladores endócrinos (IKEHATA et al., 2008). Devido à sua persistência no ambiente aquático e potencial de produzir efeitos adversos à saúde, a contaminação das águas superficiais e subterrâneas com agrotóxicos tem sido reconhecida como uma questão importante em muitos países.

Agrotóxicos podem ser persistentes, móveis e tóxicos no solo, na água e no ar. Apresentam tendência a acumular-se no solo, na biota e seus resíduos podem atingir as águas superficiais por escoamento, e as subterrâneas, por lixiviação.

A problemática dos agrotóxicos em água para consumo humano no Brasil é um tema ainda pouco pesquisado e com escasso número de fontes oficiais de informações acessíveis

para consulta. Segundo pesquisa realizada pelo IBGE nos municípios brasileiros, o esgoto sanitário, os resíduos de agrotóxicos e a destinação inadequada do lixo foram responsáveis por 72% das incidências de poluição em mananciais superficiais, 54% em poços profundos e 60% em poços rasos (IBGE, 2010).

O uso de agrotóxicos e fertilizantes é a segunda causa de contaminação das águas no Brasil, só perdendo para o despejo de esgoto doméstico (ANVISA, 2010).

Prever o impacto de um processo de tratamento de água na remoção dos agrotóxicos e dos seus produtos de transformação é dificultado pela variabilidade dos processos de tratamento utilizados entre os sistemas de abastecimento de água e a variabilidade na qualidade da água do manancial. Estudos citados na revisão da literatura indicam que muitos fatores, como a composição de água bruta, o método de tratamento da água, e as condições da estação de tratamento, podem afetar a remoção dos agrotóxicos e de seus produtos de transformação, e que em geral, os processos convencionais de tratamento de água (coagulação, floculação, sedimentação e filtração), não apresentam eficiência na remoção dos agrotóxicos durante o tratamento (USEPA, 2011a). Do mesmo modo, as técnicas necessárias à remoção de contaminantes orgânicos em água correspondem a tecnologias pouco comuns à maioria das estações de tratamento de água (ETA), como adsorção em carvão ativado e filtração em membranas (osmose inversa e nanofiltração), o que evidencia o risco de que tais substâncias possam passar inalteradas pelos processos de tratamento ou transformadas em subprodutos mais perigosos do que a substancia de origem, oferecendo risco potencial à população consumidora.

Os agrotóxicos são classificados por finalidade de aplicação em:

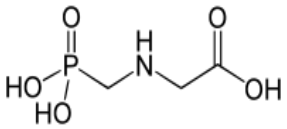
- Inseticidas: possuem ação de combate a insetos, larvas e formigas. Os inseticidas pertencem a quatro grupos químicos distintos: organofasforados, carbamatos, organoclorados e piretróides.
- Fungicidas: combatem fungos. Os principais grupos químicos são: etileno-bis-ditiocarbamatos, trifenil estânico, hexaclorobenzeno.
- Herbicidas: combatem ervas daninhas. Nas últimas duas décadas, este grupo tem apresentado utilização crescente na agricultura. Seus principais representantes são: Atrazina, Glifosato e Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D).

3.3.3 Herbicidas

3.3.3.1 **Glifosato - N-fosfometil glicina**

O Glifosato (Tabela 2) ou N-fosfonometil glicina, é um herbicida sistêmico utilizado para o controle não seletivo de plantas daninhas em plantações florestais e na preparação do local para o plantio de diversas culturas. O uso mais comum inclui eliminação de ervas daninhas de folha larga e controle de gramíneas em pastagem, soja, milho, plantas ornamentais, gramados e plantações florestais. Quando aplicado a taxas mais baixas, atua como um regulador de crescimento.

Tabela 2. Estrutura molecular e propriedades do Glifosato

Nome	N-(fosfonometil) glicina
Fórmula Molecular	$C_3H_8NO_5P$
Peso Molecular $g.mol^{-1}$	169,05
Fórmula Estrutural	
Solubilidade	$1,2.10^4$
Log Kow	-3,2
Log CAS (Coeficiente adsorção solo)	4,40
Meia vida solo ($t_{1/2}$) dias	47

KOOKANA et al.(1998); SIMPSON et al.(2001); AATSE (2002)

O Glifosato é muito solúvel em água, apresenta um baixo coeficiente de partição (Kow), é estável à hidrólise e degrada-se parcialmente pelo efeito de reações fotolíticas ou biológicas. O Glifosato é fortemente adsorvido pelas partículas do solo (valor CAS elevado) e é praticamente imóvel no solo. Pode ser rapidamente degradado por microorganismos, (NOMURA; HILTON, 1977).

O ácido aminometilfosfônico (AMPA) é o principal produto de degradação do Glifosato, decorrente da sua degradação por ação microbiológica (SPRANKLE et al, 1975).

1.a. **Aspectos Toxicológicos**

O Glifosato é tóxico para os seres humanos, manifesta-se por sintomas adversos, tais como irritação da pele e dos olhos, bem como dermatite, eczema, problemas cardíacos, respiratórios e reações alérgicas.

Um estudo de Benachour et al. (2009), revelou que o Glifosato é altamente tóxico para células humanas em concentrações muito inferiores aos previstos como limite recomendado na agricultura (2,5 a 17,5 $g.L^{-1}$).

1.b. **Toxicidade das Formulações Comerciais de Glifosato**

Os produtos comerciais de agrotóxicos são formulados a partir de uma combinação dos princípios ativos com ingredientes inertes (USEPA, 2011a). Nas formulações comerciais de Glifosato existe cerca de 50 a 75% de ingredientes inertes. Esses materiais servem para uma variedade de funções tais como aprimorar as características de manuseio e estabilidade do produto, melhorarem a compatibilidade e incrementar a retenção e a absorção do herbicida pela planta.

Os adjuvantes, muitas vezes não medidos no ambiente, geralmente são considerados "inertes" e são protegidos como segredo comercial pela indústria transformadora. Entre eles, o polioxietilenoamina (POEA). O POEA age como surfactante, facilitando a penetração das formulações do herbicida que melhorem a solubilidade e absorção pelas plantas. Segundo estudo relatado pela USEPA, 2011a algumas formulações de Glifosato são de 10-100 vezes mais tóxicas para peixes do que o ingrediente ativo sozinho.

Peixoto (2005) descobriu que uma formulação de Glifosato causou uma significativa redução da atividade mitocondrial no fígado de ratos, mas que o ingrediente ativo Glifosato não teve qualquer efeito.

1.c. **Limites Normativos**

A Resolução Conama 357/05 estabelece o valor máximo permitido (VMP) de Glifosato em 0.5 $mg.L^{-1}$. Já a Resolução Conama 396/08 e a Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde estabelecem o limite de 0,5 $mg.L^{-1}$para a soma de Glifosato e AMPA.

A Organização Mundial de Saúde (WHO, 2011) recomenda o limite de 0,9 $mg.L^{-1}$ como valor guia para o Glifosato. A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA)

estabeleceu um regulamento aplicável para o Glifosato, chamado de nível de contaminação máximo (MCL), em 0,7 $mg.L^{-1}$ (USEPA, 2011c). Na Europa, a diretiva 98/83/EC não estabelece limite específico para o Glifosato, mas determina um limite de 0,1 $\mu g.L^{-1}$ para ocorrência individual de agrotóxico em água potável.

1.d. **Produtos de Transformação do Glifosato**

Segundo Liu et al. (1991), existem duas vias principais de degradação microbiana do Glifosato: a primeira envolve a clivagem da molécula produzindo o ácido aminometilfosfônico (AMPA); A segunda é pela clivagem da ligação C-P do composto, por ação da enzima C-P liase, produzindo sarcosina. A Figura 2 apresenta a reação de degradação do Glifosato por bactérias do solo, com produção dos produtos de transformação, ácido aminometilfosfônico (AMPA) e sarcosina.

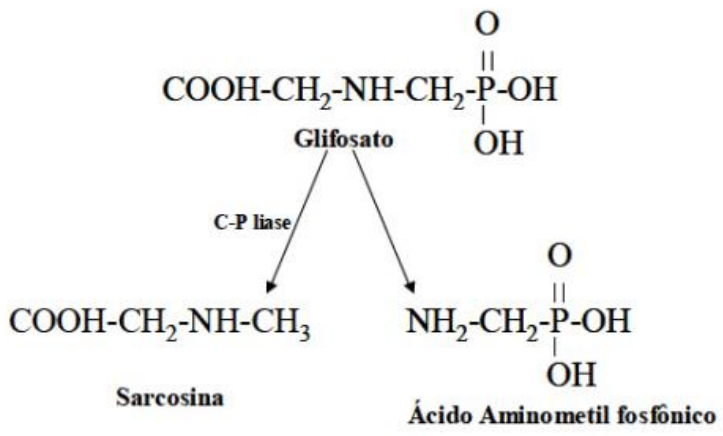


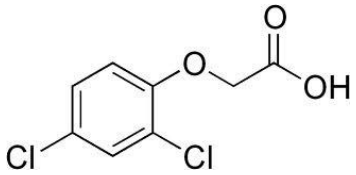
Figura 2. Mecanismo de transformação do Glifosato por bactérias do solo, com produção dos produtos de transformação; Ácido Aminometilfosfônico (AMPA) e Sarcosina (DICK; QUINN, 1995).

3.3.3.2 **Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)**

O ingrediente ativo 2,4-D (Tabela 3) pertence ao grupo químico ácido ariloxialcanoico e tem registro para uso em 11 culturas (arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagens, soja, sorgo e trigo) (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, 2010). O termo 2,4-D é utilizado aqui para referir ao ácido livre, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (CAS nº 94-75-7). Soluções comerciais de 2,4-D são vendidas como o ácido livre, sais alcalinos, sais amina e formulações de éster (Walters, 1998). As formulações aminas são mais adsorvíveis no solo do que as de éster e, por sua alta

solubilidade são mais propensas à lixiviação, enquanto as de éster são praticamente insolúveis e, portanto, com menor movimentação.

Tabela 3. Estrutura molecular e propriedades do 2,4-D

Nome	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
Fórmula Molecular	$C_8H_6Cl_2O_3$
Peso Molecular $g.mol^{-1}$	221,04
Fórmula Estrutural	
Solubilidade em água ($mg.L^{-1}$ 25ºC)	600,00
Log Kow	4,70
Log CAS (Coeficiente adsorção solo)	1,30
Meia vida solo ($t_{1/2}$) dias	10

KOOKANA et al.(1998); SIMPSON et al.(2001); AATSE (2002)

Com solubilidade de 600 $mg.L^{-1}$ e p_{Ka} de 2,8, seu coeficiente de sorção normalizado para carbono orgânico do solo, (K_{oc}) varia com a composição, sendo de 20 $mL.g^{-1}$ de solo para formulações ácido ou sais e de 100 $mL.g^{-1}$ de solo para ésteres (ALMEIDA, 2005). Apresenta persistência curta a média nos solos. Em doses normais, a atividade residual do 2,4-D não excede a quatro semanas em solos argilosos, em clima quente. Um valor CAS baixo indica menor adsorção do solo e uma maior propensão para o princípio ativo permanecer em solução água/solo, (KAMRIN, 1997).

2.a. Aspectos Toxicológicos

Os produtos técnicos à base de 2,4-D são classificados, de forma geral, como tóxicos ao meio ambiente (Classe III). É avaliado como altamente transportável muito persistente e muito tóxico para organismos aquáticos. É pouco tóxico para organismos do solo e para aves e abelhas, (IBAMA, 2010); (PHILIP et al., 1993).

Estudos epidemiológicos têm sugerido uma associação entre a exposição a herbicidas clorofenoxi, incluindo 2,4-D, e duas formas de câncer em seres humanos: sarcomas de tecidos macios e Hodgkin. Estudos realizados pelo JMPR (Joint Meeting on Pesticide Residues) concluíram que não foi possível avaliar o potencial carcinogênico de 2,4-D, com base nos estudos epidemiológicos disponíveis. Também concluíram que o 2,4-D e seus sais e ésteres não são genotóxicos (FAO/WHO, 1997).

Como resultado do processo de fabricação, algumas impurezas podem estar presentes no produto técnico. Estas incluem o bis-(2,4-diclorofenoxi) em ácido acético e 2,4-diclorofenol. Durante os anos 1960, foi relatada a contaminação com policlorodibenzodioxinas e furanos, mas o composto mais tóxico, 2, 3, 7,8-tetracloro-p-dioxina (TCDD), não foi encontrado. Mudanças nas práticas de fabricação e regulamentos limitaram a contaminação por dioxinas para menos de 0,1 ppm (WHO, 2011).

O herbicida 2,4-D pode contaminar o ambiente através de lançamento de efluentes e vazamentos resultantes da sua fabricação e transporte, através da aplicação direta no controle de plantas aquáticas e através da lixiviação ou deriva a partir de áreas tratadas. 2,4-D é removido do meio ambiente, principalmente por biodegradação, através de várias vias possíveis, com a formação de 2,4-diclorofenol (LOOS, 1975). A meia-vida de 2,4-D em solo é de quatro a sete dias na maioria dos tipos de solo e até seis semanas em solos ácidos, (OGRAM, 1985).

Fatores que influenciam a velocidade de biodegradação do 2,4-D incluem a concentração e formulação do herbicida aplicado, tipo de solo, concentração e aclimatação de microrganismos, umidade, temperatura, pH e conteúdo de oxigênio (FAUST; ALY, 1963). O processo de transporte mais comum deste agrotóxico se dá por lixiviação ou percolação, que ocorre com o movimento descendente da água na matriz do solo. A extensão em que o 2,4-D atinge a água subterrânea está diretamente relacionada com o pH e inversamente relacionada com o teor de matéria orgânica do solo. (SILVA et al., 2007).

2.b. Toxicidade das Formulações Comerciais

Estudos indicam que os ingredientes inertes podem aumentar a toxicidade das formulações de agrotóxicos para a atividade mitocondrial, o sistema nervoso, o sistema cardiovascular, genética, e sistemas hormonais. Oakes e Pollack (1999) relataram que ingredientes inertes de três herbicidas aumentaram a inibição in vitro da atividade mitocondrial. A concentração de substância ativa necessária para reduzir a atividade mitocondrial em 50% foi de 136 vezes maior para a formulação contendo apenas 2,4-D (2,4-diclorofenoxiacético ácido) e picloram do que a concentração necessária quando os ingredientes inertes foram também incluídos.

Esses autores encontraram resultados semelhantes com uma formulação contendo 2,4-D e 2,4,5-T (Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético) (OAKES; POLLACK 2000).

2.c. Produtos de Transformação do 2,4-D

O 2,4-DCP (2,4-diclorofenol, Figura 3) é o principal produto de degradação microbiológica do herbicida 2,4-D. Pode ser utilizado como herbicida, conservante de madeira, desinfetante de sementes e na síntese do 2,4-D.

O 2,4-DCP é um sólido cristalino, de fórmula empírica $C_6H_4Cl_2O$ e peso molecular de 163,0 $g.mol^{-1}$, sua densidade é de 1,383 $g.cm^3$ (25ºC) e a pressão de vapor de 1,0 mmHg (53°C). O 2,4-DCP é pouco solúvel em água em pH neutro.

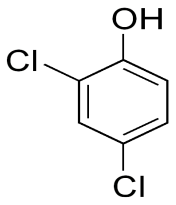


Figura 3. Fórmula estrutural do 2,4-diclorofenol

2.d. Limites Normativos

A Organização Mundial da Saúde (OMS) considera o 2,4-D como moderadamente tóxico (classe II) e recomenda uma concentração máxima na água potável de 30 $\mu g.L^{-1}$ (WHO, 2011). Já a Portaria 2.914/2011 estabeleceu um valor máximo permitido em águas de

abastecimento para a soma dos princípios ativos 2,4-D e 2,4,5-T (VMP de 30 µg.L^{-1}). Em outros países como EUA e Canadá o VMP para o 2,4-D são 70 e 100 µg.L^{-1} respectivamente (USEPA , 2011c); (HEALTH CANADA, 2010).

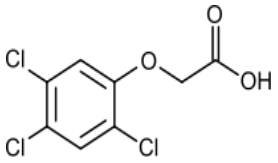
Uma vez que o banco de dados para a toxicidade de 2,4-DCP é limitado, nenhum valor de orientação com base em saúde tem sido derivado (WHO, 2011).

Os dados disponíveis são insuficientes para permitir a determinação de valor de referência na água potável para este composto, com relação aos riscos à saúde. clorofenóis geralmente têm limites para sabor e odor muito baixo. Os limites de sabor em água para 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol e 2,4,6-triclorofenol são 0,1, 0,3 e 2 mg.L^{-1} respectivamente. Os limites de odor são 10, 40 e 300 µg.L^{-1}, respectivamente. Portanto os limites com base nos efeitos toxicológicos, para a maioria dos clorofenóis são superiores aos limites relativos ao sabor e odor da água. A Resolução Conama 357/2005, estabelece VMP de 0,30 µg.L^{-1} para o 2,4-DCP em águas doces.

3.3.3.3 **Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T)**

O 2,4,5-T (Tabela 4) é um herbicida clorofenoxi ácido de uso proibido em vários países. No Brasil, embora não seja mais comercializado nos dias atuais, seu monitoramento em águas de abastecimento é uma exigência da Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914/2011. As meias-vidas para a degradação de herbicidas clorofenoxi, incluindo 2,4,5-T (CAS Nº 93-76-5), no ambiente são da ordem de vários dias.

Tabela 4. Estrutura molecular e propriedades do 2,4,5-T (AATSE (2002)

Nome	Fórmula Molecular	Peso Molecular g.mol^{-1}	Fórmula Estrutural
Ácido 2,4,5-tricloro fenoxiacético	$C_8H_5Cl_3O_3$	255,48	

3.a. **Aspectos Toxicológicos**

Herbicidas clorofenoxi, como um grupo, foram classificados pela IARC - International Agency for Research on Cancer no Grupo 2B (possivelmente cancerígeno para os seres

humanos). No entanto, os dados disponíveis de estudos em populações expostas e em animais experimentais não permitem avaliação do potencial cancerígeno para os seres humanos, de qualquer herbicida clorofenoxi específico. Portanto, orientações para estes compostos na água potável, são baseadas em uma abordagem limiar para outros efeitos tóxicos.

Este herbicida apresenta moderada toxicidade, com DL50 oral de 389 $mg.kg^{-1}$ em camundongos e 500 $mg.kg^{-1}$ em ratos. No entanto, o processo de fabricação de 2,4,5-T pode contaminar este produto químico com traços de 2,3,7,8-tetracloro-p-dioxina (TCDD). (Rotterdam Convention. Annex III). Esta dioxina é extremamente tóxica para os seres humanos.

3.b. **Limites Normativos**

A Portaria MS. Nº 2.914/2011 estabeleceu um valor máximo permitido em águas de abastecimento para a soma dos princípios ativos 2,4-D e 2,4,5-Tde 30 $\mu g.L^{-1}$.

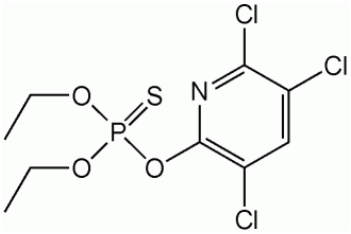
3.3.4 Inseticidas

Dentre os inseticidas de elevada toxicidade pode-se citar os organofosforados (RODRÍGUEZ et al., 2006), que produzem efeito tóxico agudo para seres humanos e outros mamíferos, inibindo a acetilcolinesterase, (AChE). Um estudo de 2010 mostrou que as crianças com maiores níveis de produtos de transformação de agrotóxicos organofosforados em sua urina, são mais propensas a apresentar déficit de atenção e hiperatividade, (MAUGH; THOMAS H., 2010).

3.3.4.1 **Clorpirifós**

O Clorpirifós (Tabela 5) é um inseticida acaricida, presente entre os principais agrotóxicos organofosforados consumidos no Brasil (GUILHERME et al., 2000), sendo recomendado para o controle de diversas pragas (moscas, lagartas, ácaros, pulgões) que atacam inúmeras culturas entre as quais: milho, soja, algodão, batata, café, repolho, couve, feijão e fumo. Pode ser utilizado também no controle de larvas de mosquito em cursos de água.

Tabela 5. Identificação e propriedades do Clorpirifós

Nome (IUPAC)	O, O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioato
Fórmula Molecular	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$
Peso Molecular $g.mol^{-1}$	350,60
Estrutura Química	
olubilidade em água ($mg.L^{-1}$ 25ºC)	1,40 - 2,00
Log Kow	4,82–5,11
Log CAS (Coeficiente Adsorção Solo)	3,80
Meia vida solo ($t_{1/2}$) dias	30

KOOKANA et al.(1998); SIMPSON et al.(2001); AATSE (2002)

1.a. **Impacto ao Meio Ambiente**

Clorpirifós é fortemente adsorvido pelo solo e não é facilmente lixiviado a partir dele (HSDB, 1988). Persiste no solo por 60-120 dias onde sofre degradação principalmente através da ação microbiana. O pH do solo acima de 6,2 acelera a degradação de Clorpirifós, encurtando a vida útil do produto. É essencialmente imóvel no solo, embora os seus metabolitos apresentem alguma mobilidade (RACKE, 1993). O principal produto de degradação é o 3,5,6-tricloro-2-piridinol, que se decompõe em compostos organoclorados e dióxido de carbono (FAO/WHO, 2004).

Devido à sua natureza apolar, clorpirifós tem baixa solubilidade em água e grande tendência à partição em fases orgânicas no meio ambiente, a partir de soluções aquosas.

1.b. **Aspectos Toxicológicos**

O Clorpirifós é classificado pelo Ministério da Saúde como altamente tóxico, Classe II, faixa amarela. Sua DL 50 oral aguda é 332 a 366 mg/Kg P.V. e dermal > 3.000 mg/Kg P.V. (ANVISA,

2010). Este princípio ativo é amplamente aplicado por meio de quimigação (aplicação de produtos químicos via água de irrigação).

O inseticida clorpirifós causa numerosos efeitos à saúde humana. Estudos desenvolvidos por Eaton et al. (2008) com camundongos, revelaram que o clorpirifós pode ser neurotóxico e desregulador do eixo hormonal da tireoide quando a exposição ocorre na vida intrauterina (DE ANGELIS et al., 2009). Além disso, o clorpirifós também interferiu com o sistema reprodutivo masculino de ratos tratados por via oral, induziu alterações histopatológicas de testículos e levou à diminuição da contagem de espermatozoides e da fertilidade animal (JOSHI; MATHUR; GULATI, 2007).

Em estudos de longo prazo, a inibição da atividade da colinesterase foi a principal característica toxicológica encontrada em todas as espécies. O Comitê formado pela FAO e OMS sobre Resíduos de Pesticidas (Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues) concluiu que é improvável que o Clorpirifós represente um risco cancerígeno para os seres humanos (FAO/WHO, 2004). Em uma gama adequada de estudos in vitro e in vivo, clorpirifós também não apresentou genotoxicidade. (WHO, 2003).

1.c. **Produtos de Transformação do Clorpirifós**

O principal produto de degradação do clorpirifós é o clorpirifós-oxon, produto gerado pela oxidação da molécula na ligação (P=S) a oxon (P=O), (LAPLANCHE et al., 1984), sendo muito mais tóxico e mais potente na inibição da acetilcolinesterase (AChE) do que o composto precursor, (KOUSBA et al. 2004). A Fórmula estrutural do clorpirifós–oxon ou 3,5,6-Tricloro-2-piridil dietil fosfato é apresentada na Figura 4.

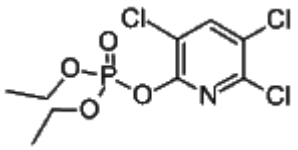


Figura 4. Fórmula estrutural do Clorpirifós–oxon, adaptado de DUIRK S. (2008)

1.d. **Toxicidade do Clorpirifós–oxon**

De acordo com Wu J et al.,2003 a transformação de clorpirifós a clorpirifós oxon pode ser a causa da toxicidade aguda nos organismos. Este estudo descobriu que o cloro ativo provoca transformação abiótica de clorpirifós para clorpirifós- oxon. O mecanismo proposto para a transformação é um ataque eletrofílico por ácido hipocloroso (HOCl) na ligação Tiol (P

= S) do clorpirifós seguido por dessulfuração do clorpirifós a seu análogo oxon. O pH de uma solução aquosa de cloro controla a especiação de ácido hipocloroso (HOCl) e de hipoclorito (OCl^-) em água e, consequentemente, influencia o processo de transformação. O clorpirifós–oxon é um potente anticolinesterase e cerca de 1.000 vezes mais tóxico do que o clorpirifós.

1.e. **Limites Normativos**

A Organização Mundial da Saúde (OMS) considerou desejável estabelecer um valor de referência para a água potável, porque o clorpirifós é usado como um larvicida de mosquito em cursos de água, recomendando uma concentração máxima de 30 $\mu g.L^{-1}$ (WHO, 2011). No Brasil, a Portaria do Ministério da Saúde n° 2.914/2011, estabeleceu um valor máximo permitido em águas de abastecimento para a soma dos princípios ativos Clorpirifós + Clorpirifós-oxon (VMP de 30 $\mu g.L^{-1}$).

3.3.5 Normas sobre Agrotóxicos

Existe no Brasil uma legislação sobre agrotóxicos que, se fosse cumprida por todos os elos da cadeia (fabricantes, comerciantes, órgãos de fiscalização e usuários), minimizaria consideravelmente os danos por eles provocados, (LONDRES. F., 2011) Alguns elementos desta legislação merecem ser destacados tais como restrições ao registro, fracionamento de agrotóxicos, receituário agronômico e devolução de embalagens vazias.

Um dispositivo muito importante presente também em algumas leis estaduais é aquele que proíbe o registro de agrotóxico cujo principio ativo tenha sido proibido em seu país de origem. No Espírito Santo, a Lei 5.760/98 (Art. 10, §3º.) e o Decreto 024- R/2000 (Arts. 4º. e 5º.) estabelecem regras semelhantes. O decreto ainda vai além, delegando à Secretaria de Saúde a competência para “realizar estudos epidemiológicos para identificação de problemas de saúde ocupacional daqueles que manipulam produtos agrotóxicos, seus componentes e afins”.

3.4 Tratamento de Água para Abastecimento Público

As Estações de Tratamento de Água (ETA) são locais destinados ao tratamento das aguas tanto superficiais como subterrâneas. Essas águas passam por vários processos de tratamento com o objetivo de separar e reduzir a quantidade de impurezas presentes.

De acordo com Richter. (1995), o tratamento de água para abastecimento público teve origem na Escócia em 1804, com a construção do primeiro filtro lento. A filtração rápida iniciou-se no Brasil, em 1880, com a instalação pioneira no mundo, na cidade de Campos, Rio de Janeiro.

Nos últimos anos no Brasil, novas tecnologias estão sendo adotadas para tratamentos de águas de abastecimento. Diversas alternativas vêm sendo estudadas de forma a tornar a água produzida segura ao consumo. Vários processos, tais como oxidação avançada associada com filtração em carvão ativado granular e processos de separação em membranas são mais comumente estudadas para remoção de compostos orgânicos naturais e sintéticos (BENTAMA et al., 2004).

3.5 Métodos de Tratamento

Além de variados, os métodos de tratamento podem ser controlados com diferentes graus de efetividade, por meio do controle operacional e avaliação da eficiência na remoção dos contaminantes classificados anteriormente. Na maioria dos casos, não é suficiente empregar somente um dos métodos, na realidade, convém ordenar múltiplas barreiras desde a bacia de captação até a distribuição da água, para conseguir ou preservar uma ótima qualidade.

3.5.1 Oxidação

3.5.2 Considerações Iniciais

Oxidantes químicos são frequentemente usados em tratamento de águas. Os mais comuns incluem: cloro, dióxido de cloro Peróxido de Hidrogênio, ozônio, Permanganato de Potássio. Há também outros sistemas de oxidação que incluem processos físicos, tais como: destruição eletroquímica e destruição fotoquímica (UV e UV- $Ti0_2$).

Normalmente, existe grande quantidade de matéria orgânica natural (MON) na água bruta captada em mananciais superficiais. Novas tecnologias e processos de tratamento para a remoção de MON vêm sendo estudadas, objetivando a redução ou eliminação de substâncias húmicas. De acordo com Bolto et al. (1999), a eficiência dos processos de tratamento de água na remoção de MON varia com a natureza, massa molecular e polaridade e com as características da água bruta, tais como turbidez e dureza.

O uso de oxidantes químicos tais como cloro, dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio ou a combinação deles no pré, inter e pós-tratamento de água tem apresentado benefícios à qualidade da água tratada. No tratamento das águas de abastecimento o processo de oxidação apresenta benefícios tais como remoção de cor, controle de sabor e odor, a redução de poluentes orgânicos específicos, precipitação de metais, redução na dosagem de coagulante e melhoria no processo de coagulação.

O poder oxidante comparativo (dado em termos do potencial padrão) de alguns compostos mais comumente usados é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6. Potencial de Oxidação de alguns produtos utilizados no tratamento de água (em volts)

Oxidante	**Condições do meio**	**Potencial de Oxidação (V)**
Cl_2	ácido	1,36
HOCl	ácido	1,49
	básico	0,89
ClO_2	ácido	1,95
	básico	1,16
O_3	ácido	2,07
	básico	1,25
H_2O_2	ácido	1,72
$KMnO_4$	ácido	1,70
	básico	0,89

(JARDIM, F.; CANELA, 2004)

Outra propriedade que deve ser considerada na seleção do oxidante mais adequado a aplicações ambientais é a estequiometria oxidante/redutor, ou seja, o número de moles de oxigênio disponível por unidade de peso (razão mássica) ou por mol (razão molar) do composto. A Tabela 7 apresenta o oxigênio reativo disponível dos oxidantes.

Tabela 7. Produção de oxigênio equivalente por tipo de oxidante (JARDIM, F.;CANELA, 2004)

Semi reação	Oxigênio reativo equivalente	
	Moles [$O^{\cdot}$] por mol de oxidante	Moles [$O^{\cdot}$] por kg de oxidante
$Cl_2 + H_2O \rightarrow [O^{\cdot}] + 2Cl^- + 2H^+$	0,5	14,1
$HOCl \rightarrow [O^{\cdot}] + Cl^- + H^+$	1,0	19,0
$2ClO_2 + H_2O \rightarrow 5[O^{\cdot}] + 2Cl^- + 2H^+$	2,5	37,0
$O_3 \rightarrow [O^{\cdot}] + O_2$	1,0	20,8
$H_2O_2 \rightarrow [O^{\cdot}] + H_2O$	1,0	29,4
$2MnO_4^- + H_2O \rightarrow 3[O^{\cdot}] + 2Mn0_2 + 2\ OH$	1,5	9,5

Oxidantes comumente empregados, como $KMnO_4$ e Cl_2, costumam levar à formação de subprodutos (íons de metais pesados e compostos organoclorados, respectivamente) que podem ser ainda mais tóxicos que os compostos originais (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

3.5.3 Cloro

O cloro é utilizado nos sistemas de tratamento de água como oxidante de compostos orgânicos e inorgânicos presentes e como desinfetante, destruindo ou inativando os microrganismos patogênicos, algas e bactérias de vida livre.

O cloro é o desinfetante de água de uso mais amplo e difundido por apresentar baixo custo, longa experiência de uso, domínio das técnicas de aplicação e de controle de dosagem, confiabilidade e eficiência de desinfecção comprovadas, manutenção de residual desinfetante, importante para garantir a qualidade da água na rede de distribuição. Adicionado à água sob a forma de cloro gás ou líquido, hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio, a quantidade de cada um depende da necessidade de cloro, requerimentos da desinfecção da água e tempo de reação. A eficiência da cloração é extremamente dependente do valor do pH.

Quando o cloro é adicionado a uma água isenta de impurezas, ocorre a seguinte reação:

$$Cl_{2\,(g)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow HClO_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Dependendo do pH da água, o ácido hipocloroso (HClO) ioniza, formando o íon hipoclorito (ClO^-), segundo a reação a seguir:

$$HClO_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + ClO^-_{(aq)}$$

A concentração de ácido hipocloroso e de íon hipoclorito depende do pH. Entre pH 6.0 e 8.5 o ácido hipocloroso passa de um estado pouco dissociado até uma completa dissociação. O cloro existe predominantemente na forma de HOCl em níveis de pH baixo; Acima de 7,5 os íons de hipoclorito (OCl^-) predominam e com pH acima de 9,5 o cloro existe quase que completamente como OCl^-. A quantidade de HOCl e OCl^- em equilíbrio é chamada de cloro residual livre disponível.

3.5.3.1 **Limites Normativos**

A Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Estabelece que para o controle do processo de desinfecção da água por meio da cloração, devem ser observados os tempos de contato e os valores de concentrações residuais de desinfetante na saída do tanque de contato expressos em seu Anexo IV, necessários para a manutenção do residual mínimo de 0,2 $mg.L^{-1}$ de cloro residual livre ou 2,0 $mg.L^{-1}$ de cloro combinado, em todo o sistema de distribuição (reservatório e rede). Além disso, determina que a água potável deva estar em conformidade com o padrão organoléptico de potabilidade e para tal, recomenda que o teor máximo de cloro residual livre em qualquer ponto do sistema de abastecimento seja de 2 $mg.L^{-1}$. O Valor para o cloro residual livre na Tabela do anexo VII (5,0 $mg.L^{-1}$) desta Portaria, trata do (VMP) para essa substância, acima do qual ofereceria riscos à saúde da população (Portaria 2.914, 2011).

3.5.3.2 **Subprodutos de Desinfecção Organoclorados**

Durante a desinfecção de águas com cloro livre há formação do ácido hipocloroso, HOCl. Parte deste ácido se dissocia para formar o ânion hipoclorito (OCl^-) e o íon hidrogênio. Se o ânion brometo estiver presente durante o processo de desinfecção, ele é oxidado a ácido hipobromoso (HBrO). Os ácidos hipocloroso e hipobromoso reagem com material orgânico de ocorrência natural (NOM) para formar compostos, dentre os quais os trialometanos (TAM). As quatro espécies de trialometanos que são formadas em maior proporção são: clorofórmio ($CHCl_3$), bromofórmio ($CHBr_3$), bromodiclorometano ($CHBrCl_2$) e o dibromoclorometano ($CHBr_2Cl$). A concentração total destes compostos é denominada trialometanos totais.

Os Trialometanos podem representar mais do que 85% do total de subprodutos de desinfecção, enquanto que os ácidos haloacéticos representam 14% (VIORICA et al., 2003). Além destes dois tipos de subprodutos gerados, são ainda formados haloacetonitrilas, haletos cianogênicos, halopicrinas, haloacetonas, haloaldeídos e halofenóis.

Os ácidos haloacéticos (HAA) são compostos formados pela interação da matéria orgânica natural (NOM) com o ácido hipocloroso e bromo, se presente (PAULL; BARRON, 2004). Eles são em um total de nove espécies: contendo cloro – ácido monocloroacético (MCAA), ácido dicloroacético (DCAA) e ácido tricloroacético (TCAA) – contendo bromo, ácido monobromacético (MBAA), ácido dibromoacético (DBAA) e ácido tribromoacético (TBAA) – e contendo uma mistura das espécies cloro e bromo – ácido bromocloroacético (BCAA), ácido bromodicloroacético (BDCAA) e ácido dibromocloroacético (DBCAA).

3.5.3.3 **Limites Normativos**

Devido ao efeito potencial adverso desses compostos à saúde humana, nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) tem estabelecido para eles um nível de contaminação máximo (MCL) em água tratada, sendo esse nível de 0,06 $\mu g.L^{-1}$ para a soma de cinco HAA (MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA). Nessa regulamentação, DCAA nunca deve estar presente e a concentração de TCAA não deve ser maior que 0,03 $mg.L^{-1}$.

A Organização Mundial de Saúde estabeleceu ainda o limite máximo de contaminate (MCL) para MCAA (0,02 $mg.L^{-1}$) DCAA (0,05 $mg.L^{-1}$) e TCAA (0,10 $mg.L^{-1}$). No Brasil a Portaria MS nº 2.914 estabeleceu valor limite para os trialometanos totais e ácidos haloacéticos totais em água potável em 0,10 $mg.L^{-1}$ e 0,08 $mg.L^{-1}$ respectivamente (WHO, 2011: Portaria MS 2.914, 2011).

3.5.3.4 **Oxidação de Agrotóxicos com Cloro**

A oxidação de Glifosato por diferentes produtos químicos de desinfecção em estudos de plantas piloto foi relatada por Speth (1993). Concentração de Glifosato (796 $\mu g.L^{-1}$) foi reduzida pelo cloro (2,1 $mg.L^{-1}$) abaixo dos limites de detecção (< 30 $\mu g.L^{-1)}$, após tempo de contato de 7,5 min. Nos estudos em escala de bancada, os tratamentos com ClO_2, $KMnO_4$ e H_2O_2 não foram bem sucedidos na oxidação desse herbicida.

Aly e Faust (1964) identificaram que o 2,4-D foi altamente resistente à oxidação com cloro e Permanganato de Potássio, embora este último mostrou-se bastante bem sucedido na oxidação de 2,4-DCP.

Agrotóxicos organofosforados podem ser oxidados na água tratada formando produtos tóxicos, relativamente estáveis. Estudos relatados pela USEPA (2011) demonstraram que oxons podem ser relativamente estáveis em água clorada por períodos de 24 - 48 horas, sugerindo que existe probabilidade de ocorrência dos produtos de degradação oxidativa, tais como oxons, sulfonas e sulfóxidos na água na saída da ETA, quando compostos organofosforados estão presentes na água bruta. De acordo com Wu et al. (2003), o Clorpirifós-oxon é mais potente como um inibidor da Acetilcolinesterase do que o Clorpirifós e, por apresentar maior estabilidade frente à cloração o tratamento da água deve ser suficientemente controlado para evitar agravos à saúde da população abastecida. Clorpirifós pode ser completamente removido da água por cloração quando a dosagem de cloro é ajustada para corresponder à demanda de cloro (KISO et al., 2000).

De acordo com Duirk, S. et al. (2008), o Clorpirifós na presença de cloro em solução aquosa pode reagir com ácido hipocloroso e íons Hipoclorito em pH próximo de neutro. A reação de Ácido Hipocloroso (HOCl) com Clorpirifós é relativamente rápida. O HOCl reage na ligação (P =S) resultando na formação do Clorpirifós-Oxon (P =O), que é mais tóxico do que o princípio ativo de origem.

Em pH maior que 7, o Íon Hipoclorito (OCl^-) não oxida o Clorpirifós, mas age como nucleófilo acelerando sua hidrólise, com a formação de Clorpirifós-Oxon e do produto de hidrólise 3,5,6-tricloro-2-piridinol. A Figura 5 apresenta um esquema simplificado das vias de degradação do Clorpirifós, na presença de cloro, a pH neutro e alcalino.

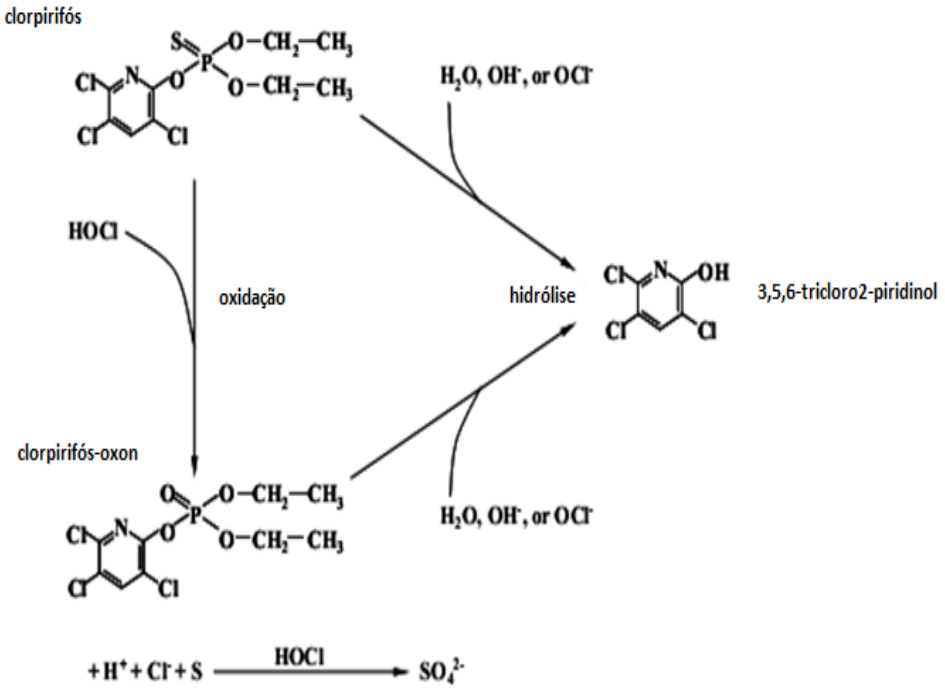


Figura 5. Esquema simplificado das vias de degradação do Clorpirifós, na presença de cloro, a pH neutro e alcalino (DUIRK S. et al., 2006)

Estudo realizado sobre degradação de compostos organofosforados com cloro (USEPA, 2011) resultou que no tratamento com 4,0 $mg.L^{-1}$ de cloro, a degradação de Clorpirifós foi completa em 30 min. A degradação oxidativa do Clorpirifós conduziu à formação de 74% de Clorpirifós-oxon.

Segundo o mesmo estudo, a degradação do Oxon pareceu ser parcialmente dependente da oxidação a partir de cloro livre. Isto pode ser explicado porque o cloro reage com o subgrupo fosforotioato do clorpirifós (P=S), para formar o derivado correspondente Oxon (P = O) o qual é mais resistente ao ataque de cloro adicional, (ACERO et al., 2007).

3.5.4 Dióxido de Cloro

O dióxido de cloro (ClO_2) é um gás amarelo-esverdeado a temperatura ambiente, possui massa molecular de 67,46 $g.mol^{-1}$ e elevada solubilidade em água, não hidrolisa, comportando-se como um gás em solução. Apresenta baixa taxa de decomposição na água, é relativamente estável em soluções diluídas em tanques fechados, sem a presença de luz.

Em concentrações superiores a 10 $g.L^{-1}$ e a temperaturas superiores a 40ºC pode gerar explosões. Por esse motivo deve ser gerado no local de aplicação.

O dióxido de cloro funciona como um oxidante seletivo devido ao seu mecanismo de transferência de um único elétron, sendo reduzido a clorito. É capaz de penetrar em membranas celulares, de inativar microrganismos e remover biofilmes. Sua reatividade independe do pH.

O dióxido de cloro é aplicável na oxidação de ferro, manganês, nitrito, sulfetos e fenóis, eliminando cor e odor desagradável. No tratamento da água o ClO_2 atua como bactericida fungicida e algicida em ampla faixa de pH (3 a 10) e sua reação sobre os microrganismos ocorre mais rapidamente do que com o cloro.

O dióxido de cloro oxida parte dos precursores de subprodutos de desinfecção, reduzindo a formação de subprodutos organoclorados. Não reage com a amônia evitando assim a formação de cloraminas, que é potencialmente tóxica.

Numerosos materiais inorgânicos e biológicos encontrados em água bruta irão reagir com dióxido de cloro (NOACK; DOERR, 1977). As espécies de degradação dominante resultantes destas reações com o dióxido de cloro são os íons cloreto (Cl^-) e clorito (ClO_2^-) embora o íon clorato (ClO_3^-) possa aparecer por uma variedade de razões (GORDON et al., 1990; WERDEHOFF e SINGER, 1987).

As reações de oxiredução com a matéria orgânica natural desempenham papel dominante no decaimento do dióxido de cloro em clorito em sistemas de tratamento de água (WERDEHOFF; SINGER, 1987).

3.5.4.1 **Limites Normativos**

A Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelece que para a desinfecção com dióxido de cloro, deve ser observado tempo de contato mínimo de acordo com concentração de dióxido de cloro e com a temperatura da água, para valores de pH da água entre 6 e 9 conforme valores expressos no Anexo VI da Portaria. Sendo obrigatória a manutenção de 0,2 $mg.L^{-1}$ de dióxido de cloro em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede).

3.5.4.2 **Métodos de Geração de Dióxido de Cloro**

O dióxido de cloro para uso em tratamento de água pode ser gerado através de diversas formas, os geradores disponíveis no mercado utilizam os seguintes produtos:

- cloro gás + clorito de Sódio:

$$Cl_{2\ (g)} + NaClO_{2\ (aq)} \rightarrow ClO_{2\ (aq)}$$

Neste processo, a eficiência estequiométrica é de 100 %, gerando de 95 a 99% de $ClO_{2\ (aq)}$, além disso, com este processo de geração, há menor possibilidade de formação de cloratos e a solução de dióxido é gerada com pH próximo à neutralidade.

- Ácido clorídrico + clorito de sódio:

$$4\ HCl + 5NaClO_2 \rightarrow 4\ ClO_2 + 5NaCl + 2H_2O$$

Neste processo, a eficiência estequiométrica é de 80%, há maior possibilidade de formação de cloratos, a solução de dióxido gerada com baixo pH.

- Clorato + Peróxido de Hidrogênio + Ácido Sulfúrico

$$2NaClO_3 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2ClO_2 + O_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Este processo utiliza ácido concentrado para geração do dióxido de cloro, a solução de dióxido é gerada com pH baixo.

3.5.4.3 **Subprodutos de Desinfecção**

Em algumas regiões brasileiras, a presença de substâncias húmicas em águas destinadas ao abastecimento tem ocasionado aumento na formação de subprodutos orgânicos halogenados, principalmente quando se emprega a pré-oxidação com cloro.

Os compostos que podem ser encontrados nas águas tratadas e distribuídas à população são: trialometanos, clorohidrato cloropicrina, haloacétonitrilas, haloacetonas e ácidos haloacéticos (PASCHOALATO, 2005).

Algumas alternativas ao emprego do cloro vêm sendo estudadas, como por exemplo, ácido peracético, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro, ozônio, monocloramina e radiação ultravioleta.

O dióxido de cloro forma quantidades menores de subprodutos orgânicos. No entanto, Singer (1992) observou que a formação de subprodutos orgânicos não halogenados de dióxido de cloro não foi adequadamente pesquisada, espera-se que o dióxido de cloro irá produzir os mesmos tipos de subprodutos de oxidação que são produzidos através da ozonização. A aplicação de dióxido de cloro não produz TAM e produz apenas uma pequena quantidade de halogeneto orgânico total (WERDEHOFF; SINGER, 1987).

Estudo realizado por Richardson et al. (1994) para identificação de novos subprodutos produzidos na desinfecção de águas com dióxido de cloro, ozônio, cloro e cloraminas, em uma planta piloto em Evansville – Indiana, verificou que na ausência de níveis elevados de brometo, o dióxido de cloro produziu relativamente poucos subprodutos, com apenas dois subprodutos halogenados. Quando elevados níveis de brometo estavam presentes, como no caso da água potável de Israel, observou-se ocorrência de compostos bromados, incluindo os 1,1,3,3-tetrabromopropanona, que é o análogo bromado de 1,1,3,3-tetracloropropanona um subproduto encontrado na desinfecção com cloro.

A formação de subprodutos não halogenados foi muito semelhante para todos os diferentes desinfetantes estudados (por exemplo, ácidos carboxílicos, aldeídos, etc.). Após a adição do dióxido de cloro à água não foram encontrados TAM, no entanto, durante subsequente cloração, trialometanos foram detectados.

De acordo com o relatório sobre desinfetantes e subprodutos de desinfecção de água, da comissão da Organização Mundial de Saúde (EHC 216 - Environmental Health Criteria, 2000) o dióxido de cloro não oxida o brometo (na ausência de luz solar), portanto, no tratamento de água com dióxido de cloro não haverá a formação de bromofórmio ou de bromato. Sendo esta uma importante diferença entre o uso de dióxido de cloro e cloro ou ozônio como oxidante.

O produto primário da redução de dióxido de cloro é normalmente o íon clorito. Em condições típicas no tratamento de água, aproximadamente 50 a 70 por cento do dióxido de cloro consumido nas reações por oxidação é convertido a clorito (RAV-ACHA et al., 1985; WERDEHOFF E SINGER, 1987). Na aplicação de 2,0 $mg.L^{-1}$ de dióxido de cloro é esperado produzir 1 a 1,4 $mg.L^{-1}$ de clorito (SINGER, 1992).

O íon clorito é relativamente estável na presença de substâncias orgânicas, mas pode ser oxidado para clorato por cloro livre no processo de desinfecção (SINGER e O'NEIL, 1987), de acordo com a reação:

$$ClO_2^- + OCl^- \rightarrow ClO_3^- + Cl^-$$

As concentrações superiores a 0,4 - 0,5 $mg.L^{-1}$ de dióxido de cloro na água, contribuem na geração de sabor e de odor (AWWA, 1990). Devido a estes problemas, o uso de dióxido de cloro para proporcionar um residual desinfetante é um tanto limitado em água

com teores de carbono orgânico total (COT) de moderado a elevado. Em água com baixa demanda de oxidante, no entanto, o residual de ClO_2 pode durar vários dias.

Uma vez formado, o clorato é estável em água potável e não existe tratamento conhecido para a remoção deste íon. No entanto, algumas estratégias (GALLAGHER et al., 1994) têm sido provadas como eficazes para a remoção de clorito, tais como:

- Adição reduzida de produtos de enxofre, tais como dióxido de enxofre e sulfito de sódio (não recomendado);
- Aplicação de carvão ativado granular (CAG) ou carvão ativado em pó (PAC);
- Adição de sais de ferro reduzido, tais como cloreto ferroso e sulfato ferroso.

A concentração de clorito na água pode ser controlada por aplicação de carvão ativado em pó (PAC) em dosagens relativamente elevadas (10 a 20 $mg.L^{-1}$) a pH levemente ácido (5,5 a 6,5). Carvão ativado granular também pode remover clorito, a remoção de clorito por CAG parece ser um resultado de adsorção e de redução química (DIXON; LEE, 1991).

Segundo Collivignarelli, Sorlini e Belluati (2006), a remoção de clorito pela CAG é feita em duas etapas: adsorção do clorito nos sítios do CAG e redução do clorito para cloreto. A eficiência na remoção inicial é elevada, devido à adsorção de clorito. À medida que os sítios de adsorção são ocupados, a redução química na superfície do CAG torna-se o mecanismo de remoção primário. Embora os níveis de clorito que saem dos filtros de CAG apresentem-se baixos, os níveis de clorato são elevados, provavelmente devido ao resultado de reações nos filtros CAG entre clorito e cloro livre.

3.5.4.4 **Limites Normativos**

Estudos toxicológicos realizados por Zavaletta (1992) demonstraram que as dosagens de dióxido de cloro utilizadas no tratamento de água não apresentam risco para a saúde humana. Já o clorito e o clorato são nocivos à saúde humana, suspeitos de provocar anemia hemofílica entre outros efeitos.

A Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914 (2011) estabelece que a concentração de clorito na água tratada deva ser inferior a 1,0 $mg.L^{-1}$. No Brasil, os limites para clorato em água potável não foram estabelecidos. No Canadá (2010), o limite máximo de clorito e clorato em água potável é de 1,0 $mg.L^{-1}$, enquanto a Organização Mundial de Saúde (WHO, 2011) recomenda limite máximo de 0,7 $mg.L^{-1}$ para clorito e clorato.

3.5.4.5 Oxidação de Agrotóxicos com Dióxido de Cloro

Tem sido relatado que alguns agrotóxicos podem ser removidos por dióxido de cloro, em particular o Aldrin e Metoxicloro.

Herbicidas, tais como o Paraquate e Diquate são eliminadas em poucos minutos a um pH superior a 8 (ABDEL-RAHMAN et al., 1985). Estudo abrangente sobre a cinética de reações do ClO_2 em água foi publicada por Hoigne e Bader (1994). Eles demonstraram que o ClO_2 é um oxidante muito seletivo no que diz respeito a determinados grupos funcionais orgânicos tais como radicais fenólicos ou grupamentos com aminas terciárias. Segundo o mesmo estudo, a reatividade destes grupos é regida pela especiação, porque o íon fenóxi e a forma neutra da amina apresentam maior reatividade do que o grupo fenol e de aminas protonadas.

Muitos agrotóxicos apresentam radicais fenólicos e /ou grupos amino na sua estrutura. Portanto, é esperado que o ClO_2 oxide um número relativamente grande de agrotóxicos. O dióxido de cloro tem sido estudado na redução dos resíduos de agrotóxicos em frutas e vegetais, e os resultados foram eficazes (HWANG et al., 2001). Agrotóxicos presentes em água (por exemplo, Mancozebe e Isoproturon), também podem ser eficazmente removidos por ClO_2 (LOPEZ et al.,1997; HWANG et al, 2002).

Em estudos realizados em escala de bancada (SPETH, 1993) o tratamento de águas contaminadas com Glifosato com ClO_2 não foi bem sucedido.

Não foram encontrados relatos na literatura sobre aplicação de ClO_2 no tratamento de água contaminada com 2,4-D e Clorpirifós.

3.5.5 Tratamento Convencional

Uma planta de tratamento convencional de águas de superfície consiste em um processo multi estágios conhecidos como coagulação e floculação, sedimentação ou flotação, filtração, desinfecção e correção de pH (BOTERO, 2009). Cada estágio do processo de tratamento da água tem que ser controlado para obter desempenho otimizado, demandando um complexo sistema de controle (LETTERMAN; AMIRTHARAJAH; O'MELIA, 1999).

Segundo resultados de estudos conduzidos por comissão cientifica da USEPA, o tratamento convencional para fins de abastecimento público, tem pouco ou nenhum efeito sobre a remoção de agrotóxicos. Por apresentar algumas limitações na remoção de

determinados agrotóxicas (LAMBERT; GRAHAM, 1995), são propostas algumas associações, tais como: adição de polímeros, pré-oxidação, inter-oxidação, adsorção em carvão ativado pulverizado e carvão ativado granular ou associação destes. Há pouca informação sobre a identidade química dos produtos de transformação gerados como resultado dos processos de pré-oxidação bem como de desinfecção (USEPA, 2011).

Alguns trabalhos têm sido realizados para avaliar a tecnologia na remoção de alguns agrotóxicos. Miltner et al. (1989) estudaram a remoção do agrotóxico Alaclor, Metalaclor, Linuron, Carbofurano, Atrazina e Simazina Metribuzin nos ensaios utilizando equipamento de JarTest com água do rio Ohio, e observaram que eles não foram removidos. Lambert e Graham (1995) apresentaram uma revisão referente à remoção de agrotóxico em sistemas de tratamento convencional (Atrazina, Simazina, Cianina, Linuron 2,4-D e Lindano). Dentre estes, a remoção ficou entre 0 a 40%, sendo que para o 2,4-D a eficiência de remoção foi nula.

Speth (1993) verificou que a remoção de Glifosato no tratamento convencional é dependente da turbidez da água bruta, a oxidação com cloro e ozônio é efetiva na remoção do Glifosato, enquanto que o dióxido de cloro não se mostrou efetivo.

Tratamento de água convencional teve um desempenho acima de 90% para a remoção de 1 a 4 $mg.L^{-1}$ de Clorpirifós e dosagem de 12, 24 e 36 $g.L^{-1}$ de cloreto de polialumínio (SAMADI et al., 2011).

3.5.6 Carvão Ativado

O carvão ativado pode ser utilizado não apenas como adsorvente, mas também como catalisador ou suporte. Na área de tratamento de água o carvão ativado é usado na adsorção em fase líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que conferem cor, sabor, odor e toxicidade (LETTERMAN, 1999).

3.5.6.1 Estrutura e Propriedades do Carvão Ativado

O carvão ativado é preparado a partir de um material carbonáceo poroso que apresenta forma microcristalina e não grafítica (CLAUDINO, 2003), possui uma elevada área superficial interna, que varia na faixa de 500-1500 $m^2.g^{-1}$, o que faz deste material um adsorvente muito efetivo (PERUZZO, 2003).

Qualquer material com alto teor de carbono pode ser transformado em carvão ativado, como, por exemplo, madeira, hulha, lignina, cascas de coco, grão de café, bambu, carvões minerais (antracito, betuminosos, linhito), resíduos de petróleos, etc.

O processo de ativação geralmente ocorre após o processo de pirólise e consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando à obtenção de um material poroso e com elevada área superficial. No processo de ativação, o carvão é submetido à reação com gases e, às vezes, é feita a adição de produtos químicos durante a carbonização, para aumentar a porosidade (SILVA, 2006). A superfície específica e as dimensões dos poros dependem da matéria prima e das condições de carbonização e ativação usadas.

O poder adsorvente do carvão é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma alta porosidade interna que, dependendo do tamanho do poro, são classificados em macro, meso ou microporos.

O carvão ativado pode ser produzido nas formas granular ou pó. As aplicações dos dois tipos de carvão são bastante distintas. O carvão pulverizado é usado somente em adsorções em fase líquida, onde o carvão é misturado diretamente ao líquido a ser purificado. Após a adsorção, o carvão é separado do líquido por filtração, decantação ou centrifugação. Este tipo de carvão não permite regenerações. Já o carvão granular é empregado tanto na adsorção em fase líquida quanto em fase gasosa.

Por ser produzido a partir de matérias-primas mais duras, resulta em um produto de rígida estrutura. Isto proporciona alta dureza, permitindo regenerações sucessivas, que podem ser realizadas através de vapor, solventes ou ar comprimido.

O grau de adsorção é medido, normalmente, através de curvas que relacionam a capacidade de adsorção e a concentração do adsorvato. Estas curvas elaboradas à temperatura constante são chamadas de “isotermas de adsorção”. A partir de uma isoterma, pode-se, por exemplo, prever a quantidade de carvão ativado necessária para a retirada total ou parcial do adsorvato de um meio (CALGON, 2007).

3.5.6.2 **Fenômeno de Adsorção**

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente é transferido da fase líquida para a superfície de um sólido e fica vinculado a interações físicas e/ou químicas.

Dentro do fenômeno da adsorção, distinguem-se duas diferentes classes de interação entre as moléculas do fluido e do sólido, baseando-se na natureza das forças que as unem: a adsorção física e a adsorção química.

A adsorção física (ou fisissorção) é um fenômeno pelo qual as moléculas de um fluido (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida, sem que haja uma reação química. A fisissorção atinge rapidamente o equilíbrio, sendo por isso classificada como reversível. Ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao sólido. A energia liberada é baixa e as moléculas do fluido podem ainda ser adsorvidas sobre as moléculas que já estão sobre o sólido, gerando as multicamadas, (RUTHVEN, 1984; VALENCIA, 2007).

Já na adsorção química (ou quimissorção) ocorre uma transformação química da molécula. A quimissorção apresenta altos valores de entalpia e nem sempre é reversível. Segundo Valencia (2007), a quimissorção corresponde a uma interação química, onde os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido sofrem reordenamento de orbitais e mudança de forma, de modo similar a uma reação química. A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física (RUTHVEN, 1984).

Quando se trata de adsorção, o termo adsorvato se refere às espécies químicas retidas na superfície e o termo adsorvente é a fase sólida sobre o qual os adsorvatos são retidos.

A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Em geral, o adsorvente é composto por partículas empacotadas em um leito fixo por onde a fase fluida transcorre continuamente até que não haja mais transferência de massa (VALENCIA, 2007). Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

O tempo de residência da molécula sobre a superfície depende diretamente da energia com a qual a molécula está sendo retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual a molécula é adsorvida em relação às forças de campo das moléculas vizinhas (SILVA, 2007).

A Tabela 8 apresenta alguns critérios de distinção entre a adsorção física e química.

Tabela 8. Diferenças entre adsorção física e química (adaptado de RUTHVEN, 1984)

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo Calor de Adsorção	Calor de Adsorção na ordem de entalpias de reação
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamadas	Monocamada
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Pode ocorrer dissociação das moléculas
Ocorre a baixas temperaturas	Ocorre a altas temperaturas
Não precisa de ativação, é rápida e reversível	Precisa de ativação, e pode ser irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvato.	Há transferência de elétrons, levando à formação de ligação química.

Atualmente, o carvão ativado é um dos adsorventes mais amplamente utilizados para a adsorção de compostos orgânicos e algumas moléculas inorgânicas de alta massa molar (PERUZZO, 2003).

3.5.6.3 **Carvão Ativado Granular**

Dentre os vários métodos de remoção de matéria orgânica existentes, o uso de filtros de carvão ativado granular (CAG) está entre os mais eficientes. Uma das principais limitações da utilização de CAG é a necessidade de troca periódica do leito filtrante, uma vez que o tempo de vida do leito para a remoção de substâncias orgânicas é geralmente curto e a regeneração deve ser constante.

Alguns estudos mostram que os processos oxidativos associados ao carvão ativado granular (CAG) podem melhorar a eficiência de remoção da matéria orgânica e que os processos com CAG como pré- tratamento aos processos com membranas podem gerar uma água de qualidade superior e reduzir a bioincrustação na membrana.

A eficiência de remoção de matéria orgânica é amplamente melhorada pelo emprego de CAG, pois oferece um meio mais efetivo para remover a matéria orgânica, devido à sua forma irregular de partículas, alta porosidade e capacidade de atrair contaminantes específicos (NISHIJIMA et al., 1997).

Os poros do CAG são capazes de remover material particulado em suspensão na água, com armadilhas que aprisionam as partículas como mostrado na Figura 6.

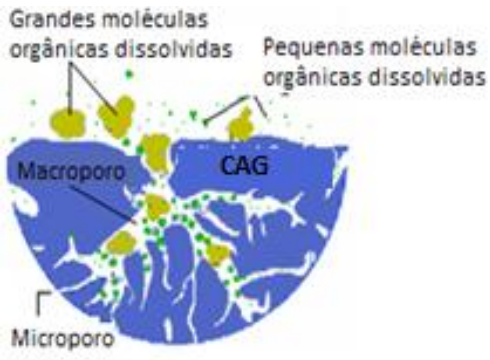


Figura 6. Superfície de adsorção e poros para aprisionar partículas em suspensão do CAG (SIMPSON, 2008)

Uma das vantagens do CAG é que ele pode ser regenerado e/ou reativado após sua utilização. A regeneração é o processo utilizado para recuperar a capacidade de adsorção do carvão através da remoção dos materiais adsorvidos nos poros. Pode ser feita através da oxidação do material adsorvido, uso de vapor para purgar o material adsorvido, uso de solventes ou conversão biológica do material adsorvido. Já a reativação utiliza os mesmos processos utilizados para preparar o carvão, podendo haver perdas de carvão devido ao atrito e à oxidação.

O carvão da casca de coco, é utilizado normalmente como granular, por ser um material mais duro, apresentando alto índice de iodo (>1000 $mg.g^{-1}$) e elevada área microporosa, porém com microporos (<2 nm). Este tipo de carvão é muito eficiente para sorver compostos de pequena massa molar, na descloração de águas ou no tratamento de gases.

Com relação ao carvão da madeira, este pode apresentar mesoporos (<50 nm) e macroporos (>50 nm). Normalmente utilizado como carvão em pó (mais macio), o carvão de madeira, também conhecido como “pinus”, tem apresentado alta eficiência de remoção de compostos orgânicos em água. Já o carvão betuminoso, conhecido como “turfa” e normalmente importado, apresenta forma de ativação diferente dos carvões de origem vegetal. O carvão de origem vegetal é ativado termicamente com vapor de água enquanto o carvão betuminoso é ativado quimicamente. A ativação química confere características de poros mais uniformes.

Vários estudos vêm sendo realizados no tratamento de águas utilizando CAG, sendo reconhecido por sua capacidade de adsorção de uma grande variedade de compostos orgânicos. O desempenho do CAG na remoção de agrotóxico da água bruta tem sido demonstrado pelos estudos de MILTNER et al. (1989) que usaram agrotóxicos pertencentes à triazina, acetanilida e classes dinitroanilina. O filtro de carvão foi mantido em operação por 30 meses antes da amostragem, dois tipos de CAG, Filtrasorb Calgon 300 e Filtrasorb 400, foram utilizados. Em relação às concentrações iniciais dos agrotóxicos, a remoção dos agrotóxicos acetanilida (72-98%) foi maior do que dos agrotóxicos triazina (47-62%). A maior eficiência de remoção (> 99%) por Filtrasorb 400 foi relatado para pendimetalina.

Existem referências a respeito da remoção de 2,4-D em leitos de carvão ativado granular precedidos de filtração rápida, em sistemas convencionais de tratamento de água. Verificou-se que esse tipo de sistema pode reduzir 2,4-D com concentração inicial de 2 $\mu g\ L^{-1}$ a valores inferiores a 0,1μgL^{-1} (FRICK,1980; DALTON, 2005; HART, 1989; HART; CHAMBERS, 1991, citados por CANADA, 2007). O emprego de carvão ativado granular tem sido proposto em sistemas de tratamento de água na Inglaterra, precedido ou não por pré-oxidação, como estratégia de tratamento para remoção de agrotóxicos (LAMBERT et al., 1995).

As propriedades texturais dos carvões ativados se fundamentam em duas características importantes que são: tamanho de poro e a área superficial. Uma metodologia para determinar a área superficial é a descrita por Brunauer-Emmett-Teller (BET, 1938), determinada pela medida da isoterma de adsorção por moléculas de gás de Nitrogênio (LETTERMAN, 1999).

A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e da adsortividade. O caráter não polar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão, desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorvato (YING et al., 2007).

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004).

A superfície ácida é formada quando uma solução oxidante é colocada em contato com o carvão em temperaturas em torno de 300 a 400 °C.

As superfícies ácidas são caracterizadas pela presença de grupos funcionais como: grupos carboxílicos, grupo fenol, grupo carbonila, grupo anidrido carboxílico, grupo ciclo peróxido. Por outro lado, a superfície básica é formada em atmosfera inerte em temperaturas acima de 700°C. A superfície básica é caracterizada pela presença de um grupo funcional denominado Pirano, conforme ilustrado na Figura 7.

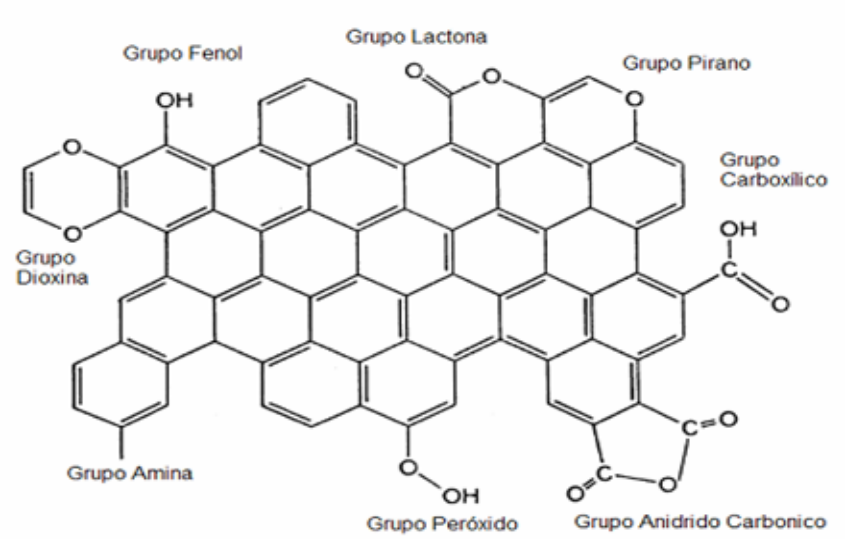


Figura 7. Principais grupos funcionais presentes na estrutura do carvão ativado (adaptado de CHEREMISINOFF, 1978)

É importante ressaltar que algumas limitações do CAG podem interferir no bom desempenho do processo. A diminuição da capacidade de adsorção do CAG ao longo do tempo, a saturação do CAG com a matéria orgânica e o uso intensivo de produtos químicos durante o tratamento de águas são exemplos dessas limitações. Quando ocorre a saturação, estado do CAG onde todos os sítios de adsorção disponíveis não seletivos estão vinculados com qualquer matéria orgânica e/ou microrganismos, a matéria orgânica pode passar através da coluna CAG e causar problemas de qualidade da água a jusante.

A adsorção em carvão ativado para a remoção de clorpirifós foi relatado como sucesso moderado (ORMAD et al 2008).

3.6 Normas sobre Potabilidade da Água.

3.6.1 Considerações Iniciais

O órgão responsável por estabelecer os padrões mínimos de potabilidade da água é a Organização Mundial de Saúde (OMS). Baseados nesses padrões, os países determinam as suas normas de qualidade da água para consumo humano. Normalmente, essas normas são mais rígidas que os valores guia da OMS e buscam adequar as formas de tratamento à qualidade das águas dos mananciais.

No Brasil, o responsável pelo controle e pela vigilância da qualidade da água para consumo humano e o seu Padrão de Potabilidade é o Ministério da Saúde, através da Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Segundo ela, o Padrão de Potabilidade é o conjunto de valores máximos permissíveis das características de qualidade da água destinada ao consumo humano.

3.6.2 Portaria de Potabilidade – MS 2.914 (2011)

As exigências mínimas do Ministério da Saúde, estabelecidos a partir de recomendações da Organização Mundial de Saúde, estão dispostas na Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Esta Portaria estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Trata, por exemplo, dos deveres e responsabilidades, a nível federal, estadual e municipal na vigilância da qualidade da água para abastecimento.

As atividades de controle de qualidade da água para consumo humano competem aos responsáveis pela operação do sistema de abastecimento ou da solução alternativa de abastecimento, que devem assegurar que a água fornecida à população apresente qualidade compatível com os padrões estabelecidos na legislação. A norma possui várias Tabelas que tem por base os requisitos mínimos dos indicadores físicos, químicos e biológicos da água além do tempo de desinfecção de acordo com a concentração e tipo de desinfetante aplicado.

Todo processo operacionalizado para tornar a água potável e garantir que esta condição seja mantida até a chegada aos domicílios é de responsabilidade da empresa de abastecimento público.

Entre as ações que as empresas responsáveis pelo abastecimento de água devem fazer para cumprir com as determinações da Portaria MS 2914/2011, destacam-se:

• Operar e manter o sistema de abastecimento de água potável em conformidade com as normas técnicas aplicáveis publicadas pela ABNT e com outras normas e legislações pertinentes;

• Manter e controlar a qualidade da água distribuída, que implica em realizar análises laboratoriais da água, em amostras provenientes das diversas partes que compõem o sistema de abastecimento; capacitar e atualizar tecnicamente os profissionais do sistema e controle da qualidade da água, realizar o controle operacional das unidades de captação, adução, tratamento, reserva e distribuição, entre outras ações.

3.7 Ensaios de Mutagenicidade

A presença de substâncias tóxicas, genotóxicas, mutagênicas e carcinogênicas tem sido relatada em diversos estudos de rios que sofrem influência do descarte de efluentes domésticos e industriais. (WHITE; RASMUSSEN, 1998). A situação é agravada pelos diversos tipos de agrotóxicos utilizados na agricultura, os quais podem alcançar os corpos de água através da aplicação intencional, deriva e escoamento superficial a partir de áreas onde ocorreram aplicações (TOMITA; BEYRUTH, 2002). São considerados agentes genotóxicos aqueles que interagem com o DNA e ou com seus componentes celulares e enzimas, enquanto que mutagenicidade é especificamente a indução de mutação ao nível gênico ou cromossômico. Enquanto os efeitos genotóxicos podem ser transitórios, os efeitos mutagênicos são persistentes. Portanto, mutagenicidade é uma alteração permanente no conteúdo ou na estrutura do material genético de um organismo (DEARFIELD et al., 2011).

Compostos mutagênicos, com estruturas químicas e toxicologia muitas vezes desconhecidas, podem estar presentes em águas superficiais ou serem formados durante o processo de tratamento. As reações entre desinfetantes e substâncias orgânicas naturais (por exemplo, ácidos húmicos e fúlvicos) presentes em águas de superfície, podem originar vários subprodutos de desinfecção com atividades mutagênica e ou cancerígenas (ZHOU et al., 1997). Em particular, tem sido demonstrado que a cloração, método mais amplamente utilizado para a desinfecção de água potável e de águas residuais, conduz à formação de subprodutos potencialmente nocivos para a saúde humana e organismos aquáticos, por esta razão, muitos estudos estão sendo realizados para testar a influência de desinfetantes

alternativos ao cloro sobre a formação de compostos tóxicos e mutagênicos na água potável, (MONARCA et al., 2002)

Para conhecimento da periculosidade dessas águas é essencial a sua avaliação por meio de testes de mutagenicidade. O teste de Salmonela/microssoma, também conhecido como teste de Ames, vem sendo o ensaio mais amplamente utilizado para avaliar amostras ambientais. O teste de Ames vem sendo utilizado em alguns países para controlar o processo de tratamento de água de abastecimento público.

Clark e Johnston (1982) estudaram a influência da cloração na formação de substâncias mutagênicas no sistema de distribuição de água potável, mostrando que cloraminas e dióxido de cloro (ClO_2) geralmente produzem muito menos substâncias Mutagênicas do que o Hipoclorito de Sódio (NaOCl). Também encontraram variação sazonal correlacionadas com alterações da qualidade da água superficial.

Entre os vários ensaios microbianos de curta duração que utilizam bactérias, o teste Ames tem sido o mais comumente utilizado em estudos de genotoxicidade (capacidade que algumas substâncias têm de induzir alterações no material genético de organismos a elas expostos), principalmente pela sua simplicidade, sensibilidade e reprodutividade (CETESB,1993). Este ensaio utiliza linhagens de bactérias denominadas *Salmonela Typhimurium*. Estas bactérias apresentam suscetibilidade a produtos químicos que causam mutações gênicas em amostras ambientais, como água, ar, efluentes industriais, lixiviados de resíduos sólidos, extratos fracionados, (CETESB, 1993). O ensaio é considerado parte essencial dos testes toxicológicos, que visam monitorar e controlar a introdução de poluentes no meio ambiente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Contextualização da Pesquisa

O trabalho foi desenvolvido na instalação piloto (IP) da Estação de Tratamento de Água de Carapina (ETA V), da CESAN e no laboratório de saneamento (LABSAN) da UFES. A metodologia adotada para a consecução do trabalho foi dividida em três etapas:

4.1 Etapa 1

A metodologia desenvolvida para a Etapa 1 contemplou as atividades relacionadas à caracterização da água bruta e seleção dos agrotóxicos, oxidantes e carvão ativado granular (CAG).

4.1.1 Caracterização da Água Bruta

Para a caracterização da água bruta foram coletadas amostras de água na entrada da Instalação Piloto, para análises físico-químicas e microbiológicas.

Também foi realizado tratamento estatístico dos dados históricos de qualidade para avaliar a variação sazonal da qualidade da água bruta: os dados referentes à cor aparente e turbidez foram avaliados para os últimos dez anos. Para avaliação dos dados relativos a outras substancias de interesse (inorgânicas e orgânicas), considerou-se o período de 2009 a 2012, com a finalidade de contemplar as revisões ocarreiras na norma de potabilidade, com a inclusão de novos parâmetros e ou alteração de valor máximo permitido (VMP).

4.1.2 Seleção dos Agrotóxicos para o Estudo

Para definição dos princípios ativos para o estudo, foi realizada consulta sobre notificação e investigação de casos de intoxicação por agrotóxicos no estado do ES, (Sistema Nacional de Informações Tóxico Farmacológicas da FIOCRUZ - SINITOX e Sistema de Informação de Agravos de Notificação do Ministério da Saúde- SINAN), comercialização de defensivos agrícolas junto ao IBAMA e representantes comerciais de produtos agrotóxicos localizados na região da bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória, incidência de contaminação de alimentos por agrotóxicos, (PARA-ANVISA, 2010), histórico dos últimos 3

anos, referentes aos resultados de análise de agrotóxicos em amostras de água do rio Santa Maria da Vitória, (CESAN);

Foram verificadas também as metodologias de análise dos princípios ativos e de seus produtos de transformação junto aos laboratórios contratados, (Bioagri, ASL) além do documento sobre a revisão da Portaria do MS nº 518 (2004) com a previsão de inclusão na nova Portaria (MS nº 2.914/2011), os princípios ativos Mancozebe, Clorpirifós + Clorpirifós-oxon, 2,4-D + 2,4,5-T e Glifosato + AMPA na lista de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam riscos à saúde e o estabelecimento dos limites máximos para estas substâncias que podem estar presentes na água potável.

De acordo com as informações obtidas, os agrotóxicos mais comercializados na bacia do rio Santa Maria da Vitória no Estado do Espírito Santo, Brasil são: 2,4-D, Glifosato, Clorpirifós, Mancozebe e Atrazina. Embora os resultados das análises de agrotóxicos no período de janeiro de 2009 a dezembro de 2011 tenham apresentado valores abaixo do limite de quantificação (LQ), os princípios ativos 2,4-D, Glifosato e Clorpirifós foram selecionados para o estudo porque apresentaram maiores índices de comercialização e ou contaminação dos alimentos cultivados na região da bacia e/ou não apresentavam dados satisfatórios de controle por terem sido incluídos recentemente na norma de potabilidade (Portaria 2.914/2011) (Clorpirifós+Clorpirifós-oxon), e que, além disso, poderiam ser quantificados por meio de metodologias consolidadas para obtenção de resultados confiáveis. Os princípios ativos Atrazina e Mancozebe foram excluídos deste estudo porque os laboratórios contratados para prestação de serviços de análise (Bioagri e ASL) não detinham metodologia consolidada para análise dos seus produtos de transformação dietilatrazina e etilenotiouréia respectivamente, fato este que comprometeria o objetivo específico do estudo: avaliar a capacidade do tratamento de água na remoção do contaminante e do seu produto de transformação.

O Quadro 1 apresenta os valores Guia e VMP dos princípios ativos mais comercializados na bacia do rio Santa Maria da Vitória no Estado do Espírito Santo.

Quadro 1. Limites máximos permitidos de contaminação da água potável para os agrotóxicos mais utilizados na bacia hidrográfica do Rio Santa Maria da Vitória. Valor Guia (VG) da OMS e Valores Máximos Permitidos (VMP) na água de consumo humano, com relação aos riscos à saúde, conforme Diretrizes da OMS e normas do Brasil, EUA e Canadá. Fonte: WHO (2011), Brasil Portaria MS. 2.914 (2011); USEPA (2011); Health Canada (2010)

Principio Ativo (µg.L^{-1})	**VG**	**VMP**		
	OMS	**Brasil**	**EUA**	**Canadá**
Clorpirifós	30	NE	NE	90
Clorpirifós+Clorpirifós-oxon	NE	30	NE	NE
2,4-D	30	NE	70	100
2,4-D + 2,4,5-T	NE	30	NE	NE
2,4-DCP	NE	NE	NE	900 **(d)**
Mancozebe	NE	180	NE	NE
Etilenotiouréia	EX**(e)**	NE	NE	NE
Glifosato+AMPA**(f)**	NE**(e)**	500	NE	NE
Glifosato	NE**(e)**	NE	700	280
Metamidofós	EX**(e)**	12	NE	NE
Atrazina+Produtos de Transformação**(g)**	100	NE	NE	5
Atrazina	NE	2	3	NE
HidroxiAtrazina	200	NE	NE	NE

Legenda: **EX**: Valor guia excluído; **NE**: Não estabelecido; **(d)** Padrão organoléptico (< 0,3 µg.L^{-1}) muito abaixo do VMP riscos à saúde (900 µg.L^{-1}); **(e)** É improvável que ocorra na água de consumo humano; Ocorre na água em concentrações muito abaixo daquelas em que os efeitos tóxicos podem ocorrer; **(f)** AMPA: ácido aminometilfosfônico; **(g)** Principais Produtos de Transformação: cloro-triazina: dietilatrazina e diisopropilatrazina.

4.1.3 Definição das Concentrações de Clorpirifós, 2,4-D e Glifosato

O critério para a definição da concentração dos princípios ativos na contaminação da água bruta foram o atendimento ao VMP na Portaria MS. 2.914, (2011) de 2,4-D+2,4,5-T, Glifosato+AMPA e de Clorpirifós+Clorpirifós-oxon na saída do tratamento da instalação piloto, os limites de quantificação (LQ) de cada princípio ativo, referências de dosagens similares em trabalhos pesquisados na revisão bibliográfica.

Para cada princípio ativo, foi selecionada a marca mais consumida pelos agricultores da região da bacia hidrográfica. A Tabela 9 apresenta o nome comercial dos agrotóxicos estudados, sua formulação, marca e concentração.

Tabela 9. Identificação dos princípios ativos utilizados na contaminação da água bruta

Princípio Ativo	Marca	Formulação	[(b)]Fabricante
2,4-D (dimetilamonio (2,4-diclorofenoxi) acetato	DMA 806 BR	[(a)]670 $g.L^{-1}$	Dow Agrosciences
Glifosato (Sal isopropilamina de N-(fosfonometil) glicina)	Nortox	[(a)]360 $g.L^{-1}$	Nortox S/A
Clorpirifós (O,O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioato)	Klorpan 480 CE	480 $g.L^{-1}$	Nufarm

[(a)]**:** solução aquosa concentrada, (expressa em equivalente ácido).
[(b)]**:** Nas três formulações comerciais há os chamados produtos inertes cuja identificação não é divulgada nos rótulos desses produtos.

Para a contaminação da água bruta, foram preparadas soluções a 0,2% dos agrotóxicos com água deionizada e calculada a dosagem conforme Tabela 10.

Tabela 10. Dosagens dos agrotóxicos utilizados na contaminação da água bruta

Princípio ativo	VMP Resolução CONAMA 357/05 Portaria 2.914/11	Limite de Quantificação	Produto Comercial	
			Dosagem Princípio ativo	Dosagem Produto Comercial
2,4-D	*4 µg	0,05 $\mu g.L^{-1}$	0,127 $mg.L^{-1}$	0,322 $mg.L^{-1}$
Glifosato	*65 µg	20,00 $\mu g.L^{-1}$	0,620 $mg.L^{-1}$	1,723 $mg.L^{-1}$
Clorpirifós	**30 µg	0,10 $\mu g.L^{-1}$	0,200 $mg.L^{-1}$	0,416 $mg.L^{-1}$

* 2,4-D e Glifosato: VMP, Artigo 15º da Resolução CONAMA 357 de 17 de Março de 2005, Classe 2, Águas Doces, Orgânicos, (proteção de organismos aquáticos). pH 6,8 tampão fosfato. ** Clorpirifós oxon + Clorpirifós oxon: VMP, Portaria do Ministério da Saúde Nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011.

4.1.4 Seleção dos Oxidantes para o Estudo

Os oxidantes definidos para aplicação neste estudo foram o Hipoclorito de Sódio e o dióxido de cloro. Por sua facilidade de aplicação e baixo custo, o cloro é utilizado atualmente como agente oxidante e desinfetante na ETA de Carapina e neste sentido, seu desempenho foi comparado a de outro oxidante, o dióxido de cloro (E_H = 1,95 V, em meio ácido), selecionado por ter potencial padrão de oxidação superior ao cloro (E_H = 1,36 V, em meio ácido). Possui residual relativamente persistente e ao contrário do cloro, geralmente forma pequenas quantidades de compostos organo-halogenados.

Devido à indisponibilidade de um gerador adequado à vazão da Instalação Piloto (IP), a solução de dióxido de cloro foi gerada na fábrica da empresa Eka Chemicals-AkzoNobel e transportada em bombonas, em condições adequadas (refrigeração a 4ºC), para o local do experimento, onde foi mantida refrigerada e ao abrigo da luz. A Figura 8 apresenta o tipo de gerador usado na geração do dióxido de cloro a partir de ácido sulfúrico a 78% e Purate® (40% clorato de sódio, 7-8% Peróxido de Hidrogênio). A Tabela 11 Apresenta a especificação dos produtos oxidantes utilizados.

Figura 8. Gerador de dióxido de cloro

Tabela 11 Especificação dos produtos oxidantes utilizados

dióxido de cloro - AkzoNobel	Em solução aquosa ClO_2 Concentração: 390 - 400 $mg.L^{-1}$ Densidade: 1,160 $g.cm^{-3}$
Hipoclorito de Sódio - Canexus	cloro Ativo (Cl_2): 12%

4.1.5 Seleção do Carvão Ativado Granular

O carvão granular utilizado neste trabalho é de origem mineral betuminoso produzido a partir de matéria-prima selecionada ativada com vapor, marca Brascarbo.

O CAG betuminoso foi selecionado com base em estudo anterior desenvolvido na CESAN em colunas de adsorção com amostras de carvão ativado granular oriundos das matérias primas casca de coco e betuminoso. O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência dos dois tipos de CAG na remoção de COT da água bruta do rio Santa Maria da Vitória. O CAG betuminoso apresentou maior eficiência na remoção de COT embora tenha requerido maior tempo de contato do que o tipo de casca de coco testado.

A Tabela 12 apresenta algumas características do carvão ativado granular betuminoso utilizado no estudo.

Tabela 12. Características do Carvão Ativado Granular Betuminoso utilizado na IP

Umidade ao embalar (%), máx.	8
Massa Específica (g/cm^3)	0,50 $\pm$ 0,05
Nº de Abrasão ASTM, mín.	80
pH	Alcalino
Cinzas Totais (%), máx.	9
Dureza (%), min.	90
Granulometria	0,605–1,200 mm
Área específica ($m^2.g^{-1}$)	950
Volume de microporos ($cm^3.g^{-1}$)	0,272
Volume de mesoporos ($cm^3.g^{-1}$)	0,164
Índice de Azul de Metileno ($mg.g^{-1}$)	170
Nº de Iodo ($mg.g^{-1}$)	850
Coeficiente de uniformidade (máx.)	1,9

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura (MEV) Carvão Ativado Granular Betuminoso utilizado na IP são apresentados na Figura 9.

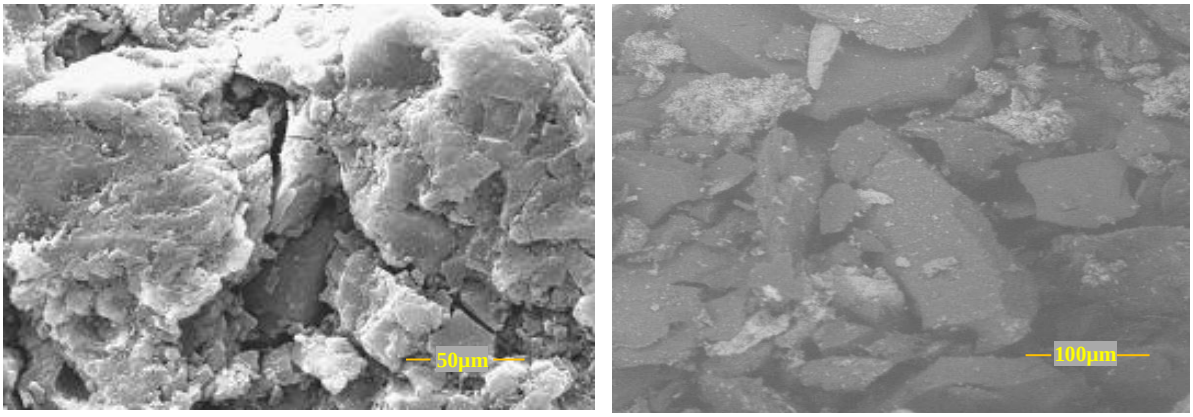


Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) aumento de 600 e 100 vezes

De acordo com as características relacionadas na Tabela 12, o carvão ativado granular betuminoso utilizado neste estudo, apresenta índice de azul de metileno 170 $mg.g^{-1}$, parâmetro que fornece a mesoporosidade do carvão e n° de Iodo 850 $mg.g^{-1}$, grandeza que se relaciona com a adsorção de compostos com pequena massa molecular. As irregularidades na superfície do carvão ativado granular betuminoso confere maior área de adsorção.

4.2 Etapa 2 - Estudo de Tratabilidade da Água

A metodologia desenvolvida para a Etapa 2 contemplou as atividades relacionadas ao estudo de tratabilidade da água.

O estudo de tratabilidade foi conduzido em bancada, no Laboratório da ETA de Carapina, utilizando-se um equipamento de reatores estáticos ou Jar Test (marca Nova Ética), contendo seis jarros de dois litros cada. A partir da avaliação dos resultados, foi possível definir a dosagem ótima dos oxidantes, coagulante e pH para a água de estudo.

4.2.1 Determinação da Demanda dos Oxidantes

Para definição das variáveis de controle na pré-oxidação da água bruta com cloro e dióxido de cloro foram realizados ensaios de demanda em laboratório, a principio somente com a água bruta. Com os melhores resultados destes ensaios, foram realizados outros ensaios com adição dos agrotóxicos.

4.2.2 Definição das Dosagens dos Oxidantes

- **dióxido de cloro**

O dióxido de cloro decompõe-se em clorito na proporção de aproximadamente 50 a 70% (RAV-ACHA et al., 1985). A dosagem de dióxido de cloro foi definida de modo a ser compatível com o valor máximo permissível para clorito estabelecido pela Portaria MS nº 2.914 (2011) e para minimizar interferências do clorito na coluna de adsorção da IP.

- **cloro**

O ácido hipocloroso produz 1,0 mol de oxigênio por mol de oxidante enquanto que o dióxido de cloro produz 2,5 moles de oxigênio por mol de oxidante. Para avaliação da eficiência desses oxidantes, a concentração de cloro ativo foi definida por 2,5 a 3 vezes a concentração do dióxido de cloro.

4.2.3 Ensaios de demanda

Para a determinação da concentração de dióxido de cloro a ser aplicado primeiramente coletou-se 1,0 mL de solução concentrada de ClO_2 diluindo com água deionizada em balão volumétrico de 100 mL. Desta solução foram retirados 25,0 mL para análise espectrofotométrica a qual resultou em 390 $mg.L^{-1}$ de ClO_2. Para medição dos residuais de cloro e de dióxido de cloro, foi usado o método espectrofotométrico com uso de DPD (n,n-dietil-p-fenileno-diamina), com adição de glicina para a leitura do residual de dióxido de cloro.

No Jar Test com rotação ajustada para 93 rpm (G 100 s^{-1}), foram dosados 1,0 1,2 e 1,5 $mg.L^{-1}$ da solução concentrada de ClO_2 em cada jarro contendo água bruta. Em tempos de contato 5, 10, 15, 20,25 e 30 min, foram coletadas amostras de 25 mL e preparadas para análise por espectrofotometria. O mesmo procedimento foi aplicado para o cloro. A solução de cloro foi preparada a partir do produto Hipoclorito de sódio com concentração de 1,0 $g.L^{-1}$ de Cl_2 e dosados 3,4 e 5 $mg.L^{-1}$ de Cl_2 em cada jarro contendo água bruta e em tempos de contato 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min, foram coletadas amostras para análise de cloro residual livre (CRL) pelo método espectrofotométrico com DPD.

O resultado obtido correspondeu ao residual de ClO_2 e CRL remanescente na amostra. Os consumos de ClO_2 e de Cl_2 nos intervalos de tempo medidos foram obtidos subtraindo-se o valor da dose aplicada na água bruta e de seu residual na amostra. As figuras de 10 a 11

apresentam a metodologia adotada para realização dos ensaios de demanda para o cloro e dióxido de cloro na água bruta.

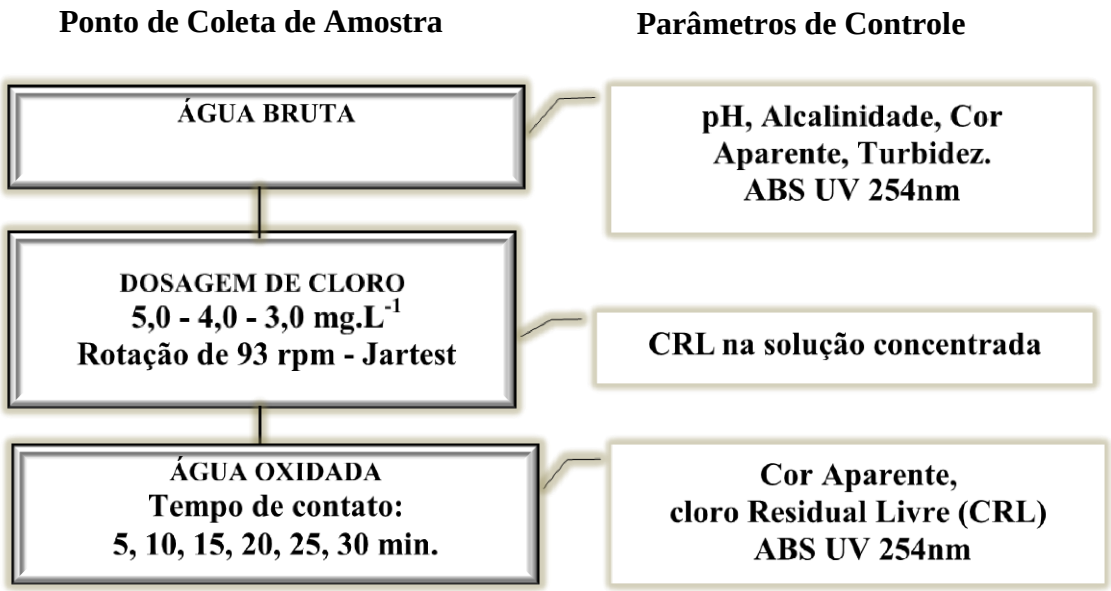


Figura 10. Ensaio de demanda: pré-oxidação da água bruta com cloro

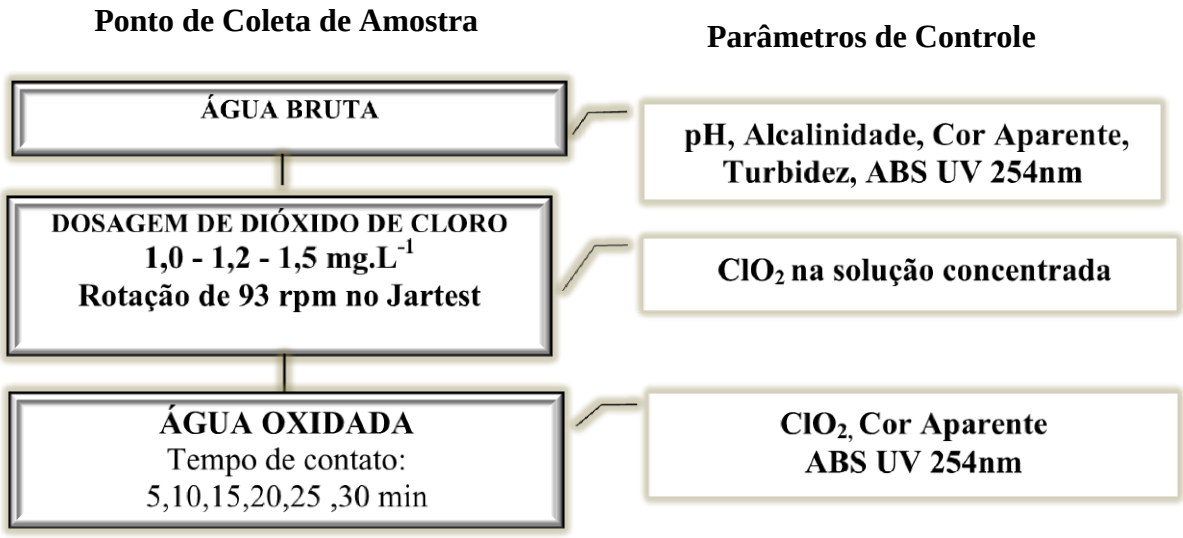


Figura 11. Ensaio de demanda: pré-oxidação da água bruta com dióxido de cloro

4.2.4 Ensaios de Oxidação da Água Bruta Fortificada com Agrotóxicos

Para a oxidação da água bruta fortificada individualmente com 0,200 $mg.L^{-1}$ de Clorpirifós, 0,620 $mg.L^{-1}$ de Glifosato e 0,127 $mg.L^{-1}$ de 2,4-D e dosagem de cloro e de

dióxido de cloro (1,2 mg ClO_2 L^{-1} e 3 mg Cl_2 L^{-1}), foram realizados ensaios em duplicata coletando-se amostras para análise nos tempos de contato de 5, 10, 15, 20,25 e 30 min.

Um equipamento Jar Test marca Nova Ética foi utilizado para os ensaios, mantendo-se o gradiente de velocidade em 100 s^{-1}. Os parâmetros de controle foram: residual de cloro e residual de dióxido de cloro, por espectrofotometria com DPD, e absorbância UV λ = 254nm.

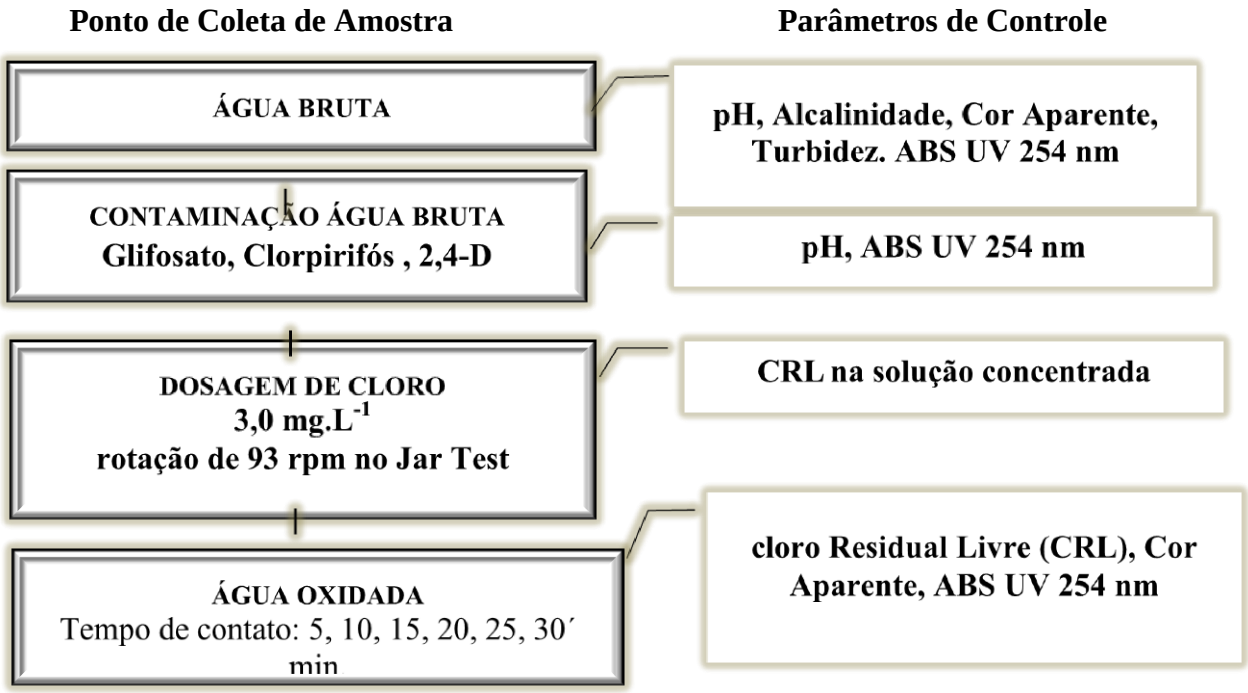


Figura 12. Ensaios Pré-oxidação com cloro de água bruta fortificada com agrotóxicos

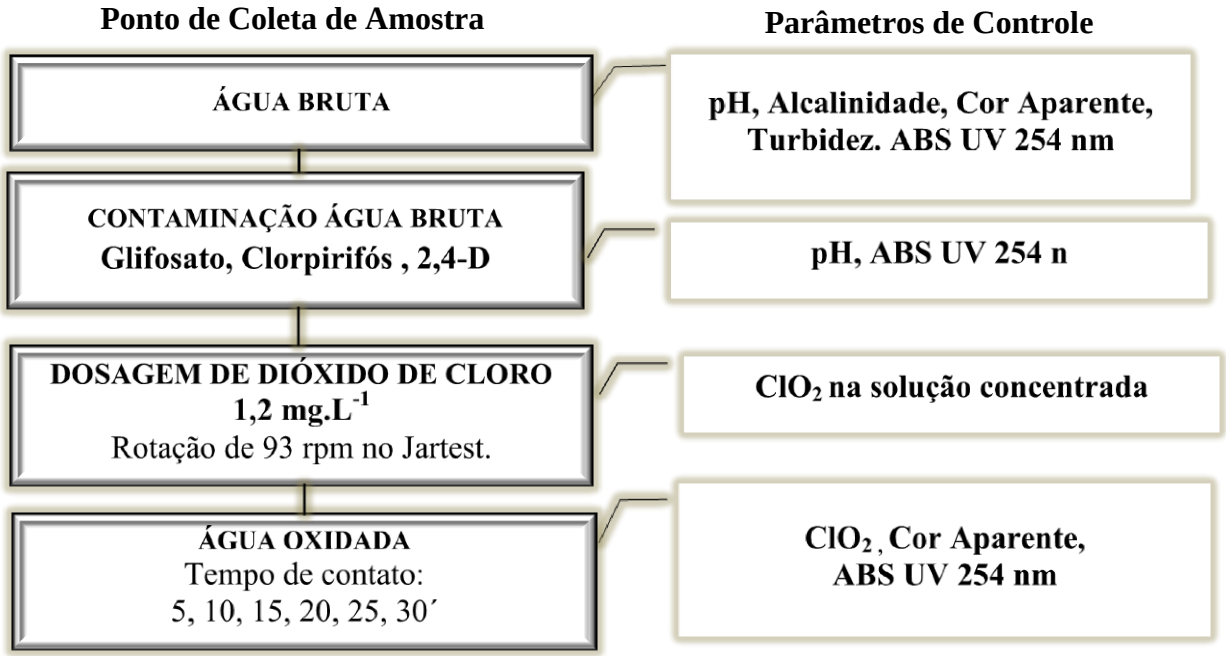


Figura 13. Pré-oxidação com dióxido de cloro de bruta fortificada com agrotóxicos

4.2.5 Ensaios de Coagulação, Floculação e Sedimentação

Dez ensaios foram conduzidos em JarTest para avaliar efeitos da oxidação com dióxido de cloro sobre variáveis de qualidade da água, (pH, turbidez e cor aparente) nas diversas etapas de tratamento: coagulação, floculação e sedimentação.

Para o ajuste do pH de coagulação, foram usados suspensão de cal ou solução de ácido sulfúrico.

Diferentes dosagens de coagulante (sulfato de alumínio comercial), sob condições variadas de pH, foram avaliadas para se definir as condições que proporcionassem maiores eficiências na remoção de cor e turbidez e assim se obter as condições de potabilidade da água.

Para os ensaios foram utilizados os seguintes equipamentos: turbidímetro nefelométrico marca Del Lab mod. DLI2500, Colorímetro Digimed mod. DM-COR, pHmetro Orion mod. 310, Colorimetro Hach mod. DR890, Colorimetro Policontrol marca AquaColor cloro–D, Agitador Jar Test Nova Ética com seis jarros, Balança Analítica marca Mettler mod. MS104S.

4.2.5.1 Construção do Diagrama de Coagulação

- Pré-oxidação com dióxido de cloro (dosagem de 1,2 $mg.L^{-1}$), tempo de contato de 20 min e gradiente de velocidade igual a 100 s^{-1};
- Mistura rápida: Gradiente de velocidade igual a 740 s^{-1}, tempo de agitação de 30 s;
- Floculação: gradiente de velocidade igual a 30 s^{-1} e tempo de agitação de 15 min;
- Sedimentação: após o término da floculação, os agitadores foram desligados e a coleta de amostra foi efetuada (em ponto situado a 7 cm abaixo da lâmina líquida no interior de cada reator), de forma que a velocidade de sedimentação resultasse de 1,5 $cm.min^{-1}$.

4.3 Etapa 3 – Tratamento da Água de Estudo em Escala Piloto

4.3.1 Descrição da ETA Piloto

A instalação piloto (IP) de tratamento de água existente junto à ETA da Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN), foi projetada em três níveis (patamares), sendo que no terceiro ficaram instalados os tanques de solução de produtos químicos, os dosadores

de nível constante, bombas dosadoras, tanque de contato da pré-oxidação e aparelho de medição de vazão de água bruta. No pavimento intermediário encontravam-se as seguintes unidades: caixa de chegada de água pré-oxidada, dispositivos hidráulicos de mistura rápida e dispersão de soluções, três câmaras de floculação mecanizadas, bombas dosadoras e instrumentos de controle de rotação dos motores para cada câmara de floculação. No pavimento térreo, estavam as seguintes unidades: um decantador de fluxo vertical de alta taxa, dois filtros rápidos de gravidade de dupla camada (areia e antracito), uma coluna de carvão ativado e um tanque de contato.

4.4 Descrição das Unidades

4.4.1 Captação de Água Bruta

A captação de água bruta foi feita numa tubulação que é alimentada diretamente da caixa de chegada da ETA da CESAN. A Figura 14 apresenta o ponto de captação da CESAN das estações de tratamento de água, ETA Santa Maria e ETA Carapina.

Figura 14. Ponto de captação da CESAN (Rio Santa Maria da Vitória)

4.4.2 Adutora de Água Bruta

A água bruta era encaminhada a IP por uma tubulação de PVC soldável com diâmetros de 25 mm, numa extensão de aproximadamente 150 metros. A medição da vazão afluente era feita por meio de um rotâmetro instalado na entrada do tanque de contato da pré-oxidação.

4.4.3 Contaminação da Água Bruta com Agrotóxicos

A dosagem dos agrotóxicos era feita por meio de bomba dosadora de diafragma, marca Prominent, em um ponto da tubulação localizada a 2,0 m antes do tanque de contato da pré-oxidação.

4.4.4 Tanque de Contato da Pré-Oxidação

A água bruta contaminada com agrotóxicos era encaminhada para o tanque de contato da pré-oxidação com aplicação do oxidante (hipoclorito de sódio ou dióxido de cloro) por meio de bomba dosadora de diafragma marca Prominet. O tempo de detenção da água no tanque de contato era de 20 min.

4.4.5 Dispersão do Alcalinizante e do Coagulante

A dosagem do alcalinizante era feita por meio de dosador de nível constante e a dosagem do coagulante por bomba dosadora de diafragma marca EMEC. A dispersão do alcalinizante e do coagulante era feita por dois difusores (tubo perfurado, com os furos voltados para o sentido contrário ao fluxo) em um ponto da tubulação situado antes da primeira câmara de floculação.

4.4.6 Mistura Rápida

A mistura rápida do coagulante era feita utilizando-se um dispositivo tipo placa de orifício, com gradiente médio da mistura de 900 s^{-1} (temperatura da água a 25ºC, vazão 0,860 m^3/h, tubulação com diâmetro de 1” e placa de orifício de ¾´).

4.4.7 Floculação

A unidade de Floculação era constituída de 3 câmaras mecanizadas de volumes fixos, com agitador de paleta única retangular e eixo vertical com rotação variável, controlados por inversores de frequência. Nos floculadores, os gradientes médios de velocidade eram de 40 $s-^{1}$ na primeira unidade de floculação, 30 $s-^{1}$ na segunda e 20 $s-^{1}$ na terceira, com tempo de detenção hidráulica total de 20 min.

4.4.8 Sedimentação

A unidade de sedimentação era de alta taxa, fluxo vertical e dutos formados por placas paralelas inclinadas a 60º, com taxa de escoamento superficial de 114 $m^3/m^2.d$, velocidade crítica de sedimentação de 1,40 $cm.min^{-1}$.

4.4.9 Filtração Rápida

A filtração da água decantada era feita em dois filtros rápidos de gravidade, taxa constante, fluxo descendente, camada dupla de areia e antracito. Os parâmetros de funcionamentos dos filtros rápidos são apresentados na Tabela 13

Tabela 13. Parâmetros de funcionamento dos filtros rápidos

Vazão Nominal	0,50 m^3/h
Área do Filtro	0,049 m^2
Taxa de Escoamento Superficial	210 $m^3/m^2.d$
Vazão de água de lavagem	0,650 L/s
Tempo de Lavagem	5 min
Velocidade água lavagem	0,80m/min

As características do leito filtrante constam da Tabela 14.

Tabela 14. Características do filtro rápido da IP

Características	**Areia**	**Antracito**	**Camada suporte**		
Altura (cm)	25	55	10	7,5	7,5
Tamanho efetivo TE (mm)	0,50	0,90			
Coeficiente de Uniformidade	1,50	$\leq$ 1,4			
Tamanho mínimo (mm)	0,40	0,71	15	6	3
Tamanho máximo (mm)	1,30	2,00	32	15	6

A água de lavagem dos filtros era oriunda de uma tomada na rede existente de água tratada da ETA de Carpina e encaminhada aos filtros por intermédio de uma tubulação de PVC soldável diâmetro de 32 mm e controle da vazão feito por hidrômetro instalado na tubulação da água de lavagem. O critério para lavagem dos filtros rápidos foi estabelecido para turbidez maior que 0,5 uT na água filtrada. Em média a carreira de filtração era de 72 h.

4.4.10 Adsorção em Meio de Carvão Ativado Granular

Após os filtros rápidos a água era encaminhada para uma coluna de carvão ativado granular tipo betuminoso com fluxo contínuo, com a finalidade de estudar a adsorção dos contaminantes remanescentes do filtro rápido. O arranjo hidráulico permitia opcionalmente passar a água filtrada por essa coluna. A Tabela 15 apresenta as características da coluna de CAG.

Tabela 15. Características da coluna de Carvão ativado granular da IP

Material	Altura (cm)	Granulometria	Taxa de escoamento
Carvão ativado granular	100	0,605–1,200 mm	10 m/h

4.4.11 Tanque de Contato

Após a coluna de carvão ativado granular, a água era encaminhada a um tanque de contato, onde era aplicada a solução de hipoclorito de sódio por meio de bomba peristáltica marca Watson Marlow. O tempo de detenção era de 30 min.

As Figuras 15 e 16 apresentam uma visão geral da instalação piloto (IP), detalhes do tanque de contato da pré-oxidação e abrigo das bombas dosadoras.

Figura 15. Instalação Piloto (IP): 1 - Tanque de Sulfato de Alumínio; 2-Tanque de suspensão de Cal; 3 - Dosador de nível constante; 4- Floculadores; 5 - Decantador; 6 - Filtros Rápidos; 7 - Coluna CAG; 8 - Tanque de Contato Desinfecção

Figura 16. Instalação Piloto (continuação): 9 - Tanque de contato da pré-oxidação; 10 - Bomba dosadora agrotóxicos; 11 - Bomba dosadora oxidantes

O layout da IP e seus principais componentes podem ser visualizados na Figura 17.

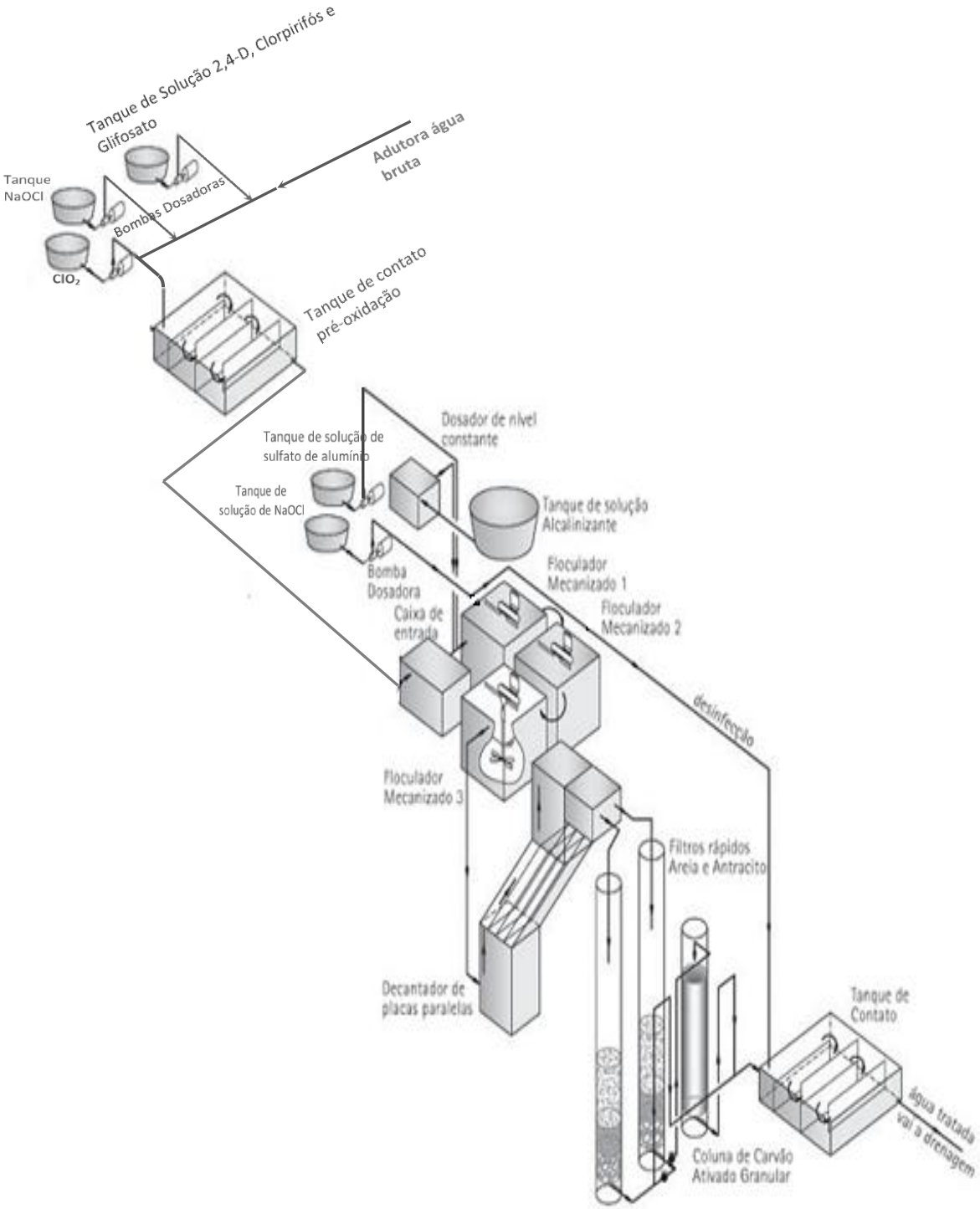


Figura 17. Layout da Instalação Piloto

4.5 Sequencia de Tratamento na IP

A Instalação Piloto (IP) foi operada inicialmente sem adição de agrotóxicos no tratamento da água bruta, contemplando as etapas de pré-oxidação e tratamento convencional, para ajustes operacionais. Em seguida o tratamento ocorreu na água bruta fortificada com solução contendo os agrotóxicos (Glifosato, 2,4-D e Clorpirifós) juntos sendo que apósa filtração, foi incluída a etapa de adsorção em CAG, (Sequencia 3.1). Concluída esta sequencia, a IP foi operada com o tratamento da água bruta contaminada individualmente por cada um dos agrotóxicos estudados (Sequencia 3.2). As Sequencias 3.1 e 3.2 foram conduzidas conforme descrito a seguir:

Sequencia 3.1

Esta Sequencia de tratamento foi realizada na IP em duas Rotas (A e B) e consistiu no tratamento da água bruta fortificada com a mistura dos agrotóxicos (Glifosato, 2,4-D e Clorpirifós), com as etapas de pré-oxidação, tratamento convencional, adsorção em Carvão Ativado Granular .

Rota A: Duas carreiras de seis horas no tratamento da água bruta fortificada com os agrotóxicos Glifosato, 2,4-D, Clorpirifós juntos (concentração total de: 1,0 $mg.L^{-1}$), seguido de pré-oxidação com 3,0 mg Cl L^{-1}, tratamento convencional, adsorção em Carvão Ativado Granular.

Rota B: Duas carreiras de seis horas com o tratamento da água bruta fortificada com os agrotóxicos Glifosato, 2,4-D, Clorpirifós juntos, concentração total de: 1,0 $mg.L^{-1}$, seguido de pré-oxidação com 1,2 mg ClO_2 L^{-1}, tratamento convencional, adsorção em Carvão Ativado Granular.

Nesta sequencia 3.1 (Rotas A e B), além dos parâmetros de controle operacional, foram coletadas em frascos de vidro âmbar, amostras de água dos seguintes pontos: água bruta contaminada com agrotóxicos, saída dos filtros rápidos, coluna de CAG. Em seguida adicionou-se 5 mg Cl L^{-1} em cada frasco. As amostras foram armazenadas ao abrigo da luz (tempo de contato de 24 horas). Decorrido este tempo, as amostras foram preservadas e enviadas aos laboratórios para verificação dos seguintes parâmetros: TAM, HAA, clorito, clorato, COT, Glifosato + AMPA, 2,4-D+2,4-DCP e 2,4,5-T, Clorpirifós + Clorpirifós-oxon e ocorrência de substancias mutagênicas (Teste AMES).

Sequencia 3.2

Esta Sequencia de tratamento foi realizada na IP em seis diferentes rotas, com período de operação de seis a oito horas cada. Consistiu no tratamento da água bruta fortificada com solução individual de cada agrotóxico (Glifosato, 2,4-D, Clorpirifós), pré-oxidação com 2,5-3,0 mg Cl L^{-1} ou 1,0-1,2 mg ClO_2 L^{-1},convencional com sedimentação (16 a 24 mg.L^{-1} Sulfato de Alumínio), adsorção em CAG e desinfecção com 5 mg Cl L^{-1}.

1ª Rota: Contaminação da água bruta com Glifosato, oxidação com Hipoclorito de Sódio, tratamento convencional com sedimentação, adsorção em Carvão Ativado Granular e desinfecção com Hipoclorito de Sódio.

2ª Rota: Contaminação da água bruta com Glifosato, oxidação com dióxido de cloro, tratamento convencional com sedimentação, adsorção em Carvão Ativado Granular e desinfecção com Hipoclorito de Sódio.

3ª Rota: Contaminação da água bruta com 2,4-D oxidação com Hipoclorito de Sódio, tratamento convencional, adsorção em Carvão Ativado Granular e desinfecção com Hipoclorito de Sódio.

4ª Rota: Contaminação da água bruta com 2,4-D, oxidação com dióxido de cloro, tratamento convencional, adsorção em Carvão Ativado Granular e desinfecção com Hipoclorito de Sódio.

5ª Rota: Contaminação da água bruta com Clorpirifós com Hipoclorito de Sódio, tratamento convencional, adsorção em Carvão Ativado Granular e desinfecção com Hipoclorito de Sódio.

6ª Rota: Contaminação da água bruta com Clorpirifós oxidação com dióxido de cloro, tratamento convencional, Adsorção Em Carvão Ativado Granular e desinfecção com Hipoclorito de Sódio.

A Figura 18 apresenta o fluxograma geral para o tratamento, segundo as Rotas de 1 a 6 da Sequencia 3.2.

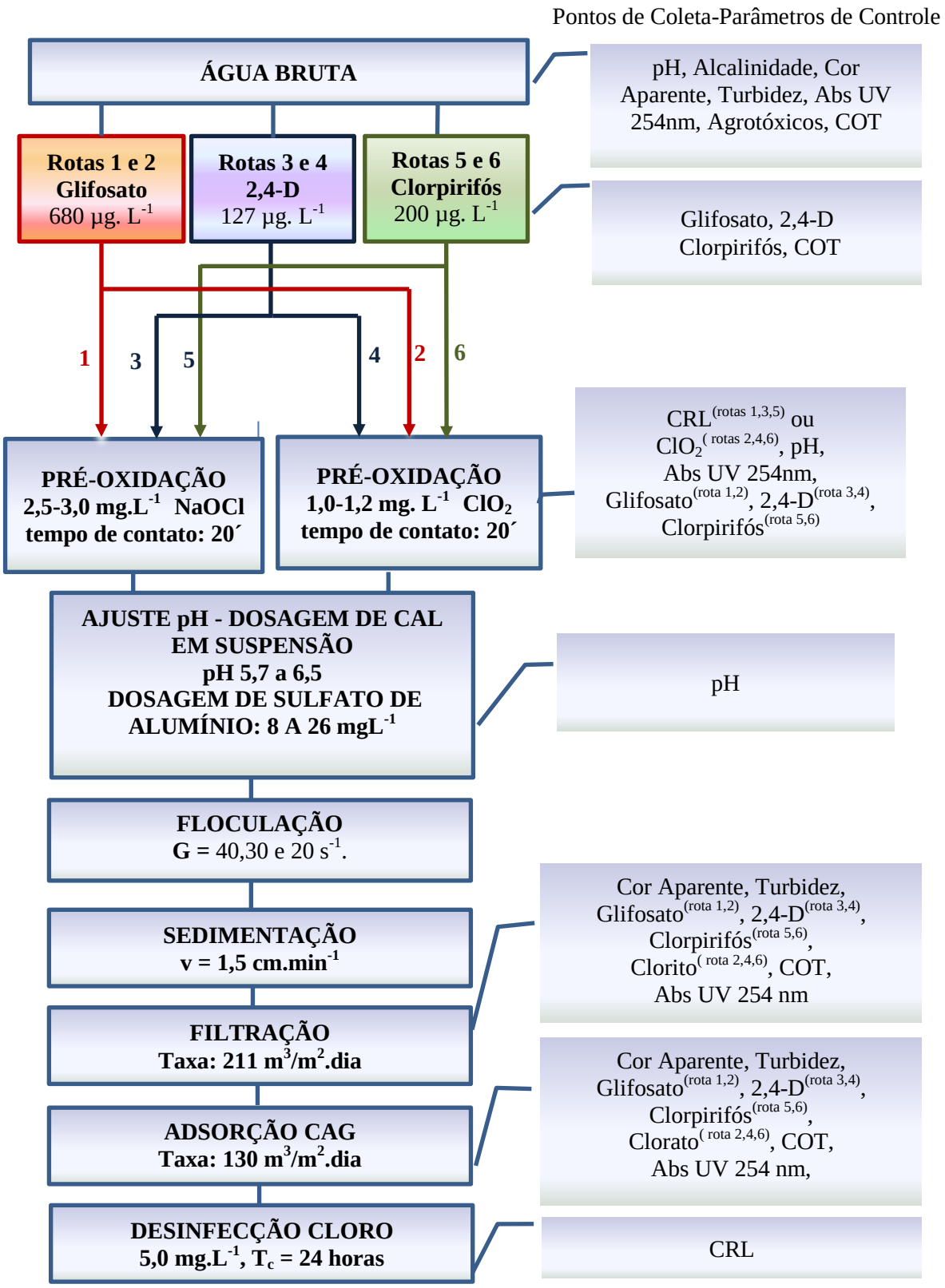


Figura 18. Fluxograma de tratamento e pontos de coleta na IP - Rotas 1 a 6.

4.5.1 Aspectos Operacionais da IP

O coagulante utilizado foi o Sulfato de Alumínio líquido comercial diluído em solução a 1% e como alcalinizante, suspensão de Cal hidratada. A Tabela 16 apresenta a especificação do Sulfato de Alumínio e da Cal Hidratada utilizados no tratamento.

Tabela 16. Especificação do Sulfato de Alumínio e da Cal Hidratada utilizados na IP.

Produto Químico	Características
Sulfato de Alumínio Ferroso CIMIL	Líquido – $Al_2SO_4.14\text{-}18\ H_2O$ Dosagem utilizada no estudo: 8 a 24 mg. L^{-1} Alumínio solúvel (Al_2O_3): 7,5% Ferro solúvel (Fe_2O_3): 1,2% Material insolúvel: 0,1% Acidez livre (H_2SO_4): 1,0%
Cal Hidratada – Cal Neve	Hidróxido de Cálcio ($Ca(OH)_2$): MIN. 90%

Sempre que ocorria alteração significativa na qualidade da água bruta (diferença de ± 50% com relação aos parâmetros, alcalinidade, cor aparente e turbidez), eram realizados Jar Test para definição da dosagem apropriada de sulfato de alumínio e testes de demanda dos oxidantes.

As soluções de coagulante, Hipoclorito de Sódio e de Agrotóxicos eram preparadas diariamente. Para a preparação das soluções de Agrotóxicos e de Hipoclorito de Sódio era utilizada água deionizada. No processo de desinfecção foi utilizado apenas o Hipoclorito de Sódio.

A solução de dióxido de cloro era mantida em sua embalagem original, ao abrigo da luz e refrigerada. A dosagem de dióxido de cloro era feita sem diluição.

A suspensão de cal era preparada com frequência média de quatro dias, em um tanque situado no 3° piso da IP, a dosagem foi controlada por um dosador de nível constante confeccionado com caixa em fibra de vidro e dispositivo de controle de dosagem. Do dosador até o ponto de dispersão, a solução seguia por gravidade numa tubulação de PVC de meia polegada. Todas as bombas dosadoras utilizadas na IP eram aferidas com frequência mínima diária.

4.6 Metodologia Analítica

4.6.1 Considerações iniciais

Durante os ensaios em bancada e operação da Instalação Piloto foram realizadas coletas de amostras da água de estudo para análise dos parâmetros de controle. As metodologias analíticas e alguns equipamentos utilizados no trabalho serão descritos a seguir. A frequência de coleta de amostras para análise bem como a metodologia utilizada, são listadas no Quadro 2.

Quadro 2. Parâmetros analisados, nº amostras, metodologia de análise e limites detecção.

Parâmetro	N° Amostras Analisadas		Método Referenciado (APHA et al., 2005)	Limite Detecção
	Água Bruta	Água Tratada		
Alcalinidade (mg $CaCO_3L^{-1}$)	115	-	2320 B	1
Alumínio Total (mg/L)	6	12	3110	0,001
Cloreto (mg Cl^-/L)	6	-	2320 B	1
clorito (mg ClO_2^-/L)	-	5	300.1B	0,01
Cor aparente (uH)	290	360	2120 C	1
COT (mg C/L)	12	96	5310 B	1
E. Coli (NMP/100mL)	6	6	9222	1
Ferro total (mg /L)	6	6	3110	0,01
Manganês (mg /L)	6	6	3110	0,01
Coliformes Totais (NMP/100mL)	6	3	9223 A, B	1
Sólidos Totais (mg /L)	6	6	2540 C	1
Sólidos Dissolvidos Totais (mg /L)	6	6	2540 D	1
Sólidos Suspensos Totais (mg /L)	6	6	2540 D	1
Turbidez (uT)	290	360	2130 B	0,1

Quadro 2. Parâmetros analisados, nº amostras, metodologia de análise e limites de detecção. (continuação)

Parâmetro	N° Amostras Analisadas		Método Referenciado (APHA et al., 2005)	Limite Detecção
	Água Bruta	Água Tratada		
Nitrogênio Amoniacal (mg $N\text{-}NH_3$/L)	5	-	4500-NH_3 C	0,01
Nitrogênio Nitrato (mg $N\text{-}NO_3^-$/L)	5	-	4500-NH_3 C	0,01
Nitrogênio Nitrito (mg $N\text{-}NO_2^-$/L)	5	-	4500-NH_3 C	0,01
Fósforo Total (mg P/L)	5	-	4500-P E	0,001
Ácidos Haloacéticos Totais (mg/L)	-	5	552.3	0,033*
Trialometanos Totais (µg/L)	-	5	524.2 Mod.	0,3*
Glifosato + AMPA (mg/L)	6	18	300.1	0,02*
2,4-D (µg/L)	6	18	8270 D, Mod.	0,05*
2,4,5-T (µg/L)	6	18	8081 B, Mod.	0,05*
2,4-DCP (µg/L)	6	18	8041 A	0,05*
Clorpirifós (µg/L) + Clorpirifós-oxon (µg/L)	6	18	8270 D	0,1*
cloro Livre (mg Cl/L)	-	300	4500-Cl G	0,1
dióxido de cloro Livre (mg ClO_2/L)	-	300	300.1 B	0,01
clorato (mg ClO_3^-/L)	-	5	300.1 B	0,01
pH	290	360	4500-H+ B	0 a 14

Legenda: APHA: American Public Health Association, (Associação Americana de Saúde Pública); Mod.: Método baseado em método oficial modificado.

* Limite de Quantificação.

4.6.2 Teste AMES

Devido à dificuldade em qualificar e quantificar todos os subprodutos formados no processo de tratamento das águas contaminadas com agrotóxicos, testes de mutagenicidade foram realizados em amostras de água bruta e da saída do tratamento da Instalação Piloto, a fim de avaliar por meio de ensaios de mutagenicidade, a ocorrência de substancias mutagênicas, em conformidade com método da OECD – Guideline for Testing of Chemicals. Method 471 "Bacterial Reverse Mutation Test",(Orientação para Teste de Produtos Químicos. Método 471 "Ensaio de mutação reversa bacteriana".) (Adotado em: 21 de Julho de 1997).

A instalação piloto (IP) foi operada durante 12 h para o tratamento de água bruta fortificada com solução composta de 0,127 $mg.L^{-1}$ de 2,4-D, 0,200 $mg.L^{-1}$ de Clorpirifós e 0,650 $mg.L^{-1}$ de Glifosato, utilizando tratamento convencional com sedimentação (sulfato de alumínio com dosagem de 16 $mg.L^{-1}$ e pH 6,3 a 6,7) adsorção em carvão ativado granular, associado à pré-oxidação com 1,2 $mg.L^{-1}$ de ClO_2 com tempo de contato de 20 min e 12 h operando nas mesmas condições, exceto na pré-oxidação, com aplicação de 3 $mg.L^{-1}$ de cloro, com tempo de contato de 20 min.

Para os ensaios de mutagenicidade, Teste AMES, foram coletadas quatro amostras nos pontos relacionados no Quadro 3:

Quadro 3. Identificação dos pontos de coletas de amostras para o Teste AMES

Pontos de amostragem - Teste AMES	Volume Amostras
Captação do rio Santa Maria da Vitória – Água bruta	01 litro
Saída do tanque de contato (desinfecção) da ETA de Carapina	01 litro
Saída do tanque de contato (desinfecção) da IP – tratamento convencional, associado à pré-oxidação dióxido de cloro	01 litro
Saída do tanque de contato (desinfecção) da IP – tratamento convencional, associado à pré-oxidação com cloro	01 litro

O Teste de mutagenicidade foi realizado em conformidade com OECD – Guideline for Testing of Chemicals. Method 471 "Bacterial Reverse Mutation Test" (Adopted: 21st July 1997).

As amostras coletadas nos pontos de 1 a 4 foram testadas para indução de mutação reversa para o locus his, (loci específico responsável pela biossíntese do aminoácido histidina), em duas linhagens de Salmonela typhimurium, TA98 e TA100, pelo método de pré-incubação modificado, em presença e ausência de ativação metabólica (fração microssomal de fígado de rato Sprague Dawley induzido com aroclor 1254 adquirida da Moltox™, lote 2758, concentração 4% v/v).

As amostras foram esterilizadas com membrana filtrante 0,22 μm.

As doses testadas foram 2; 1; 0,5; 0,2 e 0,1 mL/placa.

Foram incluídos os controles positivos: 4 nitroquinolina-1-óxidos (Sigma-Aldrich, lote 030M1206) 0,5 μg/placa – TA98 e Azida sódica (Vetec, lote 0903561) 1 μg/placa – TA100 para os testes sem metabolização; e 2-amino fluoreno (ACROS, A011750701)
10 μg/placa para as duas linhagens nos testes com metabolização. O controle negativo foi 100 μL de H_2O.

As curvas dose-resposta foram avaliadas pelo método estatístico SALANAL, programa desenvolvido pelo Environmental Monitoring Systems Laboratory, EPA – Software versão 1,0, ILS, NC, USA, 1993.

Uma amostra é considerada positiva quando apresentar uma diferença estatisticamente significativa do controle negativo através da ANOVA ($p \leq 0,05$); efeito dose-resposta significativamente positivo ($p \leq 0,05$) e Índice ou razão de mutagenicidade (IM) >2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Este capítulo apresenta os resultados obtidos no estudo. A caracterização da água bruta e do carvão ativado granular, (CAG), os resultados dos ensaios de tratabilidade, e ensaios de demanda do cloro e dióxido de cloro, ensaios de oxidação, ensaio de adsorção, e resultados sobre a remoção e ou transformação dos agrotóxicos durante as rotas 1 a 6 dos processos de tratamento adotados na instalação piloto.

5.1 Caracterização da água bruta

Para caracterização da água bruta, os seguintes parâmetros foram considerados: cor aparente, turbidez, ferro, manganês, série de sólidos, série nitrogenada, fosforo total, agrotóxicos, densidade fitoplanctônica, protozoários, E. Coli e Coliformes Totais.

O rio Santa Maria da Vitória tem a característica de apresentar baixos valores de turbidez nos períodos de estiagem. As figuras 19 e 20 apresentam a distribuição de frequência dos picos de turbidez e de cor aparente nos últimos dez anos:

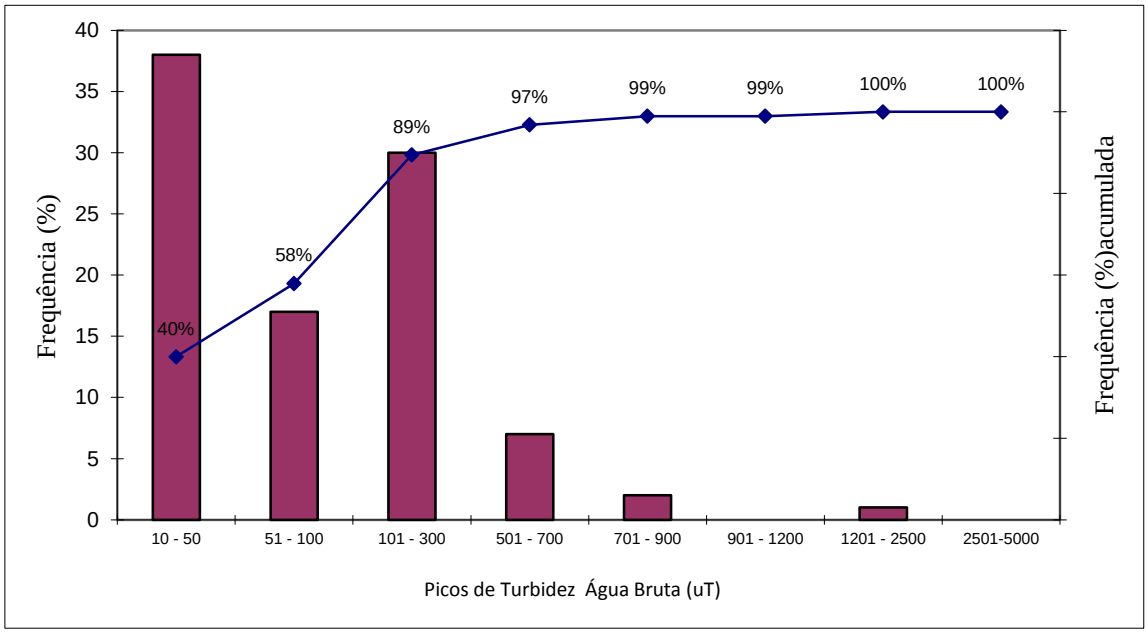


Figura 19. Distribuição de frequência dos picos de turbidez ocorridos de jan. 2001 a jan.2011, (Fonte CESAN).

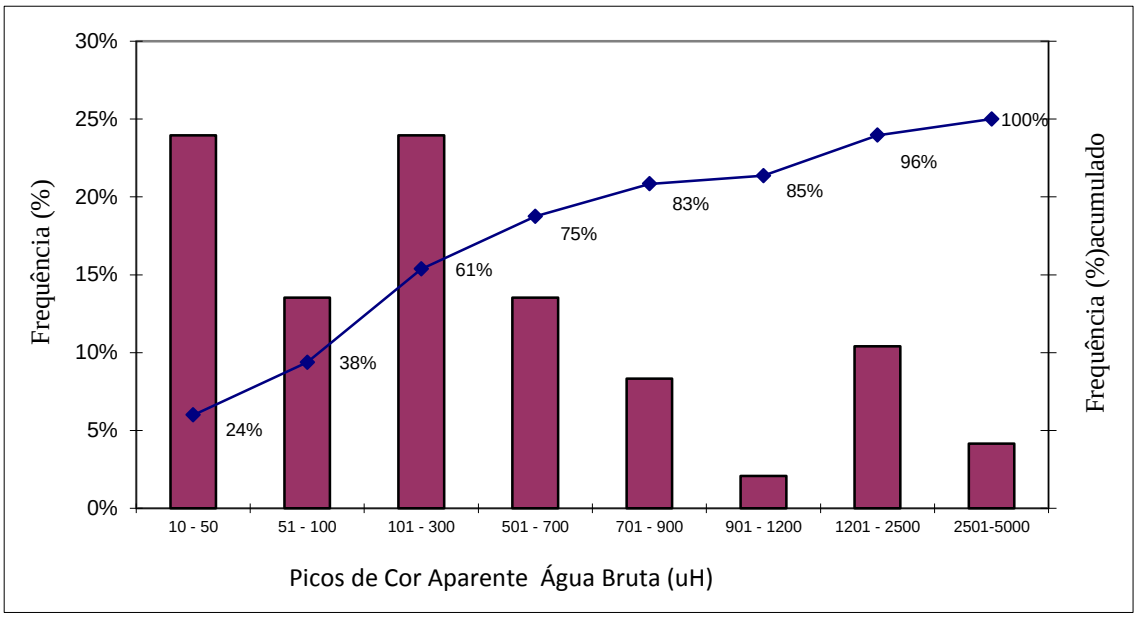


Figura 20. Distribuição de frequência dos picos de cor aparente ocorridos de jan. 2001 a jan.2011, (Fonte CESAN).

Na Figura 21 a relação entre sazonalidade e ocorrência de picos de turbidez da água bruta do rio Santa Maria da Vitória, pode ser verificada, (jan. a mar. corresponde ao período chuvoso, abr. a jun. ao período de estiagem).

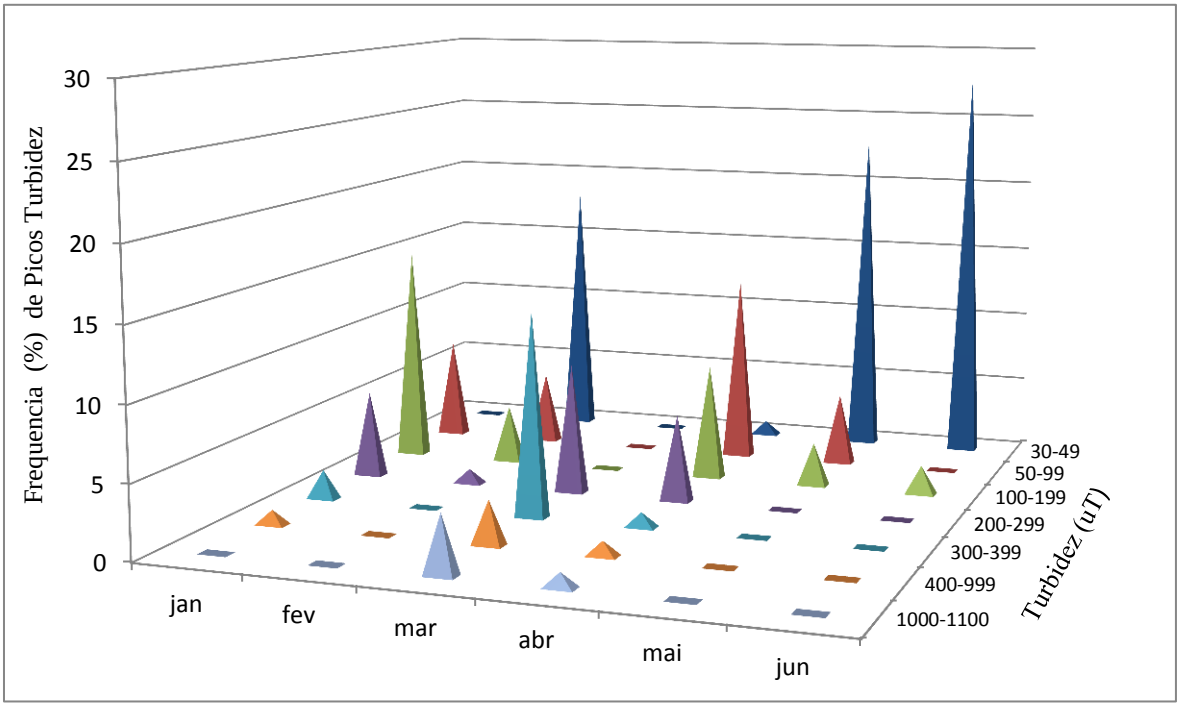


Figura 21. Distribuição de frequência de turbidez da água da água bruta de jan. 2012 a jun. 2012.

De acordo com os dados históricos é possível observar sazonalidade nos parâmetros: cor aparente e turbidez no período de ocorrência de chuvas (outubro a março), quanto no período de estiagem (abril a setembro).

As figuras 22 e 23 e Tabelas 17 e 18 apresentam os resultados de ocorrência de cor aparente e de turbidez na água bruta no mesmo período.

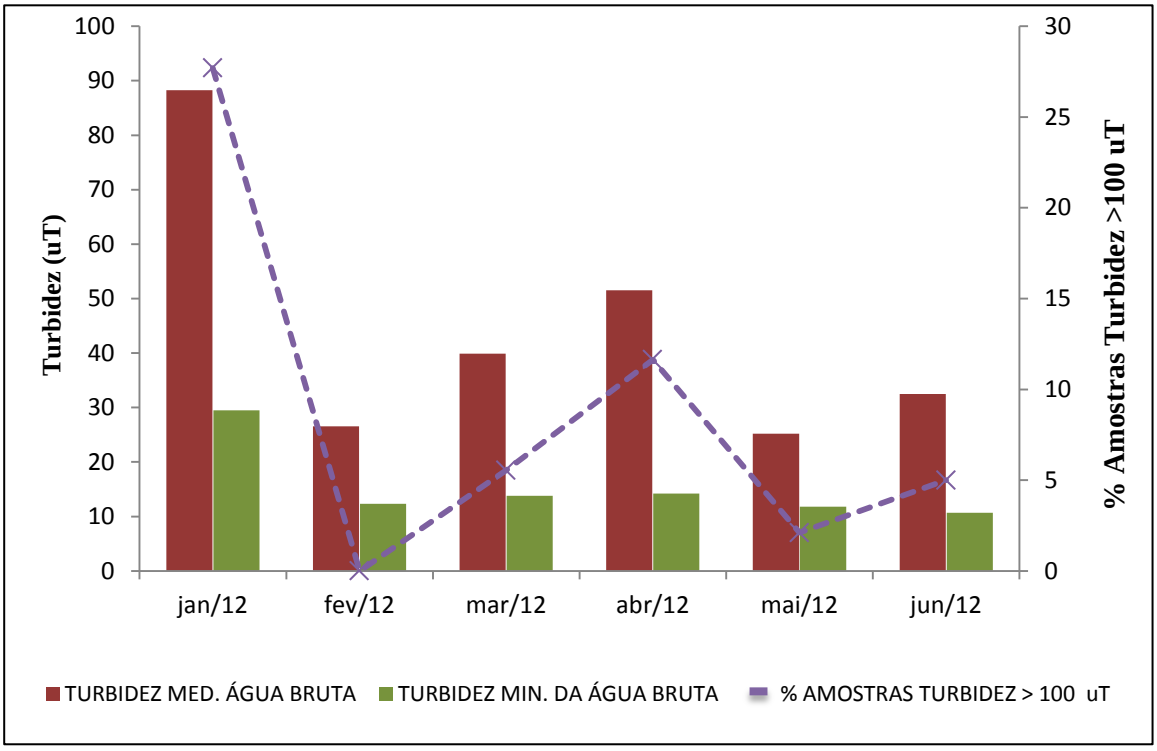


Figura 22. Variação do parâmetro Turbidez da água bruta (jan. a jun. 2012).

Tabela 17 Variação de turbidez na água bruta no período de jan. a jun. 2012.

Turbidez Máxima da Água Bruta (uT)	1100
Turbidez Média da Água Bruta (uT)	44
Turbidez Mínima da Água Bruta (uT)	11
%Amostras Água Bruta com Turbidez > 100 uT	1

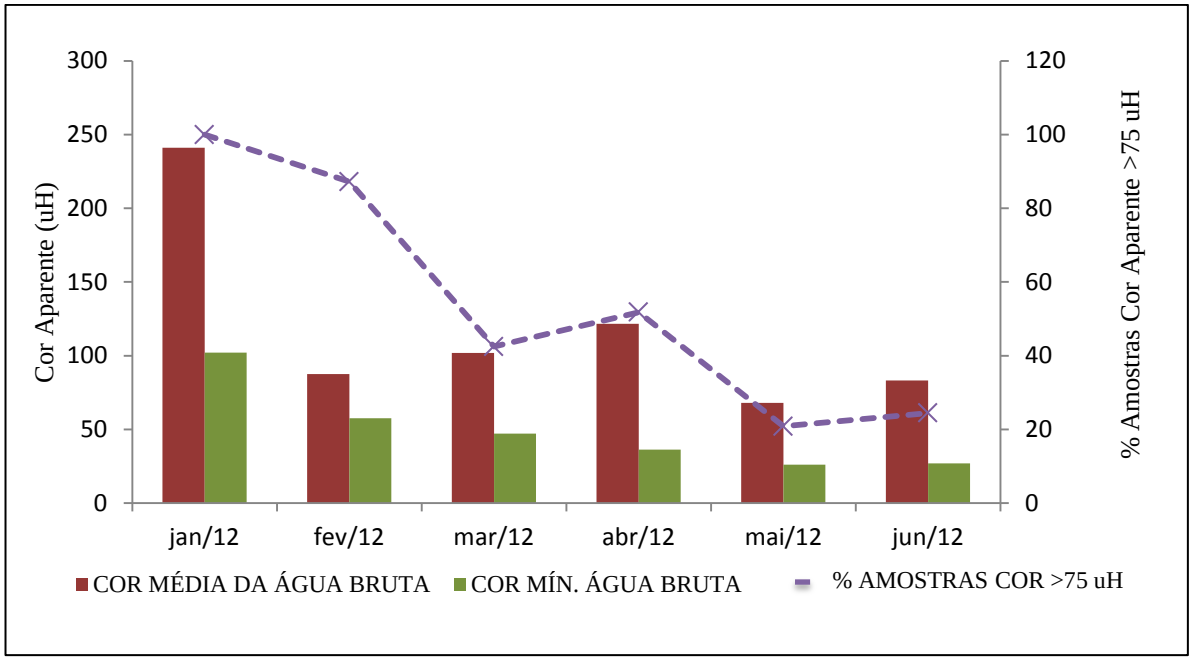


Figura 23. Variação do parâmetro Cor Aparente da água bruta, (jan. a jun. 2012).

Tabela 18. Variação de cor aparente na água bruta no período de jan. a jun. 2012.

Cor Máxima da Água Bruta (uH)	1.415
Cor Média da Água Bruta (uH)	124
Cor Mínima da Água Bruta (uH)	26
%Amostras de Água Bruta com Cor >75 uH	55

O resultado da análise estatística da série de sólidos é apresentado na Tabela 19.

Tabela 19. Análise resultados da série de sólidos na água bruta (abr. 2010 a mai. 2012).

Análise	SDT mg/L	SST mg/L	ST mg/L
Mediana	34	13	53,5
quartil 1	23,5	10,25	46
Mínimo	19	5	24
Máximo	116	214	330
quartil 3	44,5	33,75	59,5

Os resultados demonstraram que as amostras de água bruta, coletadas na entrada da Instalação Piloto (IP), não apresentaram grande variação de suas características ao longo do período dos ensaios, (janeiro a junho de 2012), principalmente no que se refere aos parâmetros turbidez e cor aparente.

5.1.1 Análises Microbiológicas

5.1.1.1 Resultados Coliformes Totais e Escherichia Coli

A Figura 24 apresenta a correlação entre a ocorrência de Coliformes Totais e Escherichia Coli em amostras de água coletadas no ponto de captação do rio Santa Maria da Vitória no período de jan. 2010 a jan. 2012.

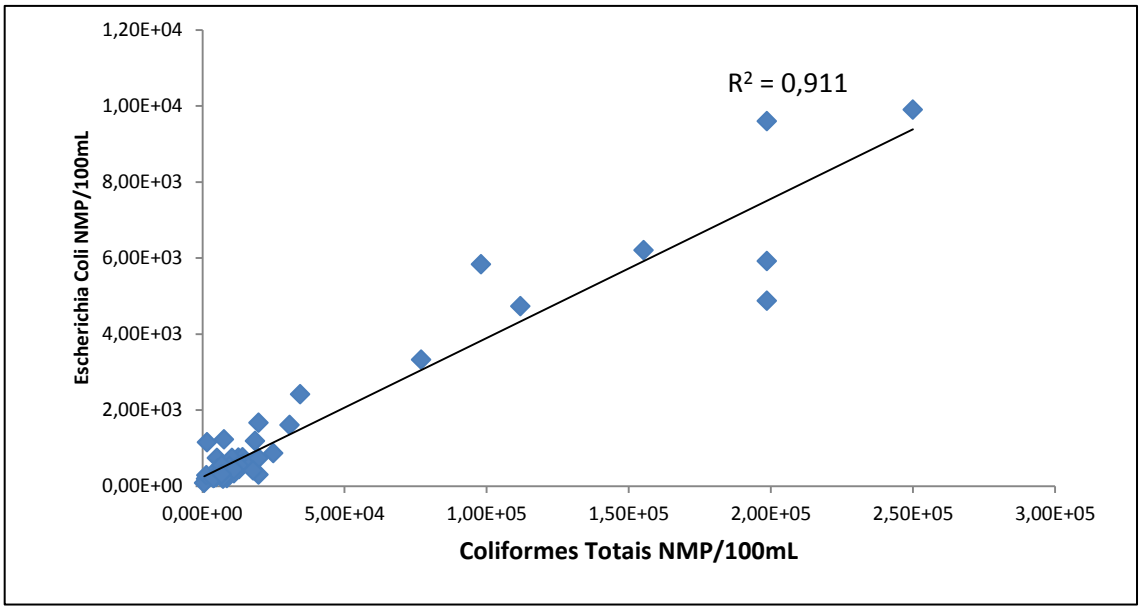


Figura 24. Gráfico da correlação entre a ocorrência de Coliformes Totais e E. Coli no ponto de captação do rio Santa Maria da Vitória (período jan. 2010 a jan. 2012).

A correlação positiva entre Coliformes Totais e E. Coli, evidenciada em amostras de água bruta (coletadas no ponto de captação do rio Santa Maria da Vitória), demonstra contaminação do manancial no período estudado.

Com relação ao manancial, pode-se verificar que, embora verificada grande variação dos resultados: 185 a 9.900 NMP/100mL de água para E. Coli e 1.330 a 250.000 NMP/100 mL para coliformes totais, a média geométrica anual dos resultados de E.Coli ficou abaixo de 1.000 E. Coli /100 mL. A Resolução Conama 357 (2005) estabelece que para águas doces classe 2, não deverá ser excedido o limite de 1.000 coliformes termotolerantes por 100 mL em 80% ou mais de pelo menos 6 (seis) amostras coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral. A Escherichia Coli poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes, de acordo com limites estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

5.1.2 Análises físico-químicas

O tratamento estatístico dos parâmetros ferro dissolvido, manganês, nitrogênio amoniacal e fósforo total, analisados em amostras de água coletadas no ponto de captação do rio Santa Maria da Vitória, no período de janeiro de 2011 a abril de 2012, são apresentados na Figura. 25 e Tabela 20.

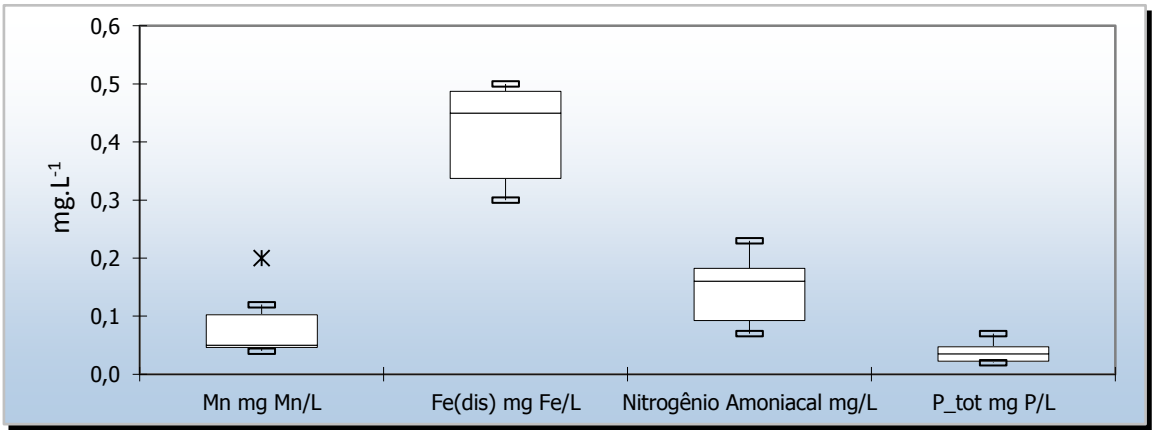


Figura 25. Resultados análise dos parâmetros Fe, Mn e Nitrogênio Amoniacal NH_3 na água do Rio Santa Maria da Vitória, no período de janeiro de 2011 a abril de 2012.

Tabela 20. Análise estatística dos resultados de Fe dissolvido, Mn, P e série Nitrogenada.

Análise	P_{tot} mg P/L	N_NO_3 mg N-NO_3/L	N_NO_2 mg N-NO_2/L	N_NH_3 mg N-NH_3/L	Mn mg Mn/L	Fe(dis) mg Fe/L
Mediana	0,035	0,705	0,01	0,13	0,05	0,45
quartil 1	0,0225	0,5175	0,01	0,0775	0,04625	0,3375
Mínimo	0,02	0,49	0,01	0,07	0,04	0,05
Máximo	0,07	1,5	0,03	0,23	0,2	0,5
quartil 3	0,0475	0,9	0,01	0,1825	0,1025	0,4875

A Resolução CONAMA 357 (2005) estabelece para águas doces “classe 2”, limite de 0,1 $mg.L^{-1}$ P para Fósforo total (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários), 3,7 $mg.L^{-1}$ N de Nitrogênio amoniacal total para pH $\leq$ 7,5. Os limites estabelecidos para nitrito e nitrato são 10,0 $mg.L^{-1}$ N e 1,0 $mg.L^{-1}$ N respectivamente e, 0,1 $mg.L^{-1}$ Mn para Manganês total e 0,3 $mg.L^{-1}$ Fe para Ferro dissolvido. De acordo com os resultados da Tabela 20, o parâmetro ferro dissolvido apresentou-se acima do limite estabelecido para águas classe 2, os demais parâmetros apresentaram valores de concentração inferiores aos limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357 (2005).

Na Figura 26, são apresentados os resultados do monitoramento de alguns agrotóxicos. No período de controle (jan. 2011 a mai. 2012), não foram detectados agrotóxicos na água bruta em concentrações acima dos limites de quantificação correspondentes.

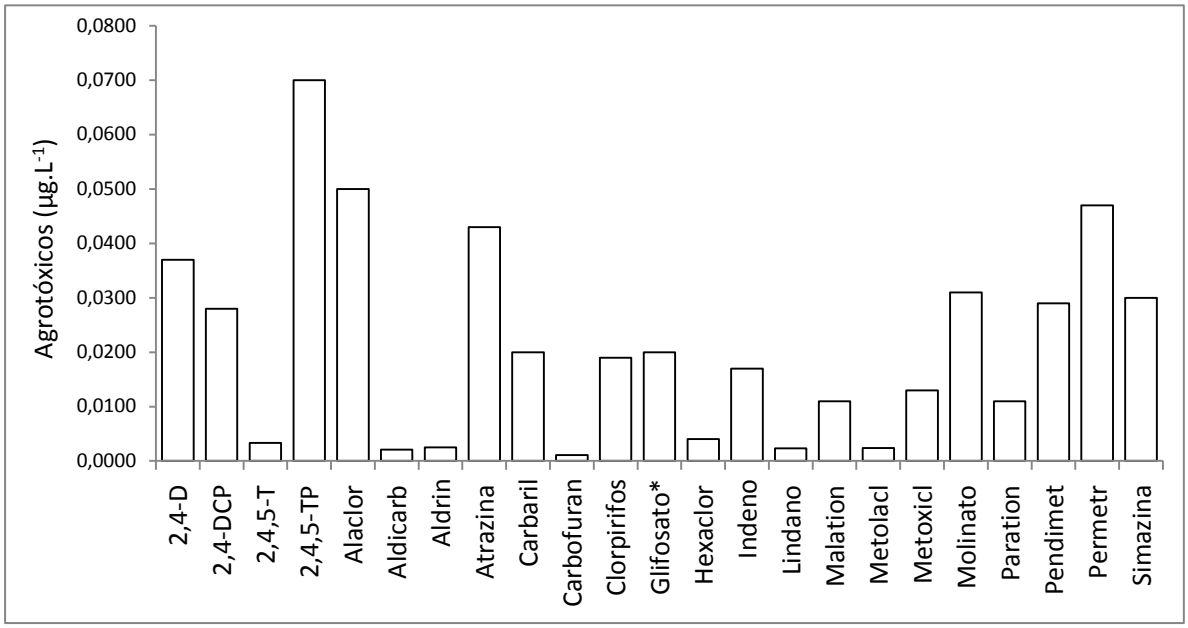


Figura 26. Resultados de análise de agrotóxicos em amostras de água bruta coletadas no ponto de captação do rio Santa Maria da Vitória no período de jan. 2011 a mai.2012 (Fonte: Relatório da CESAN, 2012).

* Glifosato = 0,02 $mg.L^{-1}$

Estes resultados, no entanto não garantem que eventualmente a água do manancial possa apresentar traços de alguns desses contaminantes e de seus produtos de degradação. A ocorrência da maioria dos agrotóxicos nas águas superficiais a partir de usos agrícolas é sazonal e está relacionado com a época das aplicações de agrotóxicos, precipitação ou irrigação, e com o tamanho da bacia. A fonte predominante de resíduos de agrotóxicos em água de superfície está relacionada espacialmente a área onde são empregados. Para caracterizar suficientemente a ocorrência de agrotóxicos no manancial de abastecimento seria necessário estabelecer um plano de monitoramento que considerassem tais fatores.

5.2 Estudo de tratabilidade da água bruta (Rio Santa Maria da Vitória)

5.2.1 Teste de demanda com dióxido de cloro

A definição da dosagem ótima de dióxido de cloro foi considerada para maximização da eficiência do processo de oxidação, avaliada por meio da redução dos valores de Absorbância UV 254 nm na água bruta e água bruta contaminada com agrotóxicos com geração mínima do subproduto clorito. Por esta razão adotou-se a faixa de dosagem de 1,0 a 1,5 $mg.L^{-1}$ o que em teoria produziria de 0,7 a 1,0 $mg.L^{-1}$ de clorito, sendo que o VMP estabelecido para o clorito na Portaria MS nº 2.914 (2011) é de 1,0 $mg.L^{-1}$. A Figura 27 apresenta os valores médios para o decaimento do dióxido de cloro nos ensaios realizados em duplicata em uma amostra de água bruta utilizada nos ensaios de demanda de dióxido de cloro e de cloro, conforme Tabela 21.

Tabela 21. Resultados das medidas de Cor Aparente, Turbidez e pH da água bruta utilizada nos ensaios de demanda de dióxido de cloro e de cloro .

Parâmetro	Resultados
Cor Aparente (uH)	175,0
Turbidez (uT)	76,0
pH	6,6

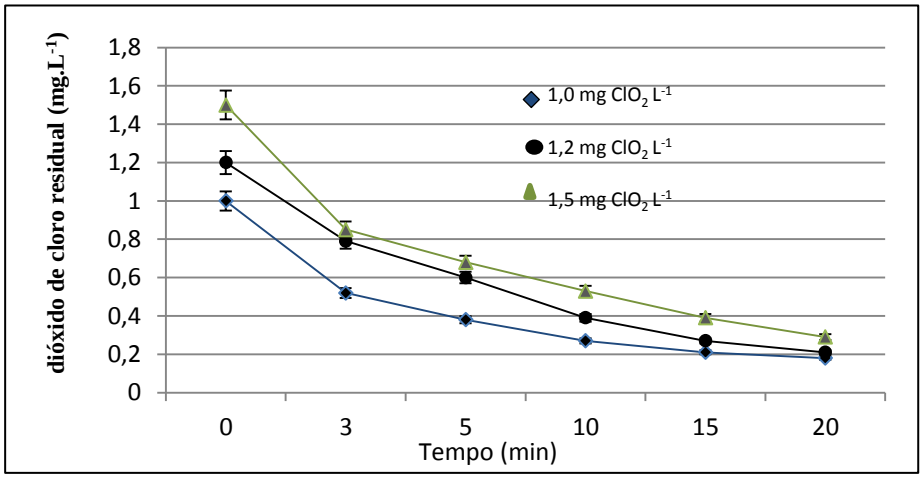
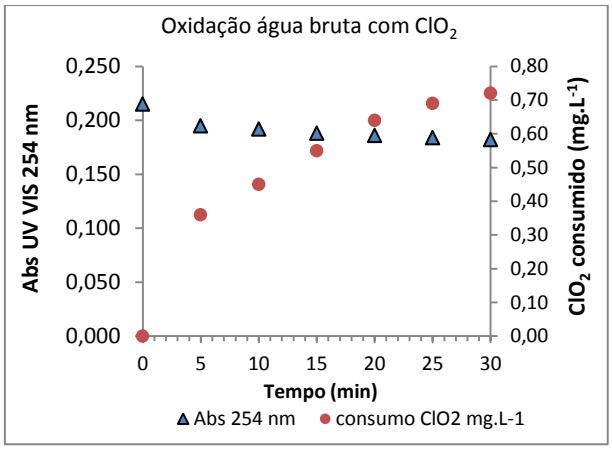


Figura 27. Decaimento do dióxido de cloro em ensaios com água bruta com características de cor aparente, turbidez e pH conforme Tabela 21.

Com base nos resultados do teste de demanda de ClO_2 na água bruta, foi definida a dosagem de 1,2 mg.L^{-1} devido à possibilidade de menor formação de ClO_2^- se comparado com a dosagem de 1,5 mg.L^{-1}.Embora a demanda de ClO_2 nas duas dosagens tenha sido praticamente iguais após 15 min, o tempo de contato de 20 min foi escolhido para os ensaios de coagulação por ser igual ao tempo de detenção hidráulica do tanque de contato da pré-oxidação na instalação piloto.

As figuras 28 a 29 apresentam a relação entre o consumo de ClO_2 e Abs. 254 nm nos ensaios de oxidação utilizando água bruta e água bruta fortificada com os agrotóxicos estudados.



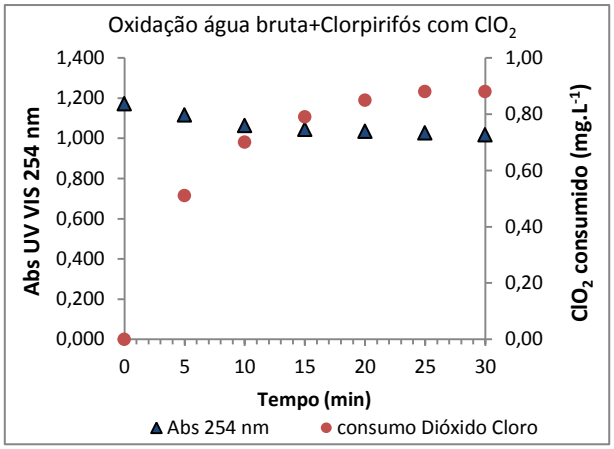
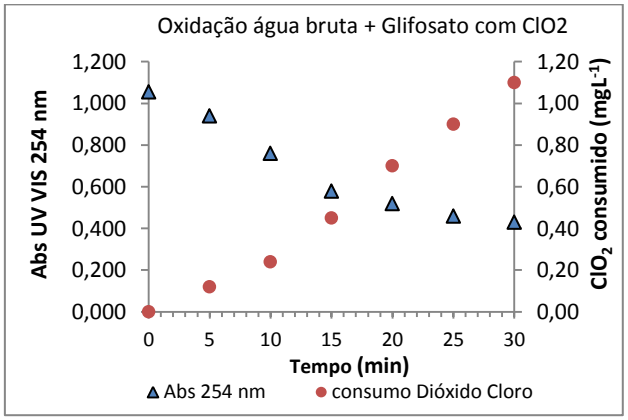


Figura 28. Avaliação da ABS 254 nm x consumo de 1,2 mg.L^{-1} de ClO_2 em amostras de água bruta e de água bruta fortificada com 0,200 mg.L^{-1} de Clorpirifós.



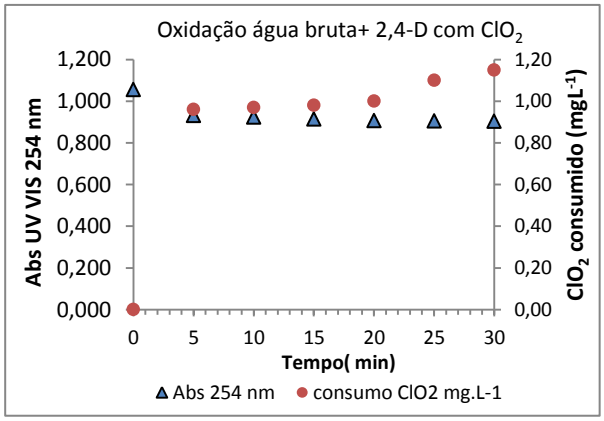


Figura 29. Avaliação da redução da ABS 254 nm x consumo de 1,2 mg.L^{-1} de ClO_2 em amostras de água bruta fortificadas com 0,690 mg.L^{-1} de Glifosato e 0,127 mg.L^{-1} de 2,4-D.

Na Figura 28 observa-se que para o ensaio de oxidação da água bruta fortificada com Clorpirifós, a demanda de ClO_2 foi 28% superior ao ensaio somente com água bruta, a diferença no decaimento da Abs 254 nm foi de apenas 8% o que pode ter ocorrido devido a

solução turva esbranquiçada que se formou com a adição do produto comercial de. Clorpirifós na água bruta o que causou interfer~encia na medida de absorvância.

Embora o valor da ABS UV em 254nm no ensaio de oxidação da água bruta fortificada com Glifosato (Figura 29) tenha apresentado redução de 54% esta demanda pode ter sido decorrente da reação do dióxido de cloro com as substâncias chamadas "inertes" presentes no produto comercial (Glifosato + inertes). No ensaio com água bruta fortificada com 2,4-D o decaimento do valor da ABS UV em 254 nm foi de apenas 2%, ainda que a demanda de dióxido de cloro tenha sido superior a da água bruta em 59%.

Apesar da falta de informação dos fornecedores a respeito da composição dos compostos ditos inertes na formulação destes produtos comerciais, a literatura relata que na maioria das formulações do Glifosato predomina o composto nonilfenol etoxilado, o que explicaria a maior demanda do ClO_2, consumido na reação com tal produto.

5.2.2 Teste de demanda do cloro

A definição da dosagem de cloro para aplicação no processo de pré-oxidação da água bruta fortificada com agrotóxico, foi baseada nos resultados dos ensaios de demanda realizados com a água bruta nas mesmas condições do ensaio com dióxido de cloro, água bruta com cor aparente, turbidez e pH conforme Tabela 21. Os resultados do decaimento de cloro residual livre, com o tempo de contato, podem ser observados na Figura 30.

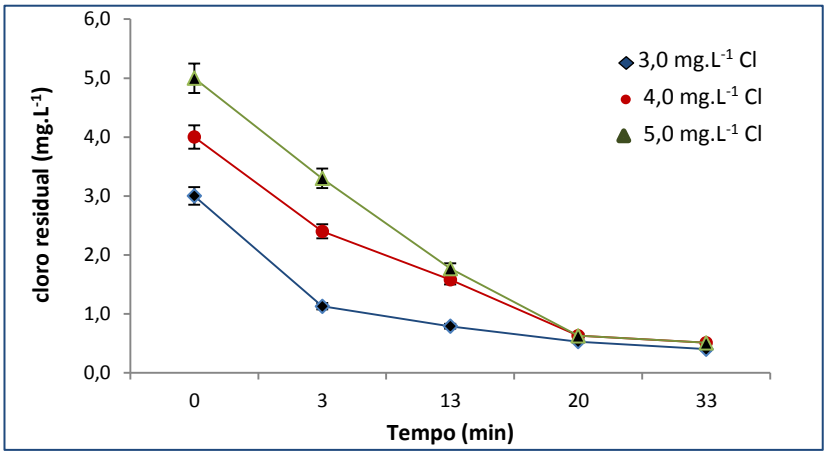


Figura 30. Decaimento de CRL em ensaios com água bruta (Tabela 21)

De acordo com os resultados obtidos, o tempo de contato para o processo de pré-oxidação com cloro foi estabelecido em 20 min. Por apresentar menor possibilidade de

geração de subprodutos e relação molar de oxigênio reativo equivalente ClO_2 e Cl igual a 1,0:2,5 moles, foi definida a dosagem de 3,0 mg.L^{-1} para o cloro.

As Figuras 31 a 32 apresentam a relação entre o consumo de cloro e Absorbância 254 nm nos ensaios de oxidação utilizando água bruta e água bruta fortificada com os agrotóxicos estudados.

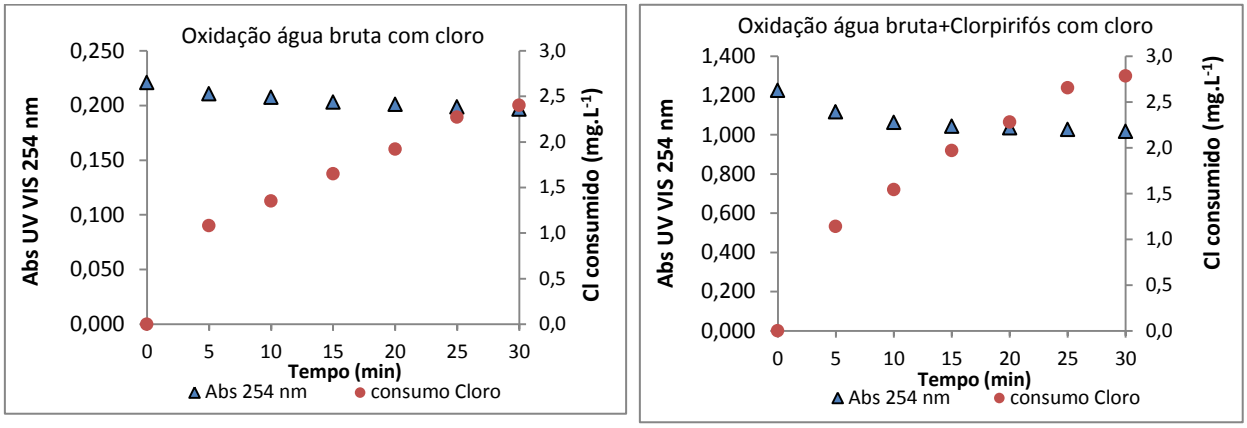


Figura 31. Avaliação da ABS 254 nm x consumo de 3,0 mg.L^{-1} de cloro em amostras de água bruta e de água bruta fortificada com 0,200 mg.L^{-1} de Clorpirifós.

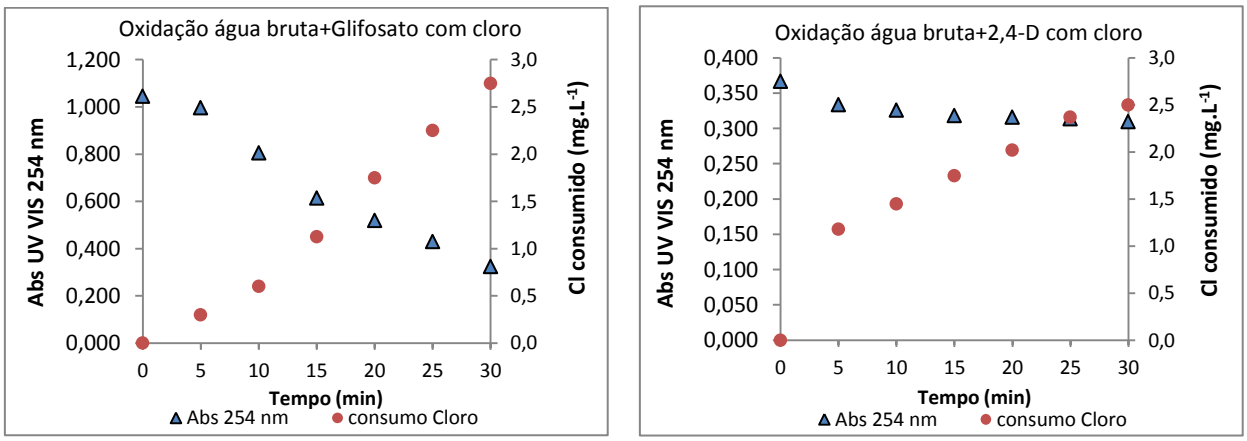


Figura 32. Avaliação da redução da ABS 254 nm x consumo de 3,0 mg.L^{-1} de cloro em amostras de água bruta fortificadas com 0,690 mg.L^{-1} de Glifosato e 0,127 mg.L^{-1} de 2,4-D.

De acordo com os resultados das Figuras 31 e 32, observa-se que, com excessão do Glifosato, a demanda de cloro foi básicamente a mesma na oxidação da água bruta em comparação com as amostras de água bruta com clorpirifós e com 2,4-D. Os valores de ABS UV em 254 nm também apresentaram comportamento semelhante, com redução insignificante para o 2,4-D e Clorpirifós, o que poderia ser explicado pela alta reatividade do cloro com o glifosato e baixa reatividade com o 2,4-

D. Quanto ao Clorpirifós o esperado seria redução expressiva da ABS UV em 254 nm o que não ocorreu devido as substâncias inertes presentes na solução.

5.2.3 Diagrama de coagulação

As figuras 33 e 34 apresentam os diagramas de coagulação.

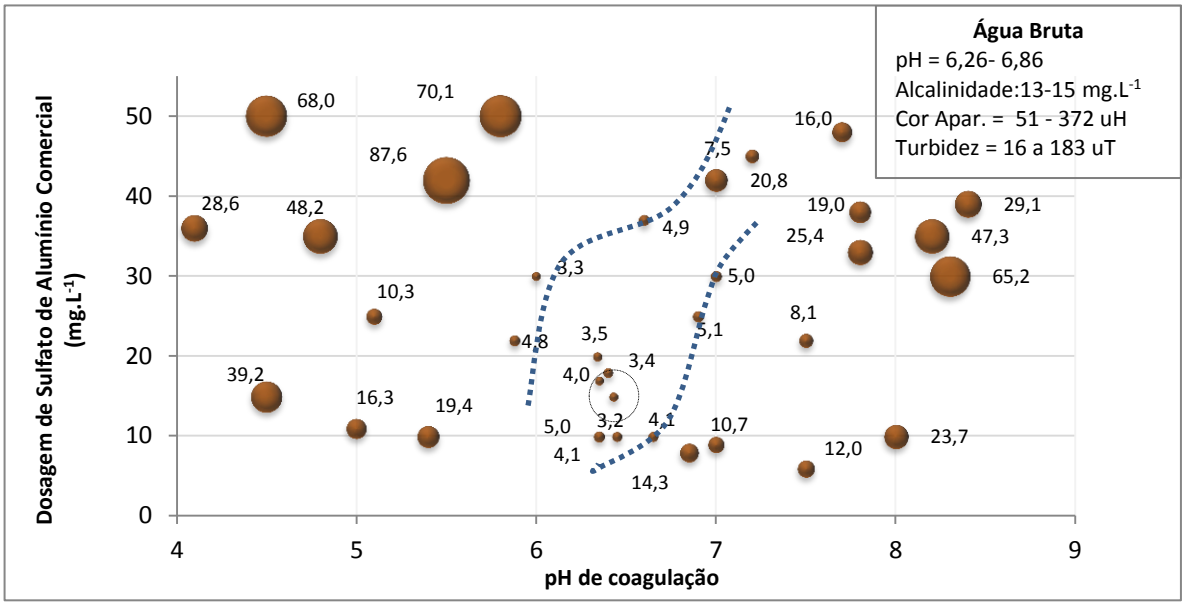


Figura 33. Diagrama de Coagulação: Turbidez remanescente da água decantada com velocidade de sedimentação de 1,50 cm.min^{-1} em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH de coagulação. Pré-oxidação: dióxido de cloro, $C_{dosagem}$ = 1,2 mg.L^{-1}, $T_{Contato}$ = 20 min. Mistura Rápida: G = 740 s-^{1} e T = 30 s; Floculação: G = 20 s^{-1} e T = 20 min.

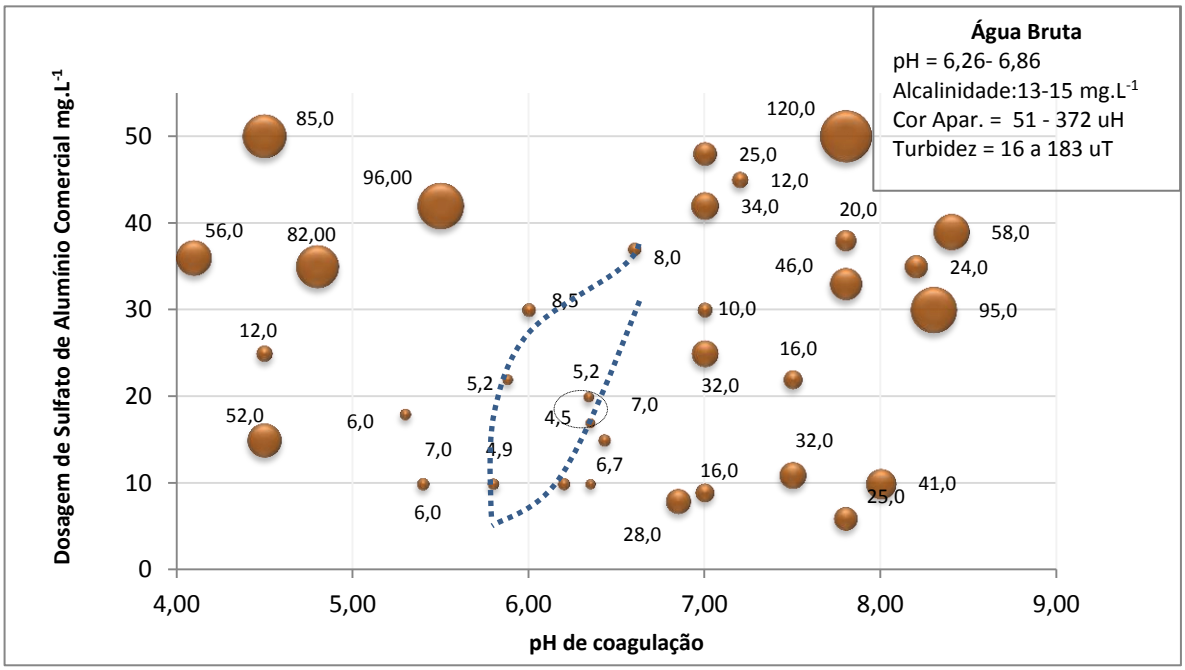


Figura 34. Diagrama de Coagulação: Cor aparente remanescente da água decantada com velocidade de sedimentação de 1,50 $cm.min^{-1}$ em função da dosagem de sulfato de alumínio e do pH de coagulação. Pré-oxidação: dióxido de cloro, $C_{dosagem}$ = 1,2 $mg.L^{-1}$, $T_{Contato}$ = 20 min. M R: G = 740 s^{-1} e T = 30 s; Floculação: G = 20 s^{-1} e T = 20 min.

Ensaios de coagulação/floculação/sedimentação foram realizados em aparelho "Jar Test", com a água bruta. O pH de coagulação (4,0 a 8,0) e a concentração do coagulante (7,0 a 50,0 mg L-1) foram variados com a finalidade da construção dos diagramas de coagulação e a determinação das regiões de melhor eficiência de remoção de cor e turbidez. Com base nos resultados dos ensaios de coagulação, foram definidas as dosagens de sulfato de alumínio e faixa de pH de coagulação na Instalação Piloto (IP).

5.3 Resultados do Tratamento na IP - Sequencia 3.1

Na operação da IP conforme a Sequencia 3.1, a água bruta contaminada com a mistura de agrotóxicos foi tratada segundo as Rotas A e B descrita na página 58.

As características observadas na água bruta foram cor aparente 96-145 uH; turbidez 38-59 uT; pH 6,4-6,8 ; alcalinidade total 12-14 mg/L $CaCO_3$; COT 2,80.

5.3.1 Avaliação da Remoção da Mistura de Agrotóxicos

As concentrações remanescentes de Glifosato + AMPA, 2,4-D+2,4-DCP e 2,4,5-T, Clorpirifós + Clorpirifós-oxon nas amostras coletadas na saída dos filtros rápidos e coluna de CAG, apresentaram-se abaixo do limite de quantificação tanto para a **Rota A** como para a **Rota B**.

Devido a estes resultados optou-se por realizar a contaminação individual da água bruta para cada agrotóxico estudado, minimizando deste modo a ocorrência de interações entre estas substâncias, o que poderia causar interferências nos resultados analíticos.

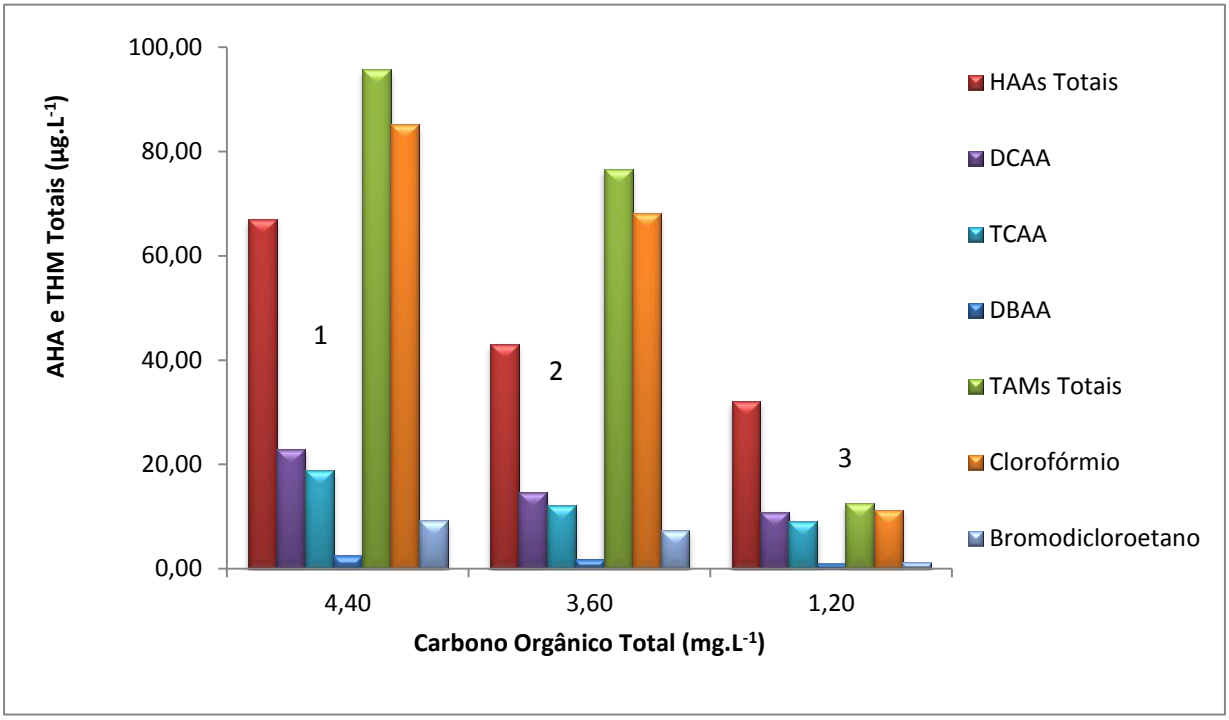
5.3.2 Verificação da Formação de Subprodutos de Desinfecção na IP

5.3.2.1 Trialometanos e Ácidos Haloacéticos

Para a verificação da formação de TAM totais, HAA Totais e da remoção do COT em diferentes etapas do tratamento da água bruta contaminada com mistura de Glifosato, 2,4-D e Clorpirifós (1,0

mg.L^{-1}) na IP (**Rota A),** com Tratamento convencional (TC), 18 mg.L^{-1} $Al_2(SO_4)_3$ e pH 6,70) associado à pré oxidação com cloro, adsorção em CAG. Foram coletadas amostras de água na saída dos filtros rápidos e da coluna de CAG na Instalação Piloto e dosado 5 mg.L^{-1} de NaOCl, com tempo de contato 24 horas.

Decorrido este tempo, as amostras foram preservadas e analisadas. As figuras 35 e 36 apresentam os resultados obtidos. A figura 37 apresenta os resultados obtidos.



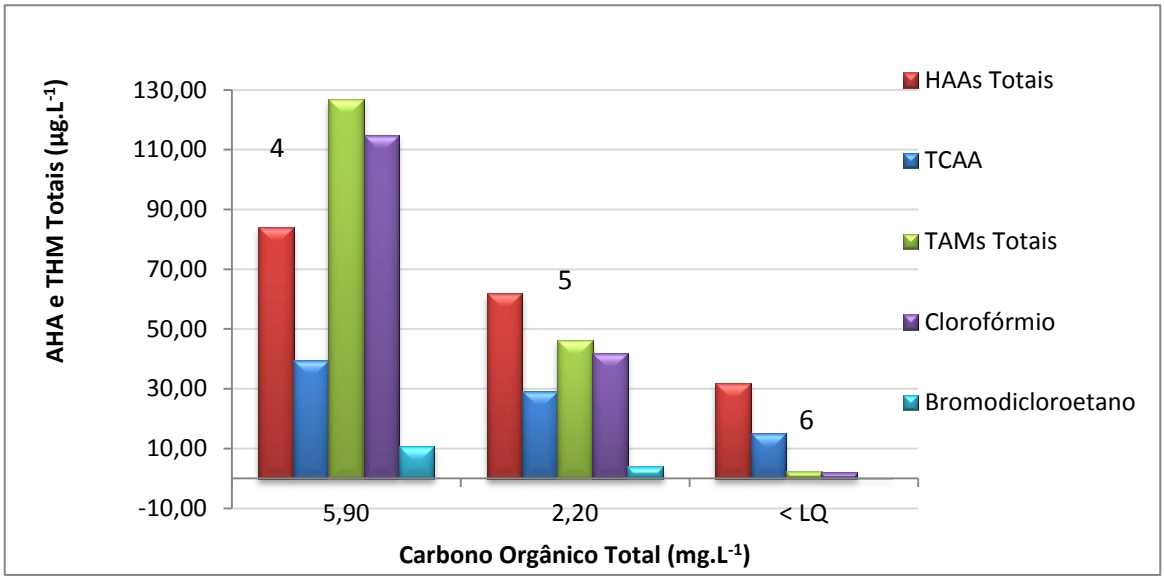
Etapas do Tratamento na IP (Sequencia 3.1 - Rota A)	COT (mg.L^{-1})	HAA (µg.L^{-1})	TAM (µg.L^{-1})
1 Água Bruta+agrotóxicos+NaOCl	4,40	67,00	95,70
2 Agrotóxicos+cloro+TCV+NaOCl	3,60	43,00	76,60
3 Agrotóxicos+ cloro+TCV+CAG+NaOCl	1,20	< LQ	12,60

Figura 35. Verificação da formação de TAM totais, HAA totais e da remoção do COT na sequencia de tratamento 3.1, Rota A

VMP Ácidos Haloacéticos Total (HAA): 0,08 mg.L^{-1}(Portaria MS nº 2.914/2011);VMP Trialometanos Total (TAM): 0,1mg.L^{-1} (Portaria MS nº 2.914/2011)

LQ (COT): 1,00 mg.L^{-1} , LQ (HAA): 0,033 mg.L^{-1} , LQ (TAM): 0,0003 mg.L^{-1}..

A Figura 36 apresenta os resultados da formação de TAM totais, HAA Totais e da remoção do COT em diferentes etapas do tratamento da água bruta contaminada com mistura de Glifosato, 2,4-D e Clorpirifós (1,0 mg.L-1) na IP (Sequencia 3.1, Rota B), com Tratamento convencional (TCV), 24 mg.L^{-1} $Al_2(SO_4)_3$ e pH 6,30) associado à pré oxidação com dióxido de cloro, adsorção em CAG e desinfecção com 5 mg.L^{-1} de NaOCl e tempo de contato 24h h.



	Etapas do Tratamento na IP (Sequencia 3.1 – Rota B)	COT (mg.L^{-1})	HAA (µg.L^{-1})	TAM (µg.L^{-1})
4	Água Bruta+agrotóxicos+NaOCl	5,90	84,00	127,00
5	Agrotóxicos+dióxido de cloro+TCV+NaOCl	2,20	62,00	46,40
6	Agrotóxicos+ dióxido de cloro+TCV+CAG+NaOCl	< LQ	< LQ	2,32

Figura 36. Verificação da formação de TAM totais, HAA Totais e da remoção do COT na sequencia de tratamento 3.1, Rota B
VMP Ácidos Haloacéticos Total (HAA): 0,08 mg.L^{-1}(Portaria MS nº 2.914/2011);VMP Trialometanos Total (TAM): 0,1mg.L^{-1} (Portaria MS nº 2.914/2011)
LQ (COT): 1,00 mg.L^{-1} , LQ (HAA): 0,033 mg.L^{-1} , LQ (TAM): 0,0003 mg.L^{-1}

Os resultados indicam que ao contrário do cloro, o dióxido de cloro quando oxida a matéria orgânica presente na água, possibilita a formação de menos subprodutos halogenados. Na **Rota B** (pré-oxidação da água bruta fortificada com 1,0 mg.L^{-1} de agrotóxicos com 1,2 mg ClO_2 L^{-1}, 20 min de tempo de contato, seguida de TCV), foi verificada a redução de 60 % na

formação de Trialometanos Totais, de 26% para Ácidos Haloacéticos Totais e redução em 60% da concentração de COT, enquanto que para a **Rota A** (pré-oxidação da água bruta fortificada com 1,0 $mg.L^{-1}$ de agrotóxicos com 3,0 mg Cl L^{-1}, 20 min de tempo de contato, seguida de TCC), foi verificada a redução de 20 % na formação de Trialometanos Totais, de 35% para Ácidos Haloacéticos Totais e redução em 18% da concentração de COT. As etapas 3 e 6 de tratamento apresentaram eficiências similares na remoção de HAA e COT o que pode ser explicado pela adsorção das substâncias precursoras na coluna de CAG. Enquanto a prevaleceu diferença significativa entre concentração de TAM total ao final das etapas 4 e 5. Entre as formas de THMs presentes, prevaleceram o clorofórmio e bromodicloroetano nas duas rotas de tratamento (pré-oxidação com cloro (Rota A) e dióxido de cloro (Rota B). Enquanto que os ácidos haloacéticos predominantes na água tratada segundo a Rota A, foram os ácidos dicloroacético e tricloroacético e em menor concentração o ácido dibromoacético. No tratamento com a Rota B predominou o ácido tricloroacético.

Em Paschoalato (2005) o uso de dióxido de cloro na pré-oxidação de águas com substâncias húmicas, indicou menor formação dos subprodutos da desinfecção. Após 6 horas de tempo de contato, a quantidade de Ácidos Haloacéticos formados resultou superior à de Trialometanos, verificando-se que as concentrações de todos os subprodutos pesquisados aumentaram em função do tempo de contato.

A partir dos resultados observa-se que a coagulação operada em pH abaixo de 6,5 permite tanto a otimização da remoção de turbidez, mas também de COT incluindo-se aí a matéria orgânica natural (MON) e os agrotóxicos estudados.

O carvão ativado granular foi eficiente na remoção do COT. Entretanto, no caso de águas naturais com teores de COT > 2,00 $mg.L^{-1}$, poderá haver necessidade de maior frequência na regeneração do carvão ativado granular, para manutenção desta eficiência.

5.3.2.2 **Clorito e Clorato**

A média dos resultados do monitoramento de clorito e clorato em amostras coletadas na saída do filtro rápido foi de 0,44 e 0,31 $mg.L^{-1}$ respectivamente. Na saída do tratamento, após o filtro de CAG, os resultados encontrados foram abaixo ou muito próximos ao LQ, demonstrando assim que a dosagem de dióxido de cloro e o cálculo de demanda foram adequados para a água de estudo.

5.4 Resultados do Tratamento na IP - Sequencia 3.2

Na operação da IP conforme a Sequencia 3.2, a água bruta contaminada individualmente com os agrotóxicos foi tratada segundo as **Rotas de 1 a 6**.

5.4.1 Remoção de Glifosato e AMPA na IP – Rota 1

Durante o período de operação da IP foram realizadas 6 carreiras com água bruta contaminada com 0,630 $mg.L^{-1}$ de Glifosato conforme a Rota 1: pré-oxidação com dosagem de 2,5 $mg.L^{-1}$ de cloro (PO) e tempo de contato de 20 min, tratamento convencional ($D_{Sulfato\ de\ Alumínio}$ = 12-15 $mg.L^{-1}$) e adsorção em carvão ativado granular. os valores mínimos e máximos de cor aparente e turbidez da água bruta durante as carreiras foram 51,9 - 79,4 uH e 13,8 - 21,1 uT respectivamente, os parâmetros de controle operacional da IP traduzidos em resultados de alumínio, pH, cor aparente, turbidez e residual do oxidante aplicado, apresentaram-se de acordo com os padrões estabelecidos na portaria MS 2.914 (2011).

A Tabela 22 e a Figura 37 apresentam os resultados da remoção de Glifosato e AMPA na água de estudo.

Tabela 22. Glifosato + AMPA($mg.L^{-1}$) valores médios na IP, Pré-oxidação com Cloro (Rota 1) pré-oxidação com cloro ($C_{dosagem}$ 2,5 $mg.L^{-1}$, $T_{Contato}$ 20 min.) (PO), tratamento convencional(TCC), sulfato de alumínio 12-15 $mg.L^{-1}$ e adsorção em CAG(CG).

Pontos de Coleta	Glifosato + AMPA[(1)] ($mg.L^{-1}$)
Contaminação da Água Bruta[(2)]	0,620
Pré-Oxidação Cl_2	0,093
Pré-Oxidação Cl_2 ,Tratamento convencional	<LQ[(3)]
Pré-Oxidação Cl_2,Tratamento convencional e CAG	<LQ

(1) Valores médios (n=6)
(2) Para a contaminação da água de estudo foi utilizada solução comercial de Glifosato. AMPA não foi adicionado, sendo que a sua ocorrência foi pesquisada nas etapas do tratamento
(3) LQ - Limite de Quantificação: 20 $\mu g.L^{-1}$

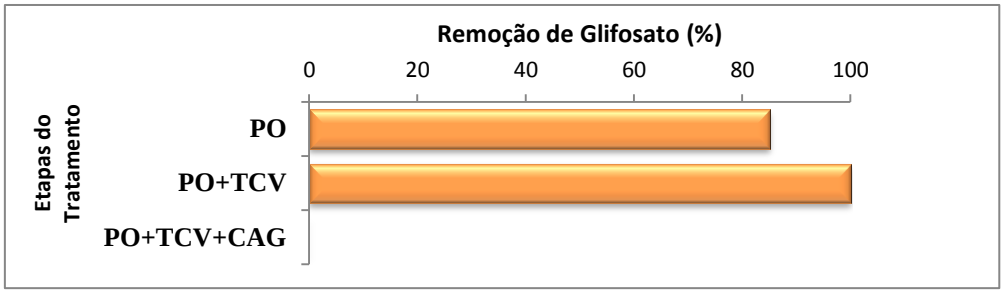


Figura 37. remoção de Glifosato e AMPA na IP, Rota 1: **PO** - Pré-Oxidação cloro, **TCV** - ratamento convencional, **CAG** - Adsorção em Carvão Ativado Granular.

No tratamento da água bruta contaminada com 620,0 µg.L^{-1} de Glifosato na instalação piloto, a pré-oxidação com dosagem de 2,5 mg.L^{-1} de cloro (PO) e tempo de contato de 20 min, apresentou eficiência de 85% na remoção do Glifosato+AMPA. Na etapa posterior, Tratamento convencional associado à Pré-Oxidação (PO+TCV), as concentrações de Glifosato apresentaram-se abaixo do limite de quantificação (20 µg.L^{-1}) neste caso, a eficiência da etapa subsequente adsorção em CAG (PO+TCV+CAG) não pôde ser avaliada para este herbicida.

De acordo com a literatura, a aplicação de cloro nas concentrações normais de uso na ETA é eficaz na remoção de Glifosato. Já a eficiência de remoção de Glifosato e AMPA por processos de tratamento por coagulação química parece ser altamente variável, variando de menos de 10% para mais de 80%, dependendo do tipo de coagulante, pH, qualidade da água (teor de sólidos suspensos) e processo de clarificação usado. Na literatura a remoção é relatada como sendo mais eficiente quando na separação dos flocos, é incluída a etapa de filtração, isto seria consistente com a adsorção das moléculas de Glifosato e AMPA sobre as partículas (incluindo partículas de flocos), e subsequentemente, a remoção mais eficiente dessas partículas. Considerando sua alta solubilidade em água e reduzido valor da constante de partição (log Kow = - 3,2), o Glifosato revela escassa adsorção em carvão ativado. A Tabela 23 apresenta resultados encontrados na literatura sobre remoção de Glifosato e AMPA em diversos processos de tratamento de água.

Tabela 23. Remoção de Glifosato e AMPA em diversos tipos de tratamento

Referencia	Este estudo Gorza (2012)	Kempeneers (2000)	Roche et al. (2004)	Lange e Post (2000)
Dosagem	3,0 mg Cl L^{-1} Tempo Contato 20 min	0,75 mg Cl L^{-1} Tempo contato 2 min	2,0 mg Cl L^{-1} Tempo contato 10 min	0,4 mg Cl L^{-1} Tempo contato 5 min
Oxidação cloro	95%	(65-99)%	(90-94)%	(74-95) %
Tratamento convencional	100% PO+TCV	(15-58) % [(1)] Glifosato (12-88)% AMPA	(69-87)% [(1)]	
CAG				< 10 % [(1)] Glifosato 21% AMPA

[(1)] Sem Pré-oxidação

5.4.2 Remoção de Glifosato e AMPA na IP – Rota 2

Durante o período de operação da IP foram realizadas 6 carreiras com água bruta contaminada com 0,620 $mg.L^{-1}$ de Glifosato conforme a Rota 2: pré-oxidação com dosagem de 1,0 $mg.L^{-1}$ de dióxido de cloro e tempo de contato de 20 min, tratamento convencional ($D_{Sulfato\ de\ Alumínio}$ = 8-10 $mg.L^{-1}$) e adsorção em carvão ativado granular. os valores mínimos e máximos de cor aparente e turbidez da água bruta durante as carreiras foram 51,9 - 79,4 uH e 13,8 - 21,1 uT respectivamente, os parâmetros de controle operacional da IP traduzidos em resultados de alumínio, pH, cor aparente, turbidez e residual do oxidante aplicado, apresentaram-se de acordo com os padrões estabelecidos na portaria MS 2.914 (2011).

A Tabela 24 e as Figura 38a 38b apresentam os resultados da remoção de Glifosato e AMPA na operação da IP segundo a Rota 2**.**

Tabela 24. Glifosato e AMPA ($mg.L^{-1}$) **v**alores médios na IP, Pré-oxidação com Dióxido de Cloro - Rota 2; Etapas: pré-oxidação com 1,0 mg ClO_2 L^{-1}, T_C : 20 min (PO), tratamento convencional (sulfato de alumínio 8-10 $mg.L^{-1}$) (TCC) e adsorção em CAG (CG).

Pontos de Coleta	Glifosato + AMPA ($mg.L^{-1}$) [(1)]
Contaminação da Água Bruta[(2)]	0,640
Pré-Oxidação ClO_2	0,580
Pré-Oxidação ClO_2, Tratamento convencional	<LQ[(2)]
Pré-Oxidação ClO_2, Tratamento convencional e CAG	<LQ

[(1)] Para a contaminação da água de estudo foi utilizada solução comercial de Glifosato. AMPA não foi adicionado, sendo que a sua ocorrência foi pesquisada nas etapas do tratamento. [(2)]LQ - Limite de Quantificação: 20 $\mu g.L^{-1}$

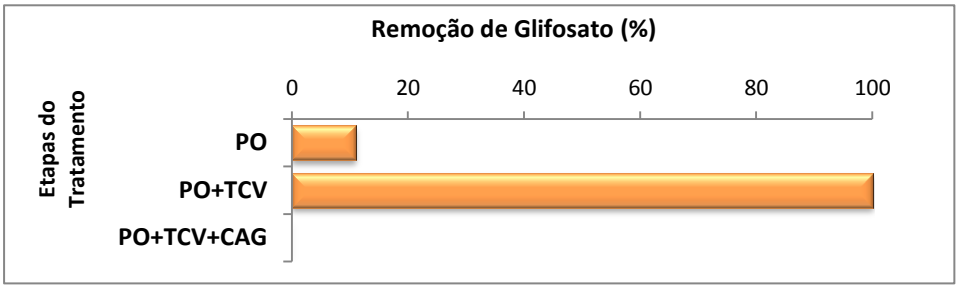


Figura 38a. Remoção de Glifosato e AMPA na IP, Rotas 1 e 2

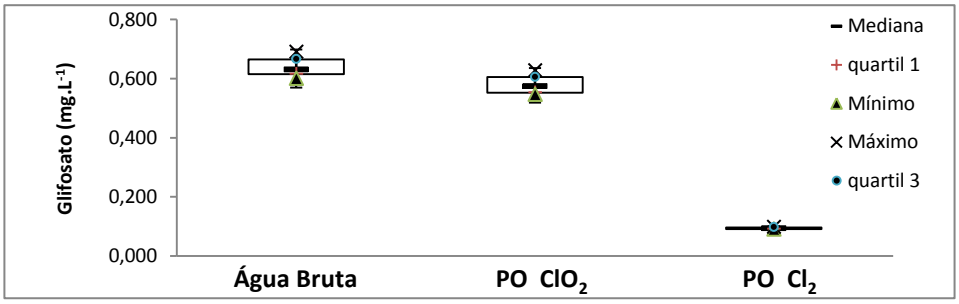


Figura 38b. Boxplot Glifosato Rotas 1 e 2

Tabela 25. Glifosato+AMPA ($mg.L^{-1}$) distribuição dos resultados na IP

	Água Bruta	PO ClO_2	PO Cl_2
Mediana	0,630	0,573	0,093
quartil 1	0,615	0,553	0,092
Mínimo	0,600	0,546	0,090
Máximo	0,690	0,628	0,098
quartil 3	0,665	0,605	0,097

Os resultados apresentados na Tabela 24 e Figuras 38a e 38b demonstram que a etapa de pré-oxidação com dióxido de cloro da água bruta contaminada com Glifosato, não apresentou eficiência, devido ao caráter seletivo do dióxido de cloro para reagir com moléculas orgânicas, não reagindo, por exemplo, com glicina, aminas primárias e secundárias. Estes resultados estão de acordo com o estudo desenvolvido por Speth, 1993, no qual o dióxido de cloro não apresentou eficiência na remoção de Glifosato (0,796 $mg.L^{-1}$).

Após o tratamento convencional, houve remoção de 100 % de Glifosato e AMPA. Este resultado pode ser decorrente do desempenho ótimo da Instalação Piloto, comprovado pelos valores de turbidez e de cor aparente inferiores a 0,3 uT e 1,0 uH, medidas em amostras de água coletadas na saída do filtro rápido da IP.

Da mesma forma que ocorreu na Rota 1, não foi possível avaliar na Rota 2 a remoção do Glifosato na etapa de adsorção em carvão ativado granular, porque na saída do filtro rápido (entrada da coluna de CAG) não foram detectados Glifosato+AMPA.

5.4.3 Remoção de 2,4-D e de 2,4-DCP na IP – Rota 3

Durante o período de operação da IP foram realizadas 6 carreiras com água bruta contaminada com 0,127 $mg.L^{-1}$ de 2,4-D conforme a Rota 3 : pré-oxidação com dosagem de 3,0 $mg.L^{-1}$ de cloro (PO) e tempo de contato de 20 min, tratamento convencional ($D_{Sulfato\ de\ Alumínio}$ = 18-24 $mg.L^{-1}$) e adsorção em carvão ativado granular. Os valores mínimos e máximos de cor aparente e turbidez da água bruta durante as carreiras foram 87,8 - 145,4 uH e 32,0 - 59,0 uT respectivamente, os parâmetros de controle operacional da IP traduzidos em resultados de alumínio, pH, cor aparente, turbidez e residual do oxidante aplicado, apresentaram-se de acordo com os padrões estabelecidos na portaria MS 2.914 (2011).

Os resultados da remoção do 2,4-D e 2,4-DCP na operação da IP segundo a **Rota 3**, nas etapas de tratamento: pré-oxidação com cloro, ($C_{dosagem}$ = 3 $mg.L^{-1}$, $T_{Contato}$ = 20 min.), são apresentadas nas Tabelas 26, 27 e Figura 39.

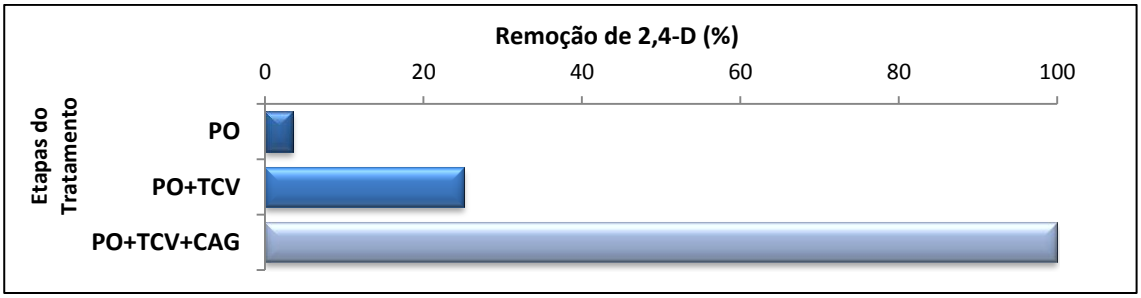


Figura 39. Remoção de 2,4-D e 2,4-DCP na IP-Rota 3; Etapas: pré-oxidação **(PO)** com 3 mg Cl L^{-1}, tempo de contato 20 min, tratamento convencional (**TCV**), seguido de adsorção em carvão ativado granular (**CAG**)

Tabela 26. 2,4-D ($mg.L^{-1}$) distribuição dos resultados nas etapas de pré-oxidação com Cl_2 na IP

	Água Bruta[(1)]	PO Cl_2	TCV
Mediana	0,128	0,124	0,104
quartil 1	0,126	0,123	0,101
Mínimo	0,125	0,122	0,100
Máximo	0,134	0,131	0,107
quartil 3	0,130	0,126	0,107

(1) As 6 amostras analisadas na saída da coluna de carvão ativado granular (CAG), apresentaram resultados abaixo do limite de quantificação para 2,4-D. As análises de 2,4-DCP e 2,4,5-T apresentaram-se abaixo do LQ em todas as etapas de tratamento
(LQ: Limite de Quantificação do 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T = 0,05 μgL^{-1}).

Tabela 27. 2,4-D (mg L^{-1}) valores médios na IP, Pré-oxidação com Cloro

Princípio Ativo	Contaminação da água bruta	PO Pré-Oxidação NaOCl	Pré-Oxidação Tratamento convencional	Pré-Oxidação Tratamento convencional Adsorção CAG
2,4-D ($mg.L^{-1}$)	0,127	0,125	0,097	< LQ[(2)]

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 26 e 27 e Figuras 39, no tratamento da água bruta contaminada com 2,4-D, a etapa de pré-oxidação com cloro não foi efetiva na oxidação do 2,4 D, nem tão pouco a etapa de tratamento convencional.

5.4.4 Remoção de 2,4-D e de 2,4-DCP na IP – Rota 4

Durante o período de operação da IP foram realizadas 6 carreiras com água bruta contaminada com 2,4-D conforme a Rota 4 : pré-oxidação com dosagem de 1,2 $mg.L^{-1}$ de dióxido de cloro e tempo de contato de 20 min, tratamento convencional ($D_{Sulfato\ de\ Alumínio}$ =13-16 $mg.L^{-1}$) e adsorção em carvão ativado granular. Os valores mínimos e máximos de cor aparente e turbidez da água bruta durante as carreiras foram 87,8 - 145,4 uH e 32,0 - 59,0 uT respectivamente, os parâmetros de controle operacional da IP traduzidos em resultados de alumínio, pH, cor aparente, turbidez e residual do oxidante aplicado, apresentaram-se de acordo com os padrões estabelecidos na portaria MS 2.914 (2011).

Os resultados das análises de concentrações remanescentes de 2,4-D e 2,4-DCP nos processos de pré-oxidação com ClO_2, tratamento convencional e adsorção em carvão ativado granular são apresentadas nas Tabela 28 e 29 e Figuras 40 e 41.

Tabela 28. 2,4-D ($mg.L^{-1}$) distribuição dos resultados, Pré-oxidação com Cloro, Rota 4[(2)]

	Água Bruta[(1)]	PO ClO_2	TCV
Mediana	0,128	0,088	0,081
quartil 1	0,126	0,086	0,079
Mínimo	0,125	0,085	0,077
Máximo	0,134	0,091	0,083
quartil 3	0,130	0,088	0,082

(1) Para a contaminação da água de estudo foi utilizada solução comercial de 2,4-D. O seu principal produto de degradação, 2,4-DCP não foi adicionado. O princípio ativo 2,4,5-T também não foi adicionado à água bruta porque não é mais comercializado no estado do ES, sendo que a ocorrência de 2,4-DCP e 2,4,5-T foram pesquisadas na água bruta e nas etapas de tratamento.

(2) As análises de 2,4-DCP e 2,4,5-T apresentaram-se abaixo do LQ em todas as etapas de tratamento,

As 6 amostras analisadas na saída da coluna de carvão ativado granular (CAG), apresentaram resultados abaixo do limite de quantificação para 2,4-D (LQ: Limite de Quantificação do 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T = 0,05 μgL^{-1}).

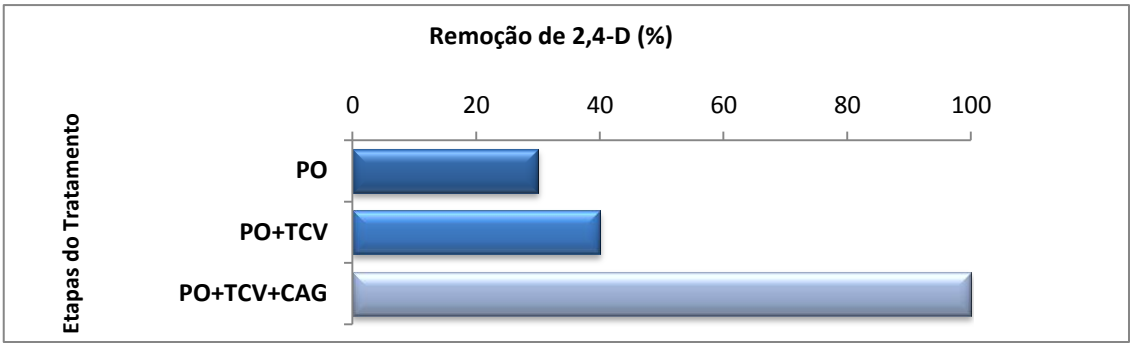


Figura 40. Remoção de 2,4-D na IP, etapas: pré-oxidação (PO) com 1,2 mg ClO_2 L^{-1},tempo de contato de 20 min , Tratamento Convencional (TCV) e Adsorção em carvão ativado (CAG)

Tabela 29. 2,4-D (mg L^{-1}) valores médio na IP, Pré-oxidação com Dióxido de Cloro, Rota 4[(2)].

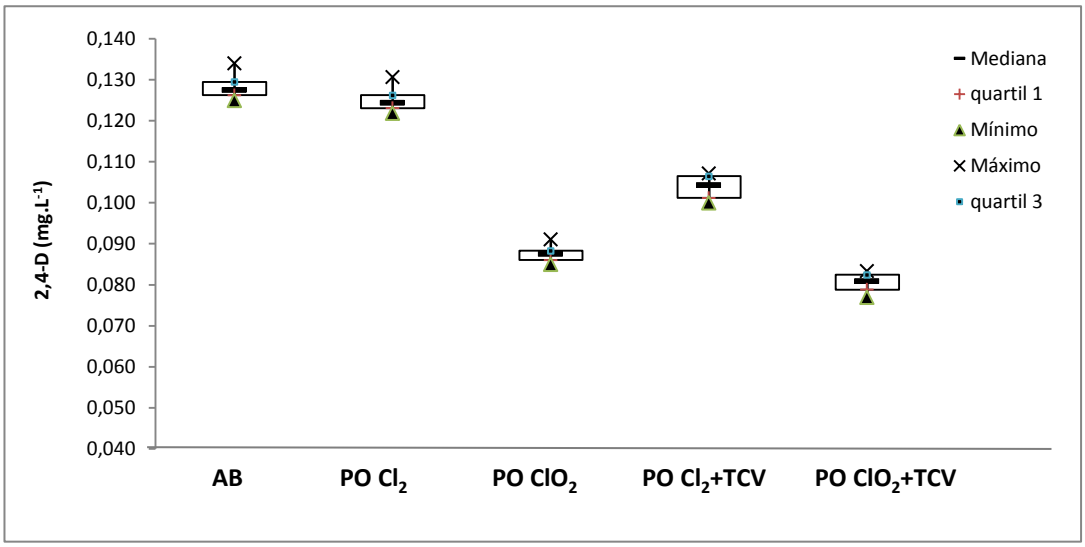
Princípio Ativo	Contaminação da água bruta	Pré-Oxidação ClO_2	Pré-Oxidação Tratamento convencional	Pré-Oxidação Tratamento convencional Adsorção CAG
2,4-D (mg L^{-1})	[(1)]0,127	0,087	0,080	< LQ

[(1)] Para a contaminação da água de estudo foi utilizada solução comercial de 2,4-D. O seu principal produto de degradação, 2,4-DCP não foi adicionado. O princípio ativo 2,4,5-T também não foi adicionado à água bruta porque não é mais comercializado no estado do ES, sendo que a ocorrência de 2,4-DCP e 2,4,5-T foram pesquisadas na água bruta e nas etapas de tratamento.

[(2)] As análises de 2,4-DCP e 2,4,5-T apresentaram-se abaixo do LQ em todas as etapas de tratamento,

As 6 amostras analisadas na saída da coluna de carvão ativado granular (CAG), apresentaram resultados abaixo do limite de quantificação para 2,4-D (LQ: Limite de Quantificação do 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T = 0,05 μgL^{-1}).

Figura 41. Boxplot 2,4-D para as rotas 3 e 4



Embora não identificados na literatura relatos sobre oxidação do 2,4-D com dióxido de cloro, os resultados do presente estudo indicam que o dióxido de cloro foi mais efetivo do que o cloro na oxidação do 2,4-D e de seu produto de degradação o 2,4-DCP. A adsorção em CAG foi efetiva na remoção da concentração remanescente do TCC.

5.4.5 Remoção de Clorpirifós + Clorpirifós-oxon na IP

Durante o período de operação da IP foram realizadas 6 carreiras com água bruta fortificada com 200,0 $\mu g.L^{-1}$ de Clorpirifós, os parâmetros de controle operacional da IP traduzidos em resultados de alumínio, pH, cor aparente, turbidez e residual do oxidante aplicado, apresentaram-se dentro dos padrões estabelecidos na portaria MS 2.914 (2011), com exceção para duas carreiras onde ocorreram picos de cor aparente e de turbidez na água bruta (700 uH e 300 uT), ocasionando desequilíbrio no sistema de tratamento e consequente elevação da cor aparente e da turbidez na saída do filtro rápido da IP. Para estas duas carreiras foram coletadas amostras para análise de Clorpirifós tanto na saída do filtro rápido como na saída da coluna de CAG, verificando-se a ocorrência de transpasse do Clorpirifós+Clorpirifós-oxon na coluna de CAG. Por esta razão, os resultados referentes a essas carreiras (Tabela 30) foram desconsiderados dos resultados referentes às demais carreiras onde ocorreu normalidade na operação da IP.

Tabela 30. Resultados do tratamento da água bruta com cor aparente e turbidez 700 uH e 300 uT contaminada com Clorpirifós na IP; Etapas: pré-oxidação com 1,2 mg ClO_2 L^{-1} ou 3 mg Cl L^{-1}, T_C : 20 min, tratamento convencional (sulfato de alumínio 24-36 mg.L^{-1}) ,adsorção em CAG.

Ponto de coleta	Clorpirifós + Clorpirifós-oxon (µg.L^{-1})
Contaminação água bruta	(1) 200,0
Pré-Oxidação ClO_2 +Tratamento convencional	130,4
Pré-Oxidação ClO_2 +Tratamento convencional + CAG	19,6
Pré-Oxidação Cl +Tratamento convencional	131,4
Pré-Oxidação Cl +Tratamento convencional + CAG	1,1

(1) Para a contaminação da água de estudo foi utilizada solução comercial de Clorpirifós. O seu principal produto de degradação, Clorpirifós-oxon, não foi adicionado, sendo que a sua ocorrência foi pesquisada nos efluentes dos processos de tratamento.

5.4.6 Remoção de Clorpirifós + Clorpirifós-oxon na IP - Rota 5

A Figura 42 e Tabelas 31 e 32 apresentam os resultados da remoção de Clorpirifós + Clorpirifós-oxon na IP segundo a Rota 5.

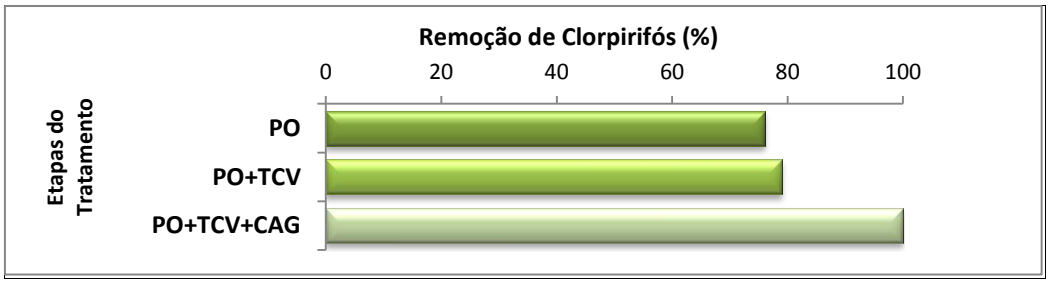


Figura 42. Remoção de Clorpirifós + Clorpirifós-oxon na IP-Rota 5.

Tabela 31. Clorpirifós + Clorpirifós-oxon, valores médios na IP, Pré-oxidação com Cloro, (Rota 5), (D_{cloro} = 3 mg.L^{-1}, $T_{Contato}$ = 20 min. e pH = 6,8-6,9), tratamento convencional ($D_{Sulfato\ de\ Alumínio}$ = 18-20 mg.L^{-1}), seguido de adsorção em CAG.

Princípio Ativo	Contaminação da água bruta	Pré-Oxidação cloro	Pré-Oxidação, Tratamento convencional	Pré-Oxidação, Tratamento convencional, Adsorção CAG
Clorpirifós+Clorpirifós-oxon [(3)] (mg.L^{-1})	[(1)]0,220	0,048	0,031	< LQ

[(1)] Para a contaminação da água de estudo foi utilizada solução comercial de Clorpirifós. O seu principal produto de degradação, (Clorpirifós-oxon) não foi adicionado, sendo que a sua ocorrência foi pesquisada nos processos de tratamento.

[(2)] [(3)] LQ: Limite de Quantificação – 0,1 µg.L^{-1}.

Tabela 32. Clorpirifós + Clorpirifós-oxon, distribuição dos resultados, Pré-oxidação com Cloro tratamento convencional e adsorção CAG na IP

	Água Bruta[(1)]	PO Cl_2	TCV
Mediana	0,229	0,054	0,046
quartil 1	0,222	0,052	0,044
Mínimo	0,200	0,048	0,041
Máximo	0,250	0,198	0,131
quartil 3	0,241	0,058	0,049

Nota: Das 6 amostras analisadas na saída da coluna de carvão ativado granular (CAG), apenas uma apresentou resultado acima do limite de quantificação: 0,0011 mg.L^{-1}.

Os valores mínimos e máximos de cor aparente e turbidez da água bruta durante as carreiras foram 51,0 - 70,6 uH e 13,9 - 20,30 uT respectivamente, os parâmetros de controle operacional da IP traduzidos em resultados de alumínio, pH, cor aparente, turbidez e residual do oxidante aplicado, apresentaram-se de acordo com os padrões estabelecidos na portaria MS 2.914 (2011).

De acordo com os resultados, as etapas de pré-oxidação e tratamento convencional apresentaram cerca de 80% de eficiência na remoção de Clorpirifós+Clorpirifós-oxon da água contaminada.

Duirk S. et al. (2006) estudaram a oxidação de Clorpirifós com cloro sob condições de tratamento de água de abastecimento, concluindo que existe forte dependência do pH no tipo de produto de degradação formado durante o processo de oxidação do Clorpirifós com cloro. Na presença de cloro livre e pH menor que 7,5 Clorpirifós oxida rapidamente para

Clorpirifós-oxon. Em pH elevado, tanto o Clorpirifós como Clorpirifós-oxon são suscetíveis à hidrólise alcalina e podem degradar a 3,5,6-tricloro-2-piridinol, um produto final estável.

Estas observações quanto à oxidação e hidrólise são relevantes para o processo de desinfecção da água, porque a maioria das estações de tratamento de água opera com tratamento convencional, o que não proporcionaria uma barreira segura para a remoção de clorpirifós, podendo gerar Clorpirifós-oxon no processo de desinfecção com cloro, o que acarretaria riscos à saúde da população abastecida.

Com relação ao processo de adsorção em CAG para remoção de Clorpirifós, a literatura aponta para a efetividade de sua utilização, com eficiência de até 99% na maioria dos casos (VAN LEEUWEN et al. 1999; EPA, 2010).

5.4.7 Remoção de Clorpirifós + Clorpirifós-oxon na IP - Rota 6

A Figura 42 e as Tabelas 33 e 34 apresentam os resultados da remoção de Clorpirifós + Clorpirifós-oxon na IP-Rota 6, etapas de pré-oxidação com 1,2 mg.L^{-1} de ClO_2, tempo de contato 20 min tratamento convencional dosagem de 14-16 mg.L^{-1} de Sulfato de Alumínio seguido de adsorção em carvão ativado granular. Os valores mínimos e máximos de cor aparente e turbidez da água bruta durante as carreiras foram 51,0 – 70,6 uH e 13,9 – 20,30 uT respectivamente, os parâmetros de controle operacional da IP traduzidos em resultados de alumínio, pH, cor aparente, turbidez e residual do oxidante aplicado, apresentaram-se de acordo com os padrões estabelecidos na portaria MS 2.914 (2011).

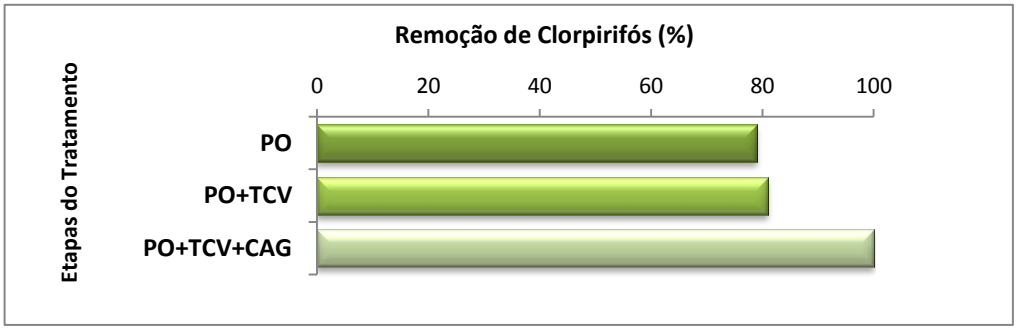


Figura 43. Remoção de Clorpirifós + Clorpirifós-oxon na IP-Rota 6; Etapas: pré- oxidação **(PO)** com 1,2 mg.L^{-1} de ClO_2 , tempo de contato de 20 min , tratamento convencional **(TCV**) (dosagem Sulfato de Alumínio = 16-20 mg.L^{-1}), adsorção em coluna de carvão ativado granular **(CAG)**.

Tabela 33. Clorpirifós + Clorpirifós-oxon, Valores médios na IP, Pré-oxidação com ClO2

Princípio Ativo	Contaminação da água bruta	Pré Oxidação ClO_2	Pré Oxidação Tratamento convencional	Pré Oxidação Tratamento convencional Filtração CAG
Clorpirifós + Clorpirifós-oxon ($mg.L^{-1}$)	(1) 0,200	0,074	0,057	<LQ (2)

(1) Para a contaminação da água de estudo foi utilizada solução comercial de Clorpirifós. O seu principal produto de degradação, (Clorpirifós-oxon) não foi adicionado, sendo que a sua ocorrência foi pesquisada nos processos de tratamento.

(2) LQ: Limite de Quantificação Clorpirifós e Clorpirifós-oxon = 0,1 $\mu g.L^{-1}$.

Tabela 34. Clorpirifós + Clorpirifós-oxon, distribuição dos resultados, Pré-oxidação com ClO2, tratamento convencional e adsorção CAG na IP(1)

	Água Bruta	PO ClO_2	TCV
Mediana	0,225	0,047	0,040
quartil 1	0,216	0,045	0,039
Mínimo	0,200	0,042	0,037
Máximo	0,250	0,185	0,130
quartil 3	0,241	0,051	0,043

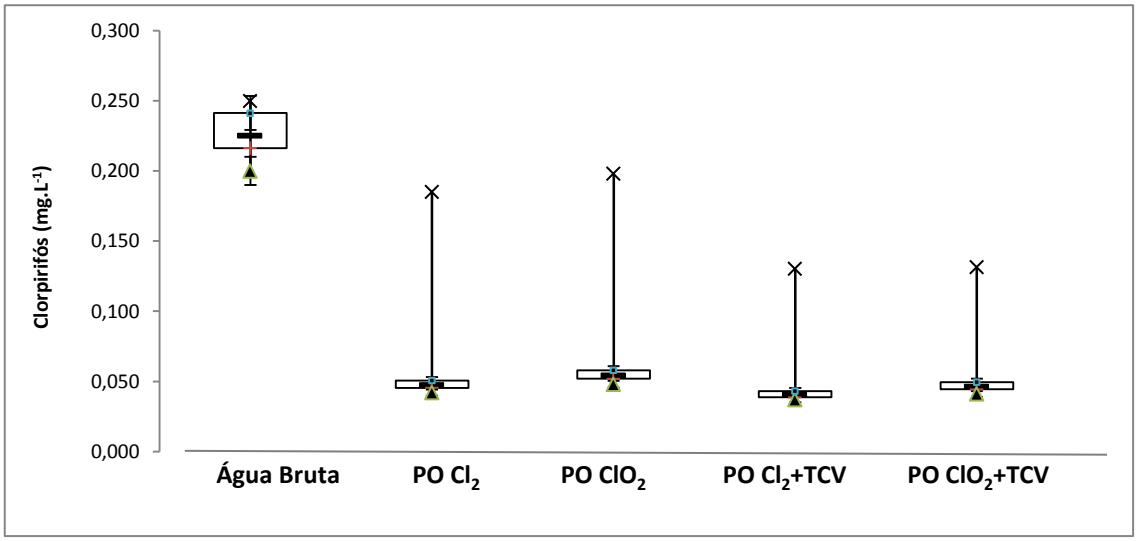


Figura 44.Boxplot Clorpirifós Rotas 5 e 6(1)

(1) Das 6 amostras analisadas na saída da coluna de carvão ativado granular (CAG), apenas uma apresentou resultado acima do limite de quantificação: 0,020 $mg.L^{-1}$.

Embora existam poucos relatos na literatura sobre oxidação do Clorpirifós com dióxido de cloro, os resultados do presente estudo indicam que o mecanismo de degradação pode ser muito similar à oxidação com cloro. O tratamento convencional apresentou baixa eficiência (23%), tornando evidente que dependendo da concentração de Clorpirifós presente e da qualidade da água bruta, o tratamento convencional não seria adequado para a remoção do agrotóxico, sendo necessário incluir outros processos de tratamento tais como adsorção em CAG e ou separação em membranas, para remoção próxima a 100%.

Compostos orgânicos hidrofóbicos, de baixo peso molecular com grupos funcionais ácidos (por exemplo, carbonila e grupos funcionais carboxilicos), ou compostos de alto peso molecular são potencialmente removidos pelo processo de coagulação / floculação (USEPA, 2011a).

A adsorção em carvão ativado granular (CAG) demonstrou ser eficaz na remoção de 2,4-D na dosagem aplicada (127 $\mu g.L^{-1}$), tanto para o processo de tratamento com a Rota 1 (pré-oxidação com cloro) como com a Rota 2 (pré-oxidação com dióxido de cloro), concluindo que a coluna de adsorção apresentou capacidade de sorção tanto para os princípios ativos quanto para os compostos gerados nas etapas de tratamento, clorito, clorato, TAM, HAA, COT e produtos da degradação do Glifosato, 2,4-D e Clorpirifós remanescentes na água afluente à coluna.

A eficiência da remoção de Glifosato+AMPA, (100%) enquanto que a remoção de 2,4D+2,4-DCP foi de 40% e de Clorpirifós+Clorpirifós-oxon de 81%, portanto A etapa de adsorção em CAG após o tratamento convencional associado à pré-oxidação apresentou eficiência na remoção das concentrações remanescentes de 2,4-D+2,4-DCP, e Clorpirifós + Clorpirifós-oxon.

5.5 Ensaios de mutagenicidade - teste de AMES

Foram coletadas quatro amostras com relação à mutagenicidade, Teste AMES. Conforme Quadro 4, para as amostras analisadas todos os resultados foram negativos para mutagenicidade.

Quadro 4. Resultados dos ensaios de mutagenicidade - teste AMES

	Amostras	Resultados Salmonela/Microssoma Mutagenicidade
ETA CARAPINA	Captação do rio Santa Maria da Vitória (sem adição de agrotóxico);	Negativo
	Saída da ETA de Carapina (sem adição de agrotóxico);	Negativo
INSTALAÇÃO PILOTO	Saída do tanque de contato da Instalação Piloto (desinfecção 2,7 $mg.L^{-1}$cloro), tratamento convencional associado à pré-oxidação com dióxido de cloro (1,2 $mg.L^{-1}$, tempo contato 20 min.) e adsorção em CAG (água bruta fortificada com 1,0 mgL^{-1} de agrotóxicos (Glifosato, 2,4-D e Clorpirifós)	Negativo
	Saída do tanque de contato da Instalação Piloto (desinfecção 2,7 $mg.L^{-1}$cloro), tratamento convencional associado à pré-oxidação com cloro, (3,0 mg. L^{-1}, tempo contato = 20 min.) e adsorção em CAG (água bruta fortificada com 1,0 mgL^{-1} de agrotóxicos	Negativo

Os resultados do Teste Ames para as quatro amostras testadas para mutagenicidade demonstram que o número médio de colônias revertentes nas placas de controle negativo esteve dentro da faixa de frequência de mutação espontânea citada na literatura e confirma a sensibilidade e especificidade das linhagens nas placas de controle positivo. Para ilustrar a forma como estes resultados são expressos, foram incluídos os quadros 5 e 6 e as Tabelas 35 e 36 no corpo da dissertação, referentes à amostra 03 com os resultados do teste com Salmonela/Microssoma pelo método Direto para a linhagem TA98 sem e com metabolização e para a linhagem TA100 sem e com metabolização.

Quadro 5. Resultados do teste Salmonela/Microssoma pelo método Direto para a linhagem TA98 sem e com metabolização (S9). Dose de 0,1 a 2 mL da amostra 3 (Saída do tanque de contato (desinfecção) da Instalação Piloto – tratamento convencional, associado à pré-oxidação com dióxido de cloro e CAG, de água bruta fortificada com 2,4 mgL^{-1} dos agrotóxicos (2,4-D, Glifosato e Clorpirifós);

Dose	Revertentes *His*$^+$/plate TA98–S9				IM	Dose	Revertentes *His*$^+$/plate TA98+S9				IM
µL	R1	R2	R3	Média ± DP		µL	R1	R2	R3	Média ± DP	
CN	17	22	23	20,67 ± 3,21	-	CN	34	28	26	29,33 ± 4,16	-
100	17	19	21	19,00 ± 2,00	0,92	100	31	26	28	28,33 ± 2,52	0,97
200	17	27	21	21,67 ± 5,03	1,05	200	25	39	35	33,00 ± 7,21	1,13
500	19	16	22	19,00 ± 3,00	0,92	500	27	37	38	34,00 ± 6,08	1,16
1000	15	16	17	16,00 ± 1,00	0,77	1000	33	34	28	31,67 ± 3,21	1,08
2000	20	15	14	16,33 ± 3,21	0,79	2000	37	30	28	31,67 ± 4,73	1,08
CP	247	354	-	300,50 ± 75,66	14,54	CP	784	560	-	672,00 ± 158,39	22,91

Dose em µL corresponde ao volume de amostra de água.
CN: controle negativo (100 µL de H_2O/placa); IM: índice de mutagenicidade; R: réplica; DP: Desvio Padrão; CP: controle positivo (S/S90,5 µg 4-NQO/placa; C/S910 µg 2-AF/placa).

Tabela 35. Avaliação Estatística do Efeito Dose Resposta do teste Salmonela/Microssoma pelo método Direto para a linhagem TA98 sem e com metabolização (S9)

P ANOVA: 21,2%	P ANOVA: 69,2%
Modelo aceitável (P): Linear 57,9%	Modelo aceitável(P): Linear 62%
P da dose resposta: 98,1%	P da dose resposta: 28,3%
Resultado de mutagenicidade: Negativo	Resultado de mutagenicidade: Negativo

Quadro 6. Resultados do teste Salmonela/Microssoma pelo método Direto para a linhagem TA100 sem e com metabolização (S9). Dose de 0,1 a 2 mL da amostra 3 (Saída do tanque de contato (desinfecção) da Instalação Piloto – tratamento convencional, associado à pré-oxidação com dióxido de cloro e CAG, de água bruta fortificada com 2,4 mgL^{-1} dos agrotóxicos Glifosato, 2,4-D e Clorpirifós);

Dose	Revertentes *His*$^+$/plate TA100–S9				IM	Dose	Revertentes *His*$^+$/plate TA100+S9				IM
µL	R1	R2	R3	Média ± DP		µL	R1	R2	R3	Média ± DP	
CN	141	169	134	148,00 ± 18,52	-	CN	148	153	163	154,67 ± 7,64	-
100	179	114	131	141,33 ± 33,71	0,95	100	150	142	123	138,33 ± 13,87	0,89
200	118	128	153	133,00 ± 18,03	0,90	200	94	144	129	122,33 ± 25,66	0,79
500	111	116	151	126,00 ± 21,79	0,85	500	123	114	148	128,33 ± 17,62	0,83
1000	133	127	126	128,67 ± 3,79	0,87	1000	132	101	126	119,67 ± 16,44	0,77
2000	148	99	130	125,67 ± 24,79	0,85	2000	170	144	101	138,33 ± 34,85	0,89
CP	1247	1302	-	1274,50 ± 38,89	8,61	CP	448	504	-	476,00 ± 39,60	3,08

CN: controle negativo (100 µL de H_2O/placa); IM: índice de mutagenicidade; R: réplica; DP: desvio padrão; CP: controle positivo (s/S91 µg AZS/placa; c/S910 µg 2-AF/placa).

Tabela 36. Avaliação Estatística do Efeito Dose Resposta do teste Salmonela/Microssoma pelo método Direto para a linhagem TA100 sem e com metabolização (S9)

P ANOVA: 77,9%	P ANOVA: 54,5%
Modelo aceitável (P): Linear 86,5%	Modelo aceitável(P): Linear 56,5%
P da dose resposta: 85,2%	P da dose resposta: 84,6%
Resultado de mutagenicidade:	Resultado de mutagenicidade:
Negativo	Negativo

As quatro amostras, sob as condições de teste, não apresentaram atividade mutagênica para as duas linhagens testadas até a concentração de 2 mL/placa pelo método de pré-incubação em presença e ausência de ativação metabólica de fígados de ratos. Onde se conclui que os agrotóxicos e seus produtos de transformação presentes na água bruta foram removidos adequadamente nas etapas de tratamento da IP.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Dos resultados obtidos sob as condições de teste concluímos que:

- Os valores encontrados na água tratada para TAM e HAA com as duas rotas (Cl_2 e ClO_2) apresentaram-se abaixo do VMP na Portaria 2914/2011

- A formação de Trialometanos totais foi menor para pré-oxidação com ClO_2 (redução de 63% TAM) do que para pré-oxidação com Cl_2 (20%), com predominância na formação de clorofórmio (91%) e bromodicloroetano nas duas rotas

- A formação de Ácidos Haloacéticos Totais (HAA) presentou pequena diferença entre os oxidantes estudados, para ClO_2 (26%) e para Cloro (35%), embora tenham diferido nas formas predominantes de HAA: na pré-oxidação com Cloro predominaram os ácidos dicloroacético (34%), tricloroacético (28%) e dibromoacético;

  Na pré-oxidação com ClO2, a forma predominante foi o ácido tricloroacético (47%).

  Portanto:

  Quando se pretende reduzir o nível de subprodutos halogenados gerados nos processos de oxidação com Cloro, o Dióxido de Cloro poderá ser uma boa alternativa ao Cloro.

- Os melhores resultados sob as condições de teste, para a remoção dos agrotóxicos estudados foram:

  Glifosato + AMPA: pré-oxidação com cloro e tratamento convencional;

  2,4-D + 2,4-DCP: adsorção em carvão ativado granular;

  Clorpirifós + Clorpirifós-oxon: pré-oxidação com dióxido de cloro, tratamento convencional e adsorção em carvão ativado granular.

- As amostras coletadas durante a pesquisa, não apresentaram atividade mutagênica de acordo com o **Teste AMES.**

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, recomenda-se:

- Adotar abordagem sistemática para considerar os efeitos do tratamento de água de abastecimento público na remoção e transformação de agrotóxicos em avaliações de risco, considerando as práticas agrícolas adotadas na bacia contribuinte ao manancial;

- O monitoramento para verificação da ocorrência de agrotóxicos em águas de abastecimento deve observar a sazonalidade, locais de aplicação e o potencial de risco de contaminação ambiental;

- Incluir a pesquisa dos ingredientes inertes presentes nas formulações comerciais de agrotóxicos nos programas de monitoramento;

- Avaliar outros métodos de oxidação, tais como processos oxidativos avançados, na remoção do herbicida 2,4-D do inseticida Clorpirifós e de seus principais produtos de transformação. De acordo com estudos encontrados na literatura, a aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de águas contaminadas por agrotóxicos promoveram a remoção de herbicidas e inseticidas, (Wu e Linden, 2008; Gao et al., 2009).

- Avaliar a aplicação de carvão ativado granular com biofilme na remoção de 2,4-D e Clorpirifós, o carvão ativado granular, neste caso, poderia atuar como adsorvente e também como suporte para o desenvolvimento de um biofilme na sua superfície. Este biofilme naturalmente ativo poderia ser capaz de processar e eliminar uma fração significativa de nutrientes aprisionados nos poros do CAG, matéria orgânica adsorvida na superfície e outros contaminantes, visto que estes podem ser degradados através de vias microbiológicas.

- Ao projetar sistemas de tratamento de águas de abastecimento para remoção de agrotóxicos devem ser consideradas as limitações dos testes de laboratório para prever os impactos na planta de tratamento, o impacto da qualidade da água bruta, o nível de contaminação da água por agrotóxicos e as especificidades do método de tratamento sobre a eficiência de remoção de agrotóxicos, variações na eficiência de remoção entre diferentes métodos de tratamento e dentro do mesmo método de tratamento.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AATSE. Australian Academy of. Technological Sciences and. Engineering. Pesticide use in Australia. A review undertaken by the Australian Academy of Technological Sciences and Engineering. J.C. Radcliff (study director). Anl Publishing. www.atse.org.au, 2002.

ABDEL-RAHMAN, M.S.; COURI, D.; BULL, R.J.,Toxicity of chlorine dioxide in drinking water. Journal of Environmental Pathology & Toxicology, v.6: p.105-113, 1985.

ACERO, J.L.; BENÍTEZ, F.J.; REAL, F.J.; GONZÁLEZ, M. Chlorination of organophosphorus pesticides in natural waters. J Hazard Mater. V 1;153(n:1-2): p 320-8, 2007.

ALMEIDA AZEVEDO D, LACORTE S, VINHAS T, et al., Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, 2005.

ALY, O.M.; FAUST, S. Studies on the fate of 2,4-D and ester derivatives in natural surface waters. J. of Agricultural and Food Chemistry, n. 12, 1964.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Relatório de Atividades 2010/ Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: Anvisa, 2010.

APHA, AWWA, WEF, Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA, 2005.

AWWA. Water Quality and Treatment, fourth edition. McGraw-Hill, Inc., New York, NY, 1990.

BENACHOUR, N.; GILLES-ERIC, S. Glyphosate Formulations Induce Apoptosis and Necrosis in Human Umbilical, Embryonic, and Placental Cells, Chemical Research in Toxicology, v. 22, n:1, p. 97–105, 2009.

BENOTTI, M. J.; TRENHOLM, R. A.; VANDERFORD, B. J.; HOLADY, J. C.; STANFORD, B. D.; SNYDER, S. A. Environmental Science and Technology, v. 43, p. 597-603, 2009.

BENTAMA, J. et al. Technological innovation for the production of drinking water by membrane processes. Desalination 168, p. 283-286. 2004.

BOLTO B., ABBT-BRAUN G., DIXON D., ELDRIDGE R., FRIMMELF., HESSE S., KING S. AND TOIFL M. Experimental evaluation of cationic polyelectrolytes for removing natural organic matter from water. Wat. Sci. Technol. vol. 40, p.71–79, 1999.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo, Dissertação de M.Sc.,Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil. 2006.

BOTERO, W. G. Caracterização de Lodo Gerado em Estações de Tratamento de Água: Perspectivas de Aplicação Agrícola. Quim. Nova, v. 32, No. 8, p. 2018-2022, 2009.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, J. BET - Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal American Chemical Society. v. 60, p. 309-319, 1938.

CALGON Carbon Corporation. Laboratory Evaluation of Granular Activated Carbon for Liquid Phase Applications, 2007. Disponível em http://www.calgoncarbon.com/solutions/literature.html. Acesso em: fevereiro, 2012.

CANADA, C. Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water of. 2-Methyl-4-chloro-phenoxiacetic Acid (MCPA) in drinking water (MCPA). 2007.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Mutação Gênica Reversa em SALMONELLA TYPHIMURYUM, TESTE DE AMES - Método de Ensaio. CETESB, 1993.

CHEREMISINOFF; ELLERBURSCH F., Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science, New York p. 241–280, 1978.

CLARK, R.R.; JOHNSTON, J.B. Influence of chlorination and the distribution system on mutagens in a potable water supply. Research Report n. 168, 1982.

CLAUDINO A. Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2003.

COELHO, E.R.C.; Di BERNARDO, L. Avaliação da filtração lenta em leito de areia e carvão ativado granular e da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio na remoção de matéria orgânica, microrganismos e Atrazina. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2003, Joinville. Anais... Joinville, 2003, CD-ROM.

COELHO, E.R.C. Influência da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio na remoção de Atrazina em filtros lentos de areia e carvão ativado granular. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

CONAMA Resolução nº 357, de 17 de março de2005. Disponível em www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf. Acessado em: Dezembro, 2011.

COLLIVIGNARELLI, C.; SORLINI, S.; BELLUATI, M. Chlorite Removal with GAC. Journal AWWA. v. 98 n.12, p. 74-81, 2006.

DE ANGELIS S, TASSINARI R, MARANGHI F, EUSEPI A, DI VIRGILIO A, CHIAROTTI F, RICCERI L, VENEROSI PESCIOLINI A, GILARDI E, MORACCI G, CALAMANDREI G, OLIVIERI A, MANTOVANI A. Developmental exposure to chlorpyrifos induces alterations in thyroid and thyroid hormone levels without other toxicity signs in CD-1 mice. Toxicol Sci. vol. 108 nº2, p: 311-9, 2009.

DEARFIELD, K.; THYBAUD, V.; CIMINO, M.; CUSTER, L.L.; CZICH, A.; HARVEY, J.; HESTER, S.; KIM, J.H.; KIRKLAND, D.; LEVY, D.D.; et al. Follow-up actions from

positive results of In Vitro genetic toxicology testing. Environmental and Molecular Mutagenesis v. 52, p. 177-204, 2011.

DICK, R.E.; QUINN, J.P. Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation. Applied Microbiology Biotechnology, v.43, n.3 p. 545-550, 1995.

DIXON, K.L.; R.G. LEE. “Disinfection By-Products Control: A Survey of American System Treatment Plants.” Presented at AWWA Conference, Philadelphia, PA, 1991.

DUIRK, S. E.; COLLETTE, T. W. Degradation of chlorpyrifos in aqueous chlorine solutions: pathways, kinetics, and modeling. EnViron. Sci. Technol., vol. 40, p. 546–551, 2006.

DUIRK, S. J. ; TARR,C.; COLLETTE, T.W. Clorpirifos Transformação por cloro aquoso na presença de brometo e Matéria orgânica Natural - *J.Agric. Food Chem.* , vol.56, nº4, p. 1328-1335, 2008.

EATON, D.L.; DAROFF, R.B.; AUTRUP, H.; BRIDGES, J; BUFFLER, P.; COSTA, L.G.; COYLE, J.; MCKHANN, G.; MOBLEY, W.C.; NADEL, L.; NEUBERT, D.; SCHULTE-HERMANN, R.; SPENCER, P.S. Review of the toxicology of chlorpyrifos with an emphasis on human exposure and neurodevelopment. Crit Rev Toxicol.; vol.38 Suppl 2: p.1-125. Review, 2008.

EHC 216. Environmental Health Criteria 216. Disinfectants and Disinfectant By-Products http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_216/en/WHO, 2000. Acessado em janeiro de 2012.

FAO/WHO. Pesticide residues in food. Evaluations. Part II – Toxicological.Geneva, World Health Organization, Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues, 1997.

FAO/WHO. Chlorpyrifos in Drinking-water Background WHO Guidelines for Drinking-water QualityWorld Health Organization, Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues, 2004.

FAUST, S.D.; ALY, O.M. Some effects of 2,4-D and 2,4-DCP on drinking water quality. Proc. Northeast. Weed Contr. Conf. n 17:p. 460-470, 1963.

FIFRA (Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act). 2011. Available: http://www.access.gpo.gov/uscode/title7/chapter6-subchapterii.html Acessado em janeiro de 2012.

JARDIM, W.F.; CANELA, M.C. Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de Efluentes e Remediação de Solos, v:1, 2004.

KISO, Y.; NISHIMURA, Y.; KITAO, T.; NISHIMURA, K.. Rejection properties of nonphenylic pesticides with nanofiltration membranes. Journal of Membrane Science,v. 171, p. 229-237, 2000.

KOUSBA, A.A.; SULTATOS, L.G.; POET, T.S.; TIMCHALK, C., Comparison of Chlorpyrifos-Oxon and Paraoxon Acetylcholinesterase Inhibition Dynamics: Potential role of a peripheral binding site . Toxicological Sciences v. 80, n.2: p. 239-248, 2004.

LANGE, F.T.; POST, B. Occurence of Glyphosate and AMPA in German Riversand their behaviour in drinking water treatment. Seminar on Glyphosate and water. Brüssel, 2000.

LONDRES. F., Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida. – Rio de Janeiro:AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, p.99, 2011.

LOPEZ, A.; MASCOLO, G.; TIRAVANTI, G.; PASSINO, R. Degradation of herbicides (ametryn and isoproturon) during water disinfection by means of two oxidants (hypochlorite and chlorine dioxide). Water Sci. Technol., v.35 n.4: p.129–136, 1997.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento-MAPA, 2010.

MORENO – CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon. Elmsford, v.42, n.1, p. 83 – 94, 2004.

FRICK, B; BARTZ, R; SONTHEIMER, HEINRICH; DIGIANO, FRANCIS A. Predicting competitive adsorption effects in granular activated carbon filters.In: McGuire, Michael J;

Suffet, Irwin H. Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase. Ann Arbor Science, p.229-42, 1980.

GALLAGHER, D.L.; HOEHN, R.C.; DIETRICH, A.M.; SOURCES. Occurrence and Control of Chlorine Dioxide By-Product Residuals in Drinking Water. AWWARF, Denver, CO, 1994.

GAO, N.Y.; DENG, Y. Ametryn degradation in the ultraviolet (UV) irradiation/hydrogen peroxide (H_2O_2) treatment. Journal of hazardous materials. v. 164, p. 140-145, 2009.

GORDON, G. et al. “Minimizing Chlorite Ion and Chlorate Ion in Water Treated with Chlorine Dioxide.” J. AWWA. 82(4): 160-165, 1990.

GUILHERME, L. R. G. et. al., Contaminação de microbacia hidrográfica pelo uso de pesticidas. Informe Agropecuário.Belo Horizonte, n.207, p. 40-50, 2000.

HEALTH CANADA. Water Quality: reports and publications. Guidelines for Canadian drinking water quality. Chemical/Physical Parameters. Disponível em: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/index-eng.php#tech_doc. Acesso em: Jan. 2012.

HEALTH CANADA. Guidelines for Canadian drinking water quality. Summary Table. Disponível em: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/summary-sommaire-eng.pdf. 2008. Acesso em: Jan. 2012.

HOIGNE, J.; BADER, H. Kinetics of reactions of chlorine dioxide in water e 1. Rate constants for inorganic and organic compounds. Water Research, v.28, n.1: p. 45-55, 1994.

HSDB. Hazardous Substances Data Bank. Bethesda, MD, US National Library of Medicine, Toxicology Data Network, 1988.

HWANG, E.S.; CASH, J.N.; ZABIK, M.J. Postharvest treatments for the reduction of mancozeb in fresh apples. J. Agr. Food Chem. V.49: p.3127–3132, 2001.

HWANG, E.; CASH, J.N.; ZABIK, M.J. Chlorine and chlorine dioxide treatment to reduce or remove EBDCs and ETU residues in a solution. J. Agr. Food Chem., v.50: p.4734–4742, 2002.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, Produtos Agrotóxicos e Afins Comercializados em 2009 no Brasil, http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/produtos_agrotoxicos_comercializados_brasil_2009.pdf. Acessado em outubro de 2012.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Série histórica de área plantada e produção agrícola; safras 1998 a 2010. Disponível em <http://www.sidra.ibge.gov.br>. Acessado em set. 2011.

IKEHATA, K.; GAMAL EL-DIN, M.; SNYDER, S.A. Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater. Ozone: Science and Engineering v. 30 (1), p. 21–26, 2008.

JOSHI, S.C.; MATHUR, R.; GULATI, N.; Testicular toxicity of chlorpyrifos (an organophosphate pesticide) in albino rat. Toxicol Ind Health.vol. 23 nº7 p. 439-44, 2007.

KAMRIN, M. A. Pesticide profiles: toxicity, environmental impact, and fate. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA, 1997.

KEMPENEERS, S. Removal of Glyphosate and AMPA during drinking water production: a case study, Seminar on Glyphosate and Water, ME., Brussels, 2000.

KOOKANA, R. S., CORRELL, R. AND MILLER, R., ‘Assessing risk at catchment or regional level through a Pesticide Impact Ranking Index (PIRI)’, LWRRDC Occasional Paper Nº. 23/98, Canberra, Australia, p.81–88, 1998.

LAMBERT, S. D; GRAHAM, N. J. D. A comparative evaluation of the effectiveness of potable water filtration processes. Water SRT-Aqua, vol. 44, n.1, p.38-51, 1995.

LAPLANCHE, A.; MARTIN, G.; TONNARD, F. Ozonation schemes of organics phosphorus pesticides. Application in drinking water treatment. Ozone Sci. Eng.v. 6, p. 207, 1984.

LETTERMAN, R.D.; AMIRTHARAJAH, A.; O’MELIA, C.R. Coagulation and flocculation. In: Letterman RD, ed. Water Quality and Treatment. New York, McGraw Hill, Inc., vol. 6.1, p. 6.66, 1999.

LIU, C.M.; MCLEAN, P.A.; SOOKDEO, C.C. Degradation of the herbicide glyphosate by members of the family Rhizobiaceae. Applied Environmental Microbiology, v.57, p.1799-1804, 1991.

LOOS, M. Phenoxyalkanoic acids. Herbicides chemistry, degradation, and mode of action, 1975.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. Química Nova, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MAUGH II, THOMAS H. Study links pesticide to ADHD in children. Los Angeles Times. http://articles.latimes.com/2010/may/16/science/la-sci-pesticides-(May/2010). Acessado em Jan 2012.

MILTNER, R.J. et al. Treatment of seasonal pesticides in surface water, Journal American Water Works Association. V. 81, p.43-52, 1989.

MONARCA, S.;RICHARDSON, S.D.; FERETTI, D.; GROTTOLO, M.; THRUSTON, A.D.; ZANI, C.; NAVAZIO, G.; RAGAZZO, P.; ZERBINI, I.; AL-BERTI, A. Mutagenicity and disinfection by-products in surface drinking water disinfected with peracetic acid, Environ. Toxicol. Chem., v. 21: p. 309–318, 2002.

NISHIJIMA, W., AKAMA, T., SHOTO, E., et al. Effects of adsorbed substances on bioactivity of attached bacteria on granular activated carbon, Water Science & Technology, v. 35, n. 8, p. 203-208, 1997.

NOACK, M.G.; DOERR, R.L. Reactions of Chlorine, Chlorine Dioxide and Mixtures of Humic Acid: An Interim Report Conference on the Environmental Impact of Water Chlorination. R.L. Jolley, H. Gorchev, and D. Heyward (editors), Gatlinburg, TN, 1977.

NOMURA, H. S.; HILTON, H. W. The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaii sugarcane soils.Weed Res. V. 17, p.113, 1977.

OAKES, D.J.; POLLAK, .JK. Effects of a herbicide formulation, Tordon 75D, and its individual components on the oxidative functions of mitochondria. Toxicology, v.136: p.41–52, 1999.

OAKES DJ, POLLAK JK. The in vitro evaluation of the toxicities of three related herbicide formulations containing ester derivatives of 2,4,5-T and 2,4-D using sub-mitochondrial particles. Toxicology, v. 151:p. 1–9, 2000.

OGRAM, A.V.; JESSUP, R.E.; OU, L.T.; RAO, P.S.C. Effects of sorption on biological degradation rates of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid in soils. Applied Environmental Microbiology, v.49, p.582-587, 1985.

PASCHOALATO, C.F.P.R. Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas. Tese de doutorado, 154p. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2005.

PAULL, B.; BARRON, L. Using ion chromatography to monitor haloacetic acids in drinking water: a review of current technologies. Journal of Chromatography A, v.1046, p.1– 9, 2004.

PEIXOTO, F. Comparative effects of the Roundup and glyphosate on mitochondrial oxidative phosphorylation. Chemosphere, v. 61: p.1115–1122, 2005.

PERUZZO, L. C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. Florianópolis: UFSC, (Tese de Doutorado), 2003.

PHILIP, H.H.; E.M.MICHALENKO, I.N.; JARVIS, W.F.; BASU, D.K.; SAGE, G.W.; MEYLAND, W.M.; BEAUMAN, J.A.; GRAY, D.A., Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, vol. III, Lewis, Chelsea, MI, 1993.

PORTARIA DO MINISTÉRIO DA SAÚDE Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011

RACKE, K.D. Environmental fate of chlorpyrifos. Rev. Environ. Contam. Toxicol. v.131: p. 1-150, 1993.

RAV-ACHA, C.; SERRI, A.; CHOSHEN, E.; LIMONI, B. Disinfection of drinking water rich in bromide with chlorine and chlorine dioxide, while minimizing the formation of undesirable by-products. Water Science and Technology, v.17, p. 611-621, 1985.

RICHTER, Carlos A.; AZEVEDO NETTO, José M. de. Tratamento de água. 1.reimpressão. São Paulo: Edgard Blücher, 332 p, 1995.

RICHARDSON, S.D.; THRUSTON, A.D.; COLLETTE, T.W.; PATTERSON, K. S.; LYKINS, B. W.; MAJETICH, G.; ZHANG, Y. Multispectral Identification of Chlorine Dioxide Disinfection Byproducts in Drinking Water, Environ. Sci. Technol., v. 28, n.4: p. 592-599, 1994.

RODRÍGUEZ, V.; Moura, S.; Pinto, E. Aspectos toxicológicos e químicos da Anatoxina-a e seus análogos. Química Nova, São Paulo v. 29, p. 1365-1371, 2006.

RUTHVEN, D. M, Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley: Sons, New York. 1984.

SAMADI, M.T.; KHODADAI, M.: RAHMANI, A.R. The Comparison of Advanced Oxidation Process and Chemical Coagulation for the Removal of Residual Pesticides from Water. Research Journal of Environmental Sciences, v.5: p. 817-826, 2011.

SCHWARZENBACH, R.; ESCHER, B.; FENNER, K.; HOFSTETTER, T.; JOHNSON, C.; GUNTEN, U.V.; WEHRLI, B., The challenge of micropollutants in aquatic systems. Science v. 313, p. 1072, 2006.

SEGURA, P. A.; GAGNON, C.; SAUVE, S. A fully automated on-line preconcentration and liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the analysis of anti-infectives in wastewaters." Analytica Chimica Acta, v.604, n.2: p.147-157, 2007.

SILVA, J. F. et al. Herbicidas: Absorção, translocação, metabolismo, formulação e misturas. In: Silva, A. A.; Silva, J.F. Tópicos em manejo integrado de plantas daninhas. Viçosa-MG: UFV, p. 118-154, 2007.

SILVA, M. A. C. Avaliação experimental e modelagem do processo contínuo de adsorção do preto remazol B em coluna de leito fixo de carvão ativado; Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Pernambuco, Brasil. 2006.

SIMPSON, BW, FRASER, G, ARMOUR, J, HARGREAVES, P AND RUDDLE, L Pesticide studies Australia. In, Offsite movement of agrochemicals in tropical sugar production, Proc. Workshop, Bundaberg, Queensland. (Department of Natural Resources and Mines, Brisbane), p. 68–76, 2001.

SIMPSON, D.R., Biofilm processes in biological active carbon water purification. Water. Res. V.42 n.12, p. 2839-2848, 2008.

SINDAG, Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Câmara Temática de Insumos Agropecuários. Mercado de Defensivos, Janeiro a Outubro de 2011. http://www.sindag.com.br/dados_mercado.php. Acessado em outubro de 2012

SNYDER, S. A.; WERT, E.; LEI, H. D.; WESTERHOFF, P.; YOON, Y. Removal of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking and Reuse Treatment Processes. In American Water Works Association Research Foundation (AWWARFs), Desalination v.202, 2007.

SINGER, P.C. “Formation and Characterization of Disinfection Byproducts.” Presented at the First International Conference on the Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical and Microbial Risks, 1992.

SINGER, P.C.; O’NEIL, W.K. Technical Note: The Formation of Chlorate from the Reaction of Chlorine and Chlorite in Dilute Aqueous Solution. Journal of the AWWA, v.79, n.11: p.75, 1987.

SPETH, T.F. AND J.Q. ADAMS. “GAC and Air Stripping Design Support for the Safe Drinking Water Act”, Strategies and Technologies for Meeting SDWA Requirements, Lewis Publishers, Ann Arbor, MI, pp. 47-89, 1993.

SPRANKLE, P.; MEGGITT, W.F.; PENNER, D. Absorption, action, and translocation of glyphosate. Weed Sci., v.23, p. 235-240, 1975.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 20th ed.; APHA, AWWA, and WEF: Washington, DC, 1998.

TOMITA, R. Y.; BEYRUTH, Z. Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático. O biol., v.64, n.2, 2002.

USEPA. Unites States Environment Protection Agency; The Incorporation of Water Treatment Effects on Pesticide Removal and Transformations in Food Quality Protection Act (FQPA). Drinking Water Assessments - Office of Pesticide Programs, Washington, 2011a.

USEPA. Unites States Environment Protection Agency; Evaluation Report EPA's Endocrine Disruptor Screening Program Should Establish Management Controls to Ensure More Timely Results, 2011b.

USEPA. Unites States Environment Protection Agency; National primary drinking water regulations. Maximum contaminant level goals for organic contaminants, http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm. 2011c.

USEPA Unites States Environment Protection Agency; National pesticide survey: Summary results of EPA pesticides national survey of pesticides in drinking water wells. Office of Water/Office of Pesticides and Toxic Substances, U.S. Environmental Protection Agency. http://www.epa.gov/cgi-bin/climage.html. Acessado em janeiro 2012.

USEPA. Unites States Environment Protection Agency; Surface Water Treatment Rule, 2011.http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/swtr/upload/SWTRPlainEnglishGuideFinal.pdf. Acessado em agosto de 2012.

VAN LEEUWEN, J.A; WALTNER–TOEWS, D.; ABERNATHY, T. SMIT, B.; SHOUKRI, M. Associations between stomach cancer incidence and drinking water contamination with atrazine and nitrate in Ontario (Canada) agroecosystems Int J Epidemiol v.28 n.8: p.836-840, 1999.

VIORICA, L. A.; GOOR, T.; GAS, B.; COUFAL, P. Separation of haloacetic acids in water by capillary zone electrophoresis with direct UV detection and contactless conductivity detection, Journal of Chromatography A, v. 993, p.143, 2003.

YING, C.; AROUA, M.K., DAUD, W.M.A.W. Review of modification on activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. Separation and Purification Technology, 52, 403-415, 2007.

WERDEHOFF, K.S.; SINGER, P. C. Chlorine dioxide effects on THMFP, TOXFP and the formation of inorganic by-products. Journal American Water Works Association. v.79, n.9, p.107, 1987.

WHITE P. A.; RASMUSSEN. The genotoxic hazards of domestic wastes in surface waters. Mutat. Res., v. 410, p. 223-226, 1998.

WHO. Chlorpyrifos in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization, 2003.

WHO. World Health Organization. Guidelines for drinking - water quality. Fourth edition. 1st Addendum to vol. 1. Geneva: WHO, 2011, Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf. Acesso em: Jan. 2012.

WU, C.; LINDEN, K.G. Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H_2O_2 treatment. v.42, n.19: p.4780-90, 2008.

WU, J. G.; LAIRD, D. A. Abiotic transformation of chlorpyrifos to chlorpyrifos oxon in chlorinated water. EnViron. Toxicol. Chem., v. 22 n.2: p. 261–264, 2003.

ZAVALETTA, O. (US EPA). Chlorine Dioxide Risk Assessment for Drinking Water. In: Second Int. Symposium - Chlorine Dioxide: Drinking Water Issues. Houston (USA), 1992.

ZHOU, S.W.; XU, F.D.; LI, S.M.; OI, S.; ZHANG, Y.; BAO, Y.P. Major origin of mutagenicity of chlorinated drinking water in China: humic acid or pollutants, Sci. Total Environ. V.96: p.191–196, 1997.