



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

**RENATA SANTOS BREGA**

REMOÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D POR MEIO DO TRATAMENTO  
CONVENCIONAL DA ÁGUA E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR  
EM INSTALAÇÃO PILOTO

Vitória, ES  
2014

**RENATA SANTOS BREGA**

REMOÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D POR MEIO DO TRATAMENTO  
CONVENCIONAL DA ÁGUA E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR  
EM INSTALAÇÃO PILOTO

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

Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Edumar Ramos Cabral  
Coelho

Vitória, ES

2014

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

---

B833r Brega, Renata Santos, 1975-  
Remoção do herbicida 2,4-D por meio do tratamento convencional da água e adsorção em carvão ativado granular em instalação piloto / Renata Santos Brega. – 2014.  
139 f. : il.

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

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

CDU: 628

---



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

## “Remoção do Herbicida 2,4-D por meio do Tratamento Convencional da Água e Adsorção em Carvão Ativado Granular em Escala Piloto”.

**RENATA SANTOS BREGA**

**Banca Examinadora:**

\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Edumar Ramos Cabral Coelho  
Orientadora – DEA/CT/UFES

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Antônio Tosta dos Reis  
Examinador Interno – DEA/CT/UFES

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcelo De Julio  
Examinador Externo – ITA

Coordenadora do PPGEA: Profa. Dra. Regina de Pinho Keller

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
Vitória, ES, 01 de julho de 2014.

*Ao Caminho, à Verdade e à Vida.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, a quem minha alma engrandece e no qual meu espírito se alegra, pois fez grandes coisas em meu favor;

Ao meu esposo, André, e filhos, Filipe e Caio, pelo amor incondicional e paciência neste período de ausência. A meus pais, Luis e Eloiza, e irmãos, Leonardo e Fernanda, por todo amor e por sempre acreditarem em mim. Aos meus sogros, Mauro e Yvone, por todo apoio;

À professora Dra. Edumar Ramos Cabral Coelho, pela oportunidade concedida, pela orientação e viabilização desse projeto;

À Jacqueline Guerra, pela amizade e parceria no desenvolvimento desse projeto;

A todos os amigos do LABSAN, em especial do Labágua, Andréia do Rozário, Dariene Reis, Karoline Souza, Lorena Marsolla, Waldiléia Leal, pela ajuda, convivência e momentos de descontração;

À equipe do Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) do Departamento de Física da UFES, professor Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, Ewerton Júnior e Gustavo Gonçalves pela ajuda na execução das análises de área superficial específica e distribuição de porosidade;

Ao professor Dr. Elói Alves da Silva Filho, do Departamento de Química da UFES, pela ajuda na realização das análises de espectroscopia de infravermelho;

À professora Dra. Cristina Paschoalato do Laboratório de Recursos Hídricos da Universidade de Ribeirão Preto pela ajuda na realização das análises de COT;

A empresa Bahiacarbon Agro Industrial Ltda., em especial Sr. Ubirajara, pela doação da amostra de carvão ativado;

À CESAN pelo apoio institucional ao projeto e aos colaboradores da CESAN, André, Fátima e Ana Paula, por sua atenção. Especialmente aqueles que acompanharam mais de perto o projeto, Adailson, Almir, Carlão, Laércio, Marco e Paulo. Ao amigo Aloísio Ceresino pelos ensinamentos técnico e humano;

À FINEP pelo financiamento da pesquisa;

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para esta pesquisa.

*“Conhecimento é o que você tem, sabedoria é quem você se torna com o que tem.”*

*Gilberto Antônio Silva*

## RESUMO

BREGA, R. S. **Remoção do herbicida 2,4-D por meio do tratamento convencional da água e adsorção em carvão ativado granular em instalação piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

O crescimento populacional empurra a produção agrícola em direção ao uso intensivo dos agrotóxicos que aumentam a produtividade. Porém, seu uso incorreto pode resultar em grave problema para as estações de tratamento da água e impactar negativamente na saúde pública. Segundo estudos em escala laboratorial, o tratamento convencional, um dos mais utilizados no Brasil, apresenta remoção insignificante do 2,4-D. A adsorção em carvão ativado tem se demonstrado como tecnologia eficiente na remoção de diversos contaminantes, dentre eles os agrotóxicos. Assim, foi avaliada a remoção dos herbicidas 2,4-D e 2,4,5-T e metabólito 2,4-DCP, utilizando o tratamento convencional e a adsorção em coluna de carvão ativado granular em instalação piloto. O carvão ativado granular empregado foi o derivado da casca de coco. A concentração dos herbicidas foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência com detector por arranjo de diodos e extração em fase sólida. A associação do tratamento convencional com a adsorção em carvão ativado granular apresentou elevada remoção do 2,4-D (99%) atingindo concentrações finais abaixo do limite da Portaria MS nº 2914/2011. O tratamento convencional, no entanto, também apresentou remoção do 2,4-D (35 a 59%), sendo o maior percentual obtido na decantação (30 a 52%), indicando que houve interação entre a matéria orgânica natural e o 2,4-D, contribuindo para sua remoção nessa etapa. O 2,4-DCP e 2,4,5-T apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção.

Palavras-chave: adsorção, agrotóxico, carvão ativado, tratamento de água.



## ABSTRACT

BREGA, R. S. **Removal of the herbicide 2,4-D by conventional water treatment and granular activated carbon adsorption in a pilot-plant.** Dissertation (Masters in Environmental Engineering) - Technological Center, Federal University of Espírito Santo, 2014.

The population growth pushes agricultural production towards intensive use of pesticides that increase productivity. However, incorrect use can result in serious problem at water treatment plants and negatively impact in public health. According to laboratory-scale studies, conventional treatment, one of the most used in Brazil, presents negligible removal of 2,4-D. The activated carbon adsorption have been documented to be effective for the removal of various contaminants, including pesticides. Thus, it was evaluated the removal of the herbicides 2,4-D and 2,4,5 -T and metabolite 2,4- DCP using the conventional treatment and granular activated carbon adsorption, in a pilot-plant. The granular activated carbon used was manufactured from coconut shell. The herbicides concentration was analyzed by High Performance Liquid Chromatography with diode array detection and solid phase extraction. The combination of conventional treatment and granular activated carbon adsorption showed high removal of 2,4-D (99%) reaching final concentrations below the limit of Portaria MS n° 2914/2011. Conventional treatment, however, also showed considerable removal of 2,4- D (35-59%), with a high percentage removal obtained in sedimentation (30-52%), suggesting that there were interaction between natural organic matter and 2,4-D, increasing the removal in this step. 2,4-DCP and 2,4,5-T showed concentrations below the detection limit.

Keywords: adsorption, pesticides, activated carbon, water treatment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do 2,4-D .....	31
Figura 2 - Fórmula estrutural do 2,4-D e seu principal produto de degradação, 2,4-DCP .....	32
Figura 3 - Fórmula estrutural do 2,4,5-T .....	32
Figura 4 - Possíveis destinos dos agrotóxicos e os processos que afetam a sua dissipação no solo .....	35
Figura 5 - Tipos de isotermas de adsorção .....	41
Figura 6 - Adsorção em coluna com ZTM (a) e sem ZTM (b) .....	42
Figura 7 - Componentes básicos de um cromatógrafo líquido de alta eficiência .....	46
Figura 8 - Etapas envolvidas na EFS .....	47
Figura 9 - Mapa da Bacia Hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória/ES, Brasil .....	49
Figura 10 - Vista geral da Instalação Piloto - TC: tratamento convencional e TC+CAG: tratamento convencional associado à adsorção em carvão ativado granular .....	52
Figura 11 - Foto da Instalação Piloto - 1: Floculadores, 2: Decantador, 3: Filtros Rápidos, 4: Coluna de CAG e 5: Tanque de Contato .....	52
Figura 12 - Esquema da coluna de carvão ativado granular com altura do leito e do ponto de coleta parcial CAG5 .....	60
Figura 13 - Fluxograma do tratamento na IP e pontos de coleta com parâmetros analisados .....	62
Figura 14 – Esquema dos ensaios realizados utilizando o tratamento convencional - Rotas 1.1 a 1.2 e o tratamento convencional associado à adsorção com carvão ativado granular - Rotas 2.1 a 2.3 .....	79
Figura 15 - Esquema da coluna de carvão ativado granular com altura do leito e dos pontos de coleta parcial CAG5 e CAG15 .....	114

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Dez ingredientes ativos mais comercializados no Brasil em 2012 (em 10 <sup>3</sup> toneladas). .....	30
Gráfico 2- Isoterma de adsorção obtida a partir do método BET N <sub>2</sub> a 77 K para a amostra de CAG.....	72
Gráfico 3- Curva de distribuição de poros da amostra de CAG.....	72
Gráfico 4 - Espectro de infravermelho para a amostra de CAG .....	73
Gráfico 5 - Residual e consumo do cloro (valores médios em mg.L <sup>-1</sup> ) para o tempo de contato de 30min .....	75
Gráfico 6 – Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo os tempos de coleta (T1=4h, T2=6h, T3=8h e T4=10h) e etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração e DES=desinfecção) na Rota 1.1 (Tratamento convencional – Carreira de filtração de 10h).....	83
Gráfico 7 - Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo os tempos de coleta (T1=4h, T2=6h, T3=8h e T4=30h) e etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração e DES=desinfecção) na Rota 1.2 (Tratamento convencional – Carreira de filtração de 30h).....	83
Gráfico 8 - Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo os tempos de coleta (T1=4h, T2=6h, T3=8h, T4=30h e T5=48h) e etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração, CAG5=adsorção parcial, CAGf=adsorção no final da coluna e DES=desinfecção) na Rota 2.1 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG – Carreira de filtração de 48h) .....	87
Gráfico 9 - Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo as etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, FIL=filtração, CAG5=adsorção parcial a 5cm do leito, CAGf=adsorção no final da coluna e DES=desinfecção) na Rota 2.2 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG – Carreira de filtração de 24h) .....	87

Gráfico 10 - Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo as etapas do tratamento (FIL=filtração, CAG5=adsorção parcial a 5cm do leito e DES=desinfecção) na Rota 2.3 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG – Carreira de filtração de 24h).....	88
Gráfico 11 – Concentrações afluente e efluente e a porcentagem de remoção do 2,4-D segundo os tempos de coleta na etapa CAG5 (adsorção parcial a 5cm do leito) nas Rotas 2.1 (Carreira de filtração de 10h), 2.2 e 2.3 (Carreiras de filtração de 24h). Obs.: A linha contínua corresponde ao VMP da Portaria MS 2914/2011 ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ) .	89
Gráfico 12 - Curva de transpasse em AFC para uma concentração média afluente de 2,4-D de $67\mu\text{g.L}^{-1}$ .....	89
Gráfico 13- Valores de Cor verdadeira e remoções da Cor verdadeira e 2,4-D para as rotas 1.1 e 1.2, segundo as etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração e DES=desinfecção).....	93
Gráfico 14- Valores de Abs UV 254nm e remoções da Abs UV 254nm e 2,4-D para as rotas 1.1 e 1.2, segundo as etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração e DES=desinfecção).....	94
Gráfico 15- Concentração de COT e remoções do COT e 2,4-D para as rotas 1.1 e 1.2, segundo as etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração e DES=desinfecção).....	94
Gráfico 16 - Valores de Cor verdadeira e remoções da Cor verdadeira e 2,4-D para as rotas 2.1, 2.2 e 2.3, segundo as etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração, CAG5=adsorção parcial a 5cm do leito, CAGf=adsorção no final da coluna e DES=desinfecção).....	96
Gráfico 17 - Valores de Abs UV 254nm e remoções da Abs UV 254nm e 2,4-D para as rotas 2.1, 2.2 e 2.3, segundo as etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração, CAG5=adsorção parcial a 5cm do leito, CAGf=adsorção no final da coluna e DES=desinfecção).....	96
Gráfico 18 - Valores de COT e remoções do COT e 2,4-D para as rotas 2.1, 2.2 e 2.3, segundo as etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração, CAG5=adsorção parcial a 5cm do leito, CAGf=adsorção no final da coluna e DES=desinfecção) .....	97

Gráfico 19 - Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo os tempos de coleta (T1=2h, T2=4h e T3=6h) e etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração e DES=desinfecção) na Rota 1.3 (Tratamento convencional – Carreira de filtração de 6h). Obs.: O valor de remoção média acumulada em porcentagem para o ponto de coleta DES foi calculado descartando o T1 que, se considerado, o valor de remoção seria 35%.....	119
Gráfico 20 - Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo os tempos de coleta (T1=2h, T2=4h e T3=6h) e etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração, CAG15=adsorção parcial a 15cm do leito, CAGf=adsorção no final da coluna e DES=desinfecção) na Rota 2.4 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG – Carreira de filtração de 6h). Obs.: O valor de remoção média acumulada em porcentagem para o ponto de coleta CAG15 foi calculado descartando o T1, se considerado o valor seria de -12%.....	119
Gráfico 21 - Concentrações afluente e efluente do 2,4-D e a porcentagem de remoção do 2,4-D segundo os tempos de coleta na etapa CAG15 (adsorção parcial a 15cm do leito) na Rota 2.4 (Carreiras de filtração de 6h). Obs.: A linha contínua corresponde ao VMP da Portaria MS 2914/2011 ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ).....	120
Gráfico 22 - Curva de calibração externa da cor .....	122
Gráfico 23 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4-D (eixo y) com as suas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação (r) = 0,9986 .....	123
Gráfico 24 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4-DCP (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação (r) = 0,9973.....	123
Gráfico 25 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4,5-T (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação (r) = 0,9996.....	124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades dos herbicidas 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T .....	33
Tabela 2 - Valores Máximos Permitidos para o 2,4-D; 2,4,5-T e 2,4-DCP, em $\mu\text{g.L}^{-1}$ , na água de abastecimento, segundo diferentes normatizações.....	37
Tabela 3 - Características da coluna de carvão ativado granular.....	51
Tabela 4 - Relação dos parâmetros e unidades, metodologias e equipamentos utilizados na caracterização do CAG .....	53
Tabela 5 – Características dos produtos químicos e concentrações utilizadas nos ensaios de tratabilidade da água.....	55
Tabela 6- Parâmetros e condições do método cromatográfico .....	56
Tabela 7 - Procedimentos da EFS em função das etapas .....	57
Tabela 8 - Parâmetros, metodologias e referências e equipamentos empregados na caracterização das amostras de água.....	66
Tabela 9 – Equipamentos e materiais complementares e aplicações no projeto .....	67
Tabela 10 – Valores de referência e resultados obtidos para o número de iodo, massa específica aparente, pH, teores de cinzas e umidade do carvão ativado granular .....	71
Tabela 11 - Área superficial específica e distribuição de volume de poros .....	73
Tabela 12 – Caracterização da água do ensaio do consumo do desinfetante .....	75
Tabela 13 - Tempos de retenção dos analitos e dados da linearidade .....	76
Tabela 14 - Coeficiente de variação, em porcentagem, para os testes de precisão, segundo o analito e sua concentração .....	77
Tabela 15 - Limites de detecção obtidos para os compostos 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T .....	78
Tabela 16 – Parâmetros experimentais dos ensaios do tratamento convencional da água bruta contaminada com o herbicida 2,4-D.....	80

Tabela 17 – Parâmetros experimentais dos ensaios do tratamento convencional associado à CCAG da água bruta contaminada com o herbicida 2,4-D .....	85
Tabela 18 – Resultados de remoção do 2,4-D em % no TC (Rotas 1.1 e 1.2) e TC+CAG (Rotas 2.1 a 2.3), segundo as etapas do tratamento .....	90
Tabela 19- Características da unidade de floculação.....	111
Tabela 20 - Características da unidade de decantação .....	112
Tabela 21 - Parâmetros de funcionamento dos filtros rápidos .....	113
Tabela 22 - Características dos leitos filtrantes dos filtros rápidos.....	113
Tabela 23 – Parâmetros experimentais dos ensaios do tratamento convencional (Rota 1.3) e tratamento convencional associado à adsorção em CAG (Rota 2.4) da água bruta contaminada com o herbicida 2,4-D.....	116
Tabela 24 - Caracterização das amostras de água das Rotas 1.3 (Tratamento convencional) e 2.4 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG) ...	117
Tabela 25 – Resultados de remoção do 2,4-D em % no TC (Rotas 1.1 a 1.3) e TC+CAG (Rotas 2.1 a 2.4), segundo as etapas do tratamento .....	120
Tabela 26– Resultados da capacidade adsortiva, fator de correção, taxa de uso do CAG e previsão do tempo de exaustão do CAG obtidos no presente estudo e a partir dos estudos referenciados .....	121
Tabela 27 – Valores obtidos das respectivas áreas dos sinais cromatográficos, áreas médias, desvio padrão (DP%) e coeficiente de variância (CV%) em função das concentrações de 2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) empregadas no ensaio da linearidade .....	125
Tabela 28 - Valores obtidos das respectivas áreas dos sinais cromatográficos, áreas médias, desvio padrão (DP%) e coeficiente de variância (CV%) em função das concentrações de 2,4-DCP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) empregadas no ensaio da linearidade .....	125
Tabela 29 - Valores obtidos das respectivas áreas dos sinais cromatográficos, áreas médias, desvio padrão (DP%) e coeficiente de variância (CV%) em função das concentrações de 2,4,5-T ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) empregadas no ensaio da linearidade .....	126
Tabela 30 - Concentrações adicionadas e obtidas, concentrações médias, desvio padrão (DP%) e coeficiente de variância (CV%) referentes à avaliação da precisão do método cromatográfico, para os analitos 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T.....	126

Tabela 31 - Caracterização das amostras de água da Rota 1 (Tratamento convencional) .....	127
Tabela 32 - Resultados da turbidez (uT), Abs. UV 254nm e cor aparente (uH) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 1.1 (Tratamento convencional, carreira de filtração de 10h e 4 coletas) .....	128
Tabela 33 - Resultados da cor verdadeira (uH) e concentração de 2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 1.1 (Tratamento convencional, carreira de filtração de 10h e 4 coletas) .....	129
Tabela 34 - Resultados da turbidez (uT), Abs. UV 254nm e cor aparente (uH) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 1.2 (Tratamento convencional, carreira de filtração de 30h e 4 coletas) .....	130
Tabela 35 - Resultados da cor verdadeira (uH) e concentração de 2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 1.2 (Tratamento convencional, carreira de filtração de 30h e 4 coletas) .....	131
Tabela 36 – Caracterização da água de lavagem do CAG para início de operação da IP .....	132
Tabela 37 - Caracterização das amostras de água da Rota 2 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG) (continua) .....	133
Tabela 38 - Resultados da turbidez (uT), Abs. UV 254nm e cor aparente (uH) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 2.1 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG, carreira de filtração de 48h e 5 coletas) .....	135
Tabela 39 - Resultados da cor verdadeira (uH) e concentração de 2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 2.1 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG, carreira de filtração de 48h e 5 coletas) .....	136



Tabela 40 - Resultados da turbidez (uT), Abs. UV 254nm e cor aparente (uH) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 2.2 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG, carreira de filtração de 24h e 1 coleta).....	137
Tabela 41 - Resultados da cor verdadeira (uH) e concentração de 2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 2.2 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG, carreira de filtração de 24h e 1 coleta).....	137
Tabela 42 - Resultados da turbidez (uT), Abs. UV 254nm e cor aparente (uH) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 2.3 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG, carreira de filtração de 24h e 1 coleta).....	138
Tabela 43 - Resultados da cor verdadeira (uH) e concentração de 2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 2.3 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG, carreira de filtração de 24h e 1 coleta).....	138

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

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

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

2,4-DCP – 2,4-diclorofenol

Å – Ångström

ABC – Água bruta contaminada com 2,4-D

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Abs – Absorbância

ACN – Acetonitrila

ADD – Água destilada deionizada

AF – Água filtrada

AFC – Água filtrada contaminada

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – Sulfato de alumínio

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$  – Sulfato de alumínio hidratado

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – Óxido de alumínio

ALD – Abaixo do limite de detecção

ANDEF - Associação Nacional de Defesa Vegetal

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

APHA – American Public Health Association (Associação Americana de Saúde Pública)

ASTM – American Society for Testing and Materials

AWA – Australian Water Association

AWWA – American Water Works Association

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BPM - Baixo peso molecular

$C_0$  – Concentração inicial do adsorvato em fase aquosa

C-18 – Octadecilsilica

CA – Carvão ativado

$\text{CaCO}_3$  – Carbonato de cálcio

CAG – Carvão ativado granular

CAG15 – Ponto de coleta parcial localizado a 15cm do início do leito de adsorção em carvão ativado granular

CAG5 – Ponto de coleta parcial localizado a 5cm do início do leito de adsorção em carvão ativado granular

CAGf – Ponto de coleta localizado no final do leito de adsorção em carvão ativado granular

CAP – Carvão ativado em pó

CAS – Chemical Abstracts Service (Serviço de Compêndio de Substâncias Químicas)

CCAG – Coluna de carvão ativado granular

CCE – Comissão das Comunidades Europeias

CESAN – Companhia Espírito-Santense de Saneamento

$\text{Cl}_2$  – Cloro

COD – Carbono orgânico dissolvido

Conama – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono orgânico total

$C_R$  – Concentração do adsorvato em fase aquosa no ponto de ruptura

CRL – Cloro residual livre

CV – Coeficiente de variação

d – Diâmetro

DAD – Detector de arranjo de diodos

DEC – Decantação

DES – Desinfecção

DHHS – Department of Health and Human Services

DP – Desvio padrão

DPD – N,N Dietil p-phenilenodiamin

DPR – Desvio padrão relativo

DT<sub>50</sub> - Meia-vida no solo

EC – European Commission

EFS – Extração em fase sólida

ES – Espírito Santo

ETA – Estação de tratamento de água

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido férrico

FIL – Filtração

Fiocruz - Fundação Oswaldo Cruz

FM – Fase móvel

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy

G – Gradiente de velocidade

H<sub>2</sub>O – Água

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido sulfúrico

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – Ácido fosfórico

HPLC – High performance liquid chromatography (Cromatografia líquida de alta eficiência)

i.a. – Ingrediente ativo

IARC - Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

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

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

IP - Instalação piloto

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

$K_{OC}$  - Grau de adsorção no solo

$K_{OW}$  – Coeficiente de partição octanol-água

LABCROM – Laboratório de Cromatografia

LABSAN – Laboratório de Saneamento Ambiental

LD – Limite de detecção

LMC – Laboratório de Materiais Carbonosos

LQ – Limite de quantificação

LZTM - Comprimento da zona de transferência de massa

M – Massa do adsorvente

Máx. – Máximo

Mín. – Mínimo

MO – Matéria orgânica

MON – Matéria orgânica natural

MS – Ministério da Saúde

$N_2$  – Dinitrogênio

NBR – Norma Brasileira

ND – Não detectado

$NH_4COOH$  – Formiato de amônio

OMS – Organização Mundial da Saúde

pH – Potencial hidrogeniônico

pKa – Constante de dissociação ácida

PVC - Cloreto de polivinila

$q_R$  – Capacidade de adsorção no ponto de ruptura

r – Coeficiente de correlação

$R^2$  – Coeficiente de determinação

rpm – Rotação por minuto

SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola

SINITOX - Sistema Nacional de Informações Tóxico Farmacológicas

SST – Sólidos suspensos totais

TC – Tratamento convencional

TC+CAG – Tratamento convencional associado à adsorção em carvão ativado

TCDD - 2,3,7,8 – tetraclorodibenzo-p-dioxina

TR – Tempo de retenção médio

THM – Trihalometanos

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

uH – Unidade Hazen

USEPA – United States Environmental Protection

uT – Unidade de turbidez

UV – Ultravioleta

UV 254 – Absorbância na região do ultravioleta em 254 nm

V – Volume da solução

VMP – Valor máximo permitido

WHO – World Health Organization

ZTM - Zona de transferência de massa

$\alpha$  – Coeficiente angular

$\lambda$  – Comprimento de onda

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	26
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	28
2.1.OBJETIVO GERAL .....	28
2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	29
3.1.AGROTÓXICOS .....	29
3.1.1. <b>2,4-D e 2,4-DCP</b> .....	31
3.1.2. <b>2,4,5-T</b> .....	32
3.2.TRATAMENTO DA ÁGUA .....	34
3.2.1. <b>Evolução do Tratamento das Águas de Abastecimento</b> .....	34
3.2.2. <b>Normas e Critérios de Qualidade da Água para Consumo Humano</b> .....	36
3.2.3. <b>Tratamento Convencional da Água</b> .....	37
3.2.4. <b>Remoção de Contaminantes com Carvão Ativado</b> .....	38
3.2.4.1. <i>Características do carvão ativado</i> .....	39
3.2.4.2. <i>Adsorção em carvão ativado</i> .....	40
3.2.4.3. <i>Zona de transferência de massa e curva de ruptura em leitos fixos</i> .....	41
3.2.4.4. <i>Interferência da matéria orgânica na adsorção</i> .....	43
3.2.4.5. <i>Aplicação do carvão ativado</i> .....	44
3.3.DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS HERBICIDAS.....	45
3.3.1. <b>Detecção e Quantificação de Agrotóxicos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência</b> .....	45
3.3.2. <b>Extração em Fase Sólida</b> .....	46
3.3.3. <b>Validação do Método Analítico</b> .....	47
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	49

4.1. MANANCIAL DE ESTUDO .....	49
4.2. INSTALAÇÃO PILOTO .....	50
4.3. ETAPAS DO ESTUDO.....	53
<b>4.3.1. Seleção e Caracterização do Carvão Ativado Granular .....</b>	<b>53</b>
<b>4.3.2. Definição das Dosagens dos Reagentes.....</b>	<b>54</b>
<b>4.3.3. Metodologia de Detecção e Quantificação dos Agrotóxicos .....</b>	<b>55</b>
<i>4.3.3.1. Método cromatográfico.....</i>	<i>55</i>
<i>4.3.3.2. Extração em fase sólida .....</i>	<i>56</i>
<i>4.3.3.3. Confirmação do grau de confiabilidade do método cromatográfico.....</i>	<i>57</i>
i. Linearidade .....	58
ii. Sensibilidade.....	58
iii. Precisão .....	58
iv. Limites de detecção e quantificação .....	59
<b>4.3.4. Operação da Instalação Piloto .....</b>	<b>59</b>
<i>4.3.4.1. Adaptação e preparo da coluna de CAG.....</i>	<i>59</i>
<i>4.3.4.2. Contaminação da água bruta com o herbicida 2,4-D .....</i>	<i>61</i>
<i>4.3.4.3. Ensaio na instalação piloto .....</i>	<i>61</i>
<b>4.3.5. Coleta, Armazenamento e Caracterização das Amostras de Água .....</b>	<b>65</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>68</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR .....	68
<b>5.1.1. Número de lodo .....</b>	<b>68</b>
<b>5.1.2. Massa Específica Aparente .....</b>	<b>69</b>
<b>5.1.3. Potencial Hidrogeniônico - pH .....</b>	<b>69</b>
<b>5.1.4. Teor de Cinzas.....</b>	<b>70</b>
<b>5.1.5. Teor de Umidade .....</b>	<b>70</b>
<b>5.1.6. Área Superficial Específica e Distribuição de Porosidade .....</b>	<b>71</b>



<b>5.1.7. Espectroscopia de Infravermelho</b> .....	73
<b>5.2. TRATABILIDADE DA ÁGUA</b> .....	74
<b>5.2.1. Demanda do Coagulante</b> .....	74
<b>5.2.2. Demanda do Desinfetante</b> .....	75
<b>5.3. CONFIRMAÇÃO DO GRAU DE CONFIABILIDADE DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO</b> .....	76
<b>5.3.1. Linearidade</b> .....	76
<b>5.3.2. Sensibilidade</b> .....	77
<b>5.3.3. Precisão</b> .....	77
<b>5.3.4. Limites de Detecção e Quantificação</b> .....	78
<b>5.4. ENSAIOS NA INSTALAÇÃO PILOTO</b> .....	78
<b>5.4.1. Tratamento Convencional da Água Bruta Contaminada com o Herbicida 2,4-D - Rota 1</b> .....	79
5.4.1.1. <i>Condições experimentais da rota 1</i> .....	79
5.4.1.2. <i>Caracterização das amostras de água da rota 1</i> .....	80
5.4.1.3. <i>Remoção do 2,4-D nos ensaios da rota 1</i> .....	81
<b>5.4.2. Tratamento Convencional da Água Bruta Contaminada com o Herbicida 2,4-D Associado à Adsorção em CAG – Rota 2</b> .....	84
5.4.2.1. <i>Condições experimentais da rota 2</i> .....	84
5.4.2.2. <i>Caracterização das amostras de água dos ensaios da rota 2</i> .....	85
5.4.2.3. <i>Remoção do 2,4-D nos ensaios da rota 2</i> .....	86
<b>5.4.3. Remoção da Matéria Orgânica Natural</b> .....	93
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	98
<b>7. RECOMENDAÇÕES</b> .....	100
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	101
<b>APÊNDICES</b> .....	111
<b>ANEXO</b> .....	139

## 1. INTRODUÇÃO

Para atender às exigências do crescente mercado de consumo, a produção agrícola tem demandado, dentre outras tecnologias, o uso intensivo de fertilizantes e agrotóxicos (TREVISAN *et al.*, 2004). O impacto dessa atividade porém, pode ser desastroso para o meio ambiente. Além da contaminação causada pelos ingredientes ativos (i.a.) diretamente aplicados, ao serem metabolizados, os agrotóxicos podem gerar produtos ainda mais tóxicos que os originalmente aplicados. Essa ecotoxicidade pode interferir em processos básicos do ecossistema, tais como: a respiração do solo e a ciclagem de nutrientes; na fisiologia, no comportamento, na expectativa de vida dos organismos; entre outros efeitos (IBAMA, 2010).

As áreas agrícolas favorecem a contaminação de águas subterrâneas e superficiais por fontes difusas decorrentes do uso de grande quantidade de agrotóxicos (DANTAS *et al.*, 2009). É preocupante a contaminação das águas por agrotóxicos, principalmente quando as mesmas podem ser utilizadas como água de abastecimento público.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que ocorram cerca de três milhões de intoxicações agudas por agrotóxicos anualmente no mundo, provocando um total aproximado de 220 mil mortes. Segundo o Sistema Nacional de Informações Tóxico Farmacológicas da Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz), em 2010, foram registrados no Brasil 6.883 casos de intoxicações e 178 óbitos por agrotóxicos.

Considerando o baixo custo e boa seletividade, o 2,4-D é um dos herbicidas mais utilizados mundialmente para controlar uma vasta gama de ervas daninhas. É moderadamente tóxico e potencialmente carcinogênico (XI, MALLAVARAPU e NAIDU, 2010). O 2,4-DCP costuma ser relatado como o primeiro intermediário da degradação do 2,4-D por processos de oxidação. O uso elevado e a baixa absorção destes compostos no solo resultam na onipresença de seus resíduos no meio ambiente e, conseqüentemente, na contaminação da água (SALMAN, NJOKU e HAMEED, 2011). No Brasil, a Portaria MS nº 2914/2011 estabelece um valor

máximo permitido (VMP) de  $30\mu\text{g.L}^{-1}$  para o somatório dos herbicidas 2,4-D e 2,4,5-T.

Estudos em laboratório (CARDOSO, 2009; XI, MALLAVARAPU e NAIDU, 2010; LEAL 2013 e SOUZA, 2014) afirmam que o tratamento convencional (TC) não remove o 2,4-D e estudos em escala piloto (GORZA, 2012) e real (BYRTUS *et al.*, 2004) demonstram remoção limitada.

A adsorção em carvão ativado (CA) tem se destacado dentre as várias tecnologias existentes para a remoção de microcontaminantes (DANTAS *et al.*, 2009; PASCHOALATO *et al.*, 2009; MÜLLER, RAYA-RODRIGUEZ e CYBIS, 2009 e HO *et al.*, 2011), se apresentando como uma técnica eficaz e estabelecida para a remoção de herbicidas em água (CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006; COELHO, VAZZOLER e LEAL, 2012; ROZÁRIO 2012 e GORZA, 2012).

A detecção dos agrotóxicos na água é difícil devido às baixas concentrações em que podem ser encontrados e ao universo de ingredientes ativos existentes. As análises envolvem elevados custo e grau de tecnologia. Entretanto, os agrotóxicos são um problema que precisa ser enfrentado com o desenvolvimento de pesquisas e a divulgação de dados. Incentivando assim empresas, autoridades públicas, comunidade acadêmica, trabalhadores e população em geral na adoção de medidas pró-ativas de controle do uso desses produtos, como também, no desenvolvimento de técnicas de tratamento da água, solo e resíduos reduzindo os impactos deletérios à saúde da população.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho do tratamento convencional da água e do tratamento convencional associado à adsorção em carvão ativado granular na remoção do herbicida ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D), em instalação piloto.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o carvão ativado granular quanto aos parâmetros: número de iodo, massa específica aparente, pH, teor de cinzas, teor de umidade, área superficial específica, distribuição de porosidade e espectroscopia de infravermelho;
- Confirmar o grau de confiabilidade da metodologia de detecção e quantificação dos herbicidas 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) e 2,4,5-Triclorofenoxiacético (2,4,5-T) e do metabólito 2,4-Diclorofenol (2,4-DCP) por cromatografia líquida de alta eficiência, para a faixa de trabalho de 20 a 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ; segundo os critérios: linearidade, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação e precisão;
- Avaliar o desempenho do tratamento convencional da água e do tratamento convencional associado à adsorção em carvão ativado granular na remoção dos herbicidas 2,4-D considerando os limites estabelecidos na Portaria MS nº 2914/2011 e normatizações internacionais.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. AGROTÓXICOS

Os agrotóxicos e afins são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso no setor agrícola, na proteção de florestas e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais. Eles têm como finalidade alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos. Enquadram-se também como agrotóxicos as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

Do ponto de vista técnico, os produtos agrotóxicos são classificados nas categorias de pesticidas ou praguicidas (que combatem insetos em geral), fungicidas (que atingem fungos) e herbicidas (que matam as plantas invasoras ou daninhas). Eles podem ser subdivididos quanto à finalidade, forma de ação e origem (KLANOVICZ, 2010).

Os agrotóxicos somente podem ser utilizados no país se forem registrados em órgão federal competente (BRASIL, 1989). Em 2009, encontravam-se registrados no Brasil 1500 produtos comerciais, com 424 ingredientes ativos diferentes e existem ao todo 84 fabricantes. Um dos resultados dessa concorrência seria a redução em 40% dos preços desde 2003 (IBAMA, 2010), favorecendo o consumo dos agrotóxicos.

Em 2008, segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), o Brasil assumiu o posto de maior mercado consumidor de agrotóxicos no mundo. As vendas do produto somaram U\$7,125 bilhões, diante U\$6,6 bilhões do segundo colocado, os Estados Unidos (ANDEF, 2009).

As vendas anuais de agrotóxicos e afins no Brasil entre os anos de 2000 e 2012 tiveram um crescimento de 194,09%. Os agrotóxicos mais intensamente aplicados são os herbicidas (>50%), usados no controle de ervas daninhas, seguidos pelos inseticidas, fungicidas e acaricidas. No Espírito Santo os cinco agrotóxicos e afins mais comercializados, em 2012, foram: glifosato e seus sais; 2,4-D; flutriafol; óleo

vegetal e mancozebe (IBAMA, 2013). No Gráfico 1 é apresentada uma estimativa da comercialização nacional de agrotóxicos e afins considerando os valores consolidados para os ingredientes ativos. O processamento dos dados é relativo à comercialização no Brasil, em 2012.

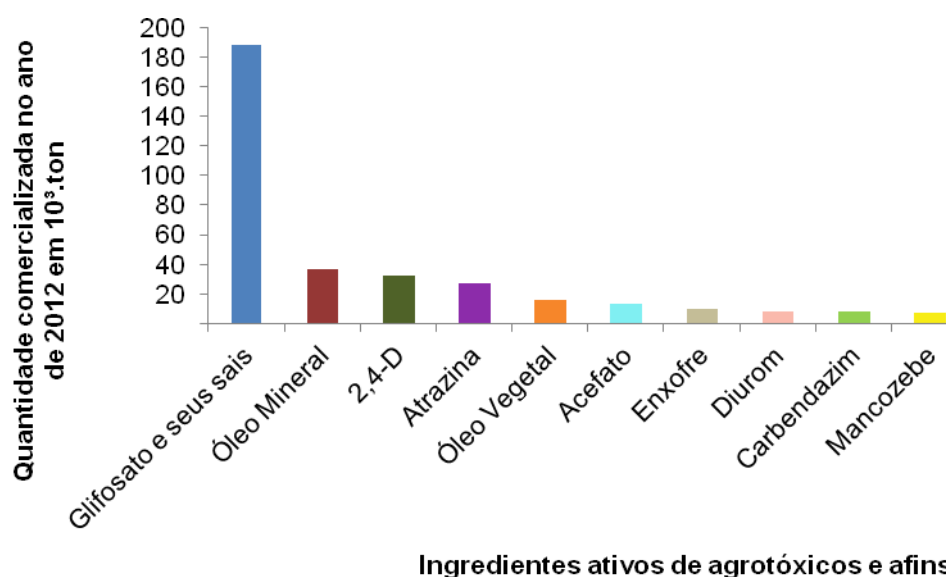


Gráfico 1 - Dez ingredientes ativos mais comercializados no Brasil em 2012 (em 10<sup>3</sup> toneladas).  
Fonte: IBAMA (2013).

Depois de aplicados sobre o solo e/ou plantas, os agrotóxicos são submetidos a uma série de processos biológicos e não biológicos. Esses processos podem implicar na degradação ou transporte através da atmosfera, solo, organismos e água (DANTAS *et al.*, 2009). O uso de grande quantidade de fertilizantes e agrotóxicos, facilmente lixiviados no solo, oferece riscos de contaminação das águas. Assim, as áreas agrícolas são fontes potenciais de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por fontes difusas (JACOMINI, 2006; SILVA, 2004 *apud* SENS, 2009).

A grande variedade de moléculas existente confere aos agrotóxicos propriedades distintas. Portanto, diferentes graus de persistência ambiental, mobilidade e potencial tóxico carcinogênico, mutagênico, teratogênico ou efeito endócrino podem ser observados. Infelizmente, o efeito dos agrotóxicos pode ser verificado também, em diversos organismos não alvos, como o homem (ARMAS *et al.*, 2007).

No Brasil, em 2010, segundo dados do Sistema Nacional de Informações Tóxico Farmacológicas (SINITOX), os agrotóxicos de uso agrícola ocuparam, respectivamente, o sexto e primeiro lugares em número de casos e de óbitos com substâncias tóxicas.

### 3.1.1. 2,4-D e 2,4-DCP

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético ou 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) pertence ao grupo químico do ácido ariloxialcanóico e é um herbicida com classificação toxicológica Classe I, ou seja, extremamente tóxico. A seguir é apresentada sua fórmula estrutural (Figura 1):

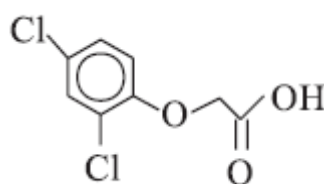


Figura 1 - Fórmula estrutural do 2,4-D

O 2,4-D apresenta-se na forma de pó branco com odor levemente fenólico. Altamente polar e ácido, pode ser analisado diretamente por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência ou por Cromatografia Gasosa, após derivatização (FARIA, 2004).

Os herbicidas ácidos constituem uma importante classe de agrotóxicos usados no controle de ervas (AMARANTE JÚNIOR *et al.*, 2003). Geralmente, apresentam longo tempo de atividade residual em solos e águas, persistindo por vários meses, devido à baixa degradação microbiológica (SANTOS, ROCHA E BARCELÓ, 2000). No Brasil, o 2,4-D está autorizado para a modalidade de emprego com aplicação em pré e pós-emergência nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo. No Espírito Santo tem sido muito utilizado nas culturas de banana, café e capina química.

O 2,4-diclorofenol ou 2,4-DCP (Figura 2) costuma ser relatado como o primeiro intermediário da degradação do 2,4-D por processos de oxidação com formação de radicais hidroxila.

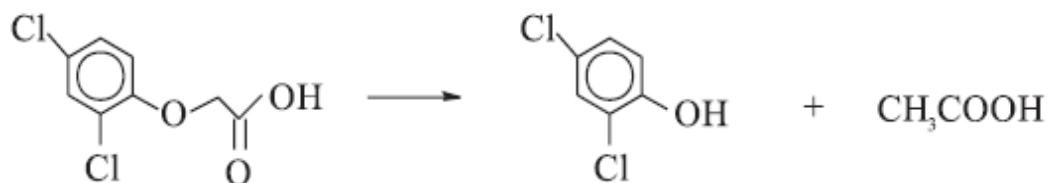


Figura 2 - Fórmula estrutural do 2,4-D e seu principal produto de degradação, 2,4-DCP  
Fonte: Amarante Júnior *et al.*, 2003.

O 2,4-DCP é sólido à temperatura ambiente e apresenta-se na forma de cristais incolores com forte odor característico. É pouco solúvel em água, mas altamente solúvel em alcoóis.

### 3.1.2. 2,4,5-T

O ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético ou 2,4,5-T (2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid) é um herbicida clorofenoxi. Conforme classificação da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) os herbicidas clorofenoxi pertencem ao Grupo 2B (possivelmente cancerígeno para os seres humanos) (WHO, 2011). Na Figura 3 é apresentada a fórmula estrutural do 2,4,5-T.

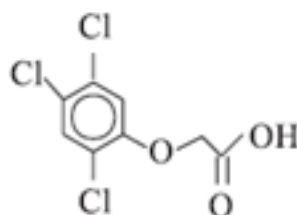


Figura 3 - Fórmula estrutural do 2,4,5-T



Embora o 2,4,5-T seja considerado mais persistente que o 2,4-D, quando detectado as concentrações não são superiores a  $1\mu\text{g.L}^{-1}$  (WHO, 2011). Em geral, seu impacto ecológico a longo prazo pode ser considerado baixo, mas aumenta com o nível de impureza em dioxina, também, conhecida como 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD) (WHO, 2011).

Atualmente proibido, o 2,4,5-T é conhecido por ter sido utilizado pela força aérea americana durante a guerra do Vietnã. O mesmo foi utilizado como agente desfolhante, o famoso “agente laranja”, juntamente com o 2,4-D e o pentaclorofenol (AMARANTE JÚNIOR *et al.*, 2003).

Na Tabela 1 são apresentadas algumas propriedades dos herbicidas 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T.

Tabela 1 - Propriedades dos herbicidas 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T

Propriedade	2,4-D	2,4-DCP	2,4,5-T
Nomenclatura	ácido 2,4-diclorofenoxiacético	2,4-diclorofenol	ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético
Número CAS	94-75-7	120-83-2	93-76-5
Fórmula química	$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_3$
Massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )	221,04	163	255,5
Aparência	Branco a amarelo pó	incolor	cristal sólido, branco a amarelo
Massa específica aparente ( $\text{g.mL}^{-1}$ )	1,42	1,38	1,8
Ponto de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )	140,5	45	154-158
Dissociação ácida (pKa) ( $25^{\circ}\text{C}$ )	2,73	7,81	2,88
Ponto de ebulição ( $^{\circ}\text{C}$ )	160	210,9	376,3
Solubilidade em água ( $\text{g.L}^{-1}$ )	0,90 ( $25^{\circ}\text{C}$ )	4,5	238 ( $30^{\circ}\text{C}$ )
Coeficiente de participação octanol-água ( $K_{OW}$ ) ( $\text{pH}=7,20^{\circ}\text{C}$ )	$1,48 \cdot 10^{-1}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Pressão de vapor (mPA) ( $25^{\circ}\text{C}$ )	0,0187	16000	0,1
Dose letal em ratos ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	375	580	300
Largura molecular (Å)	2,074	-	-
Polaridade	polar	polar	fracamente polar

Fonte: Adaptado de DHHS, 2007; D27-2,4-D ANVISA; LEAL, 2013 e IGLESIAS, 2002.

A ocorrência dos agrotóxicos em águas superficiais pode ser resultante da atividade agrícola, e, portanto sazonal, relacionada à época das aplicações dos agrotóxicos,

precipitação ou irrigação e dependente do tamanho do manancial. As concentrações de 2,4-D em água, geralmente são inferiores a  $0,5\mu\text{g.L}^{-1}$ , embora já tenham sido medidos valores acima de  $30\mu\text{g.L}^{-1}$  (WHO, 2011). Valores mais elevados, na faixa entre  $3,81$  e  $74,5\mu\text{g.L}^{-1}$ , foram quantificados em águas superficiais na bacia do rio Itajaí em Santa Catarina/PR (PINHEIRO, SILVA E KRAISC, 2010).

Estudos epidemiológicos, ainda inconsistentes, sugerem uma associação entre a exposição a herbicidas clorofenoxi, incluindo 2,4-D, e formas de câncer em seres humanos (WHO, 2011).

## 3.2. TRATAMENTO DA ÁGUA

### 3.2.1. Evolução do Tratamento das Águas de Abastecimento

O tratamento da água tem como objetivo a adequação da água de abastecimento às exigências do padrão de potabilidade. A água fornecida à população deve ser livre de microcontaminantes orgânicos, microrganismos patogênicos, sólidos suspensos e coloidais, matéria orgânica e outras substâncias prejudiciais à saúde (LIBÂNIO, 2005).

Desde 1970, a variedade de desenvolvimentos e o incremento da compreensão dos seus efeitos à saúde têm criado uma reviravolta no campo de tratamento da água (COHN, COX e BERGER, 1999). Com a identificação de baixos níveis de compostos orgânicos potencialmente prejudiciais, a água livre de coliformes e de baixa turbidez já não é suficiente para garantir a qualidade e segurança ao consumo.

Geralmente, teores muito baixos de agrotóxicos são detectados na água. Porém, não se pode ignorar que estudos mostram que alguns desses agrotóxicos têm poder carcinogênico, causam desordens do sistema nervoso e esterilidade. Portanto, os agrotóxicos devem ser monitorados nos sistemas de abastecimento de água (MCCAULEY *et al.*, 2006).

As inovações tecnológicas criaram agrotóxicos mais tóxicos, persistentes e eficientes para combater as pragas. Porém, resultaram na maior probabilidade de contaminação dos corpos hídricos devido ao escoamento das águas e à lixiviação dos agrotóxicos; que são tanto maiores quanto mais elevadas a declividade do solo ou a erosão e a falta de cobertura vegetal, respectivamente (VEIGA, SILVA e FARIA, 2006).

Os possíveis destinos dos agrotóxicos e os processos que afetam a sua dissipação no solo são ilustrados na Figura 4.

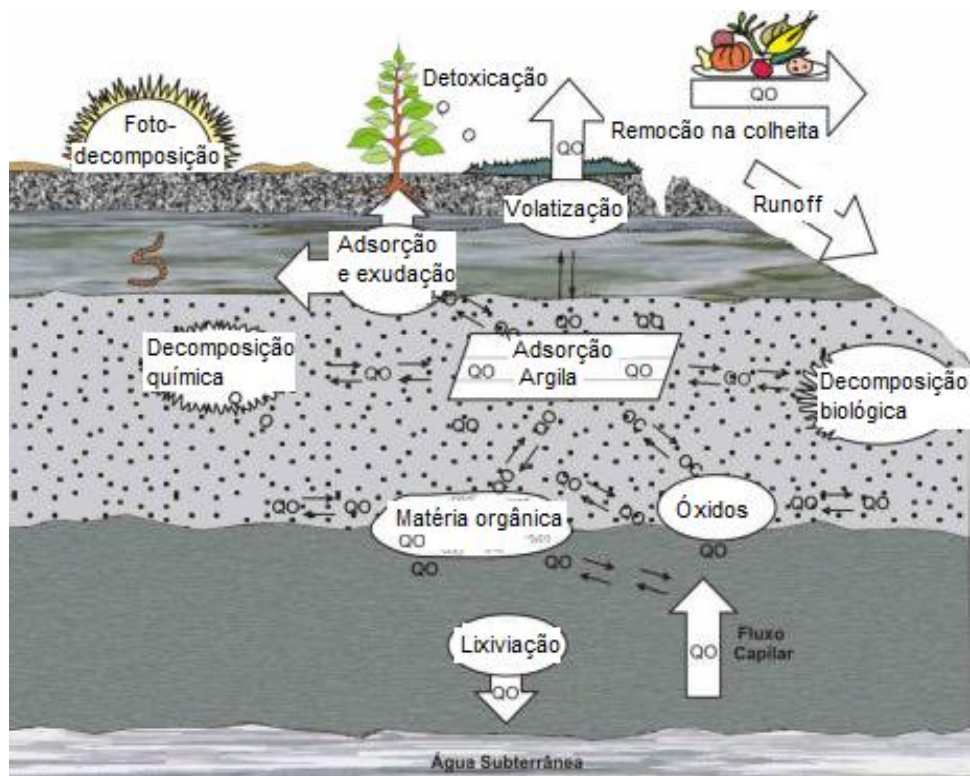


Figura 4 - Possíveis destinos dos agrotóxicos e os processos que afetam a sua dissipação no solo

Fonte: Compilado de Brady & Weil, apud Queiroz (2007).

A solubilidade, o grau de adsorção no solo ( $K_{OC}$ ), a meia-vida no solo ( $DT_{50}$ ) e a taxa de volatilização características do ingrediente ativo, determinam a persistência do agrotóxico. Essas propriedades estão diretamente relacionadas aos riscos ambientais e toxicidade associada aos efeitos na saúde humana e bioacumulação (SENS *et al.*, 2009).

Não existe nível seguro previsível para agrotóxicos em água quando pode ocorrer biomagnificação (DORES e DE-LAMONICA-FREIRE, 2001). O homem, por estar no

topo de diversas cadeias alimentares, assim como os pássaros predadores, é um dos organismos que mais concentra esses compostos, com maiores riscos de intoxicação e morte.

### **3.2.2. Normas e Critérios de Qualidade da Água para Consumo Humano**

A detecção e quantificação de concentrações cada vez menores de contaminantes capazes de resultar em efeitos crônicos à saúde, bem como o reconhecimento de novos patógenos de veiculação hídrica, tendem a diversificar e tornar mais rigorosos os padrões de potabilidade, impondo, concomitantemente, o desafio da inovação tecnológica no tratamento da água para consumo humano (SENS *et al.*, 2009).

No Brasil, os agrotóxicos se enquadram no grupo das substâncias químicas orgânicas e devem obedecer ao valor máximo permitido disposto no Anexo VII da Portaria MS nº 2914/2011.

Com a revisão recente do padrão de potabilidade, o 2,4-D foi mantido devido à sua toxicidade e possibilidade de ocorrência em mananciais de abastecimento de água. O 2,4,5-T foi incluído por ser considerado tão tóxico e persistente quanto o 2,4-D. De acordo com o princípio da precaução, foi mantido o VMP total de  $30\mu\text{g.L}^{-1}$  para o somatório das duas substâncias (ANVISA, 2012).

A Comissão das Comunidades Europeias (CCE) estabeleceu limites de concentração máxima para os agrotóxicos independente da toxicidade. A concentração máxima admissível para o total de agrotóxicos na água tratada é de  $0,5\mu\text{g.L}^{-1}$  e de qualquer agrotóxico individual de  $0,1\mu\text{g.L}^{-1}$  (European Commission - EC, 1998).

A Organização Mundial da Saúde (OMS), a Health Canada, a Australian Water Association (AWA) e a United States Environmental Protection Agency (USEPA) estabeleceram níveis máximos individualizados por agrotóxico na água tratada baseados em estudos toxicológicos e epidemiológicos.

Os VMP estabelecidos para os agrotóxicos em estudo na água de abastecimento, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores Máximos Permitidos para o 2,4-D; 2,4,5-T e 2,4-DCP, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , na água de abastecimento, segundo diferentes normatizações.

Parâmetros	Portaria MS nº 2914/2011	CCE	Guia OMS	AWA	USEPA	Health Canada
2,4-D	-	0,1	30	30	70	100
2,4,5-T	-	0,1	9	-	-	-
2,4-D + 2,4,5T	30	-	-	-	-	-
2,4-DCP	-	-	-	200	-	900*

\* Padrão Organoléptico <  $0,3\mu\text{g.L}^{-1}$

Fonte: Brasil (2011); European Commission (1998); WHO (2011); AWA (2011), USEPA (2012) e Health Canada (2012).

### 3.2.3. Tratamento Convencional da Água

A escala geométrica dos contaminantes a serem removidos nos processos de tratamento da água para abastecimento público varia de material macroscópico, material particulado microscópico (bactérias, algas, vírus, material coloidal), moléculas orgânicas (agrotóxicos, componentes de combustíveis, solventes, dentre outros.) a íons (metais pesados, dureza, salinidade excessiva).

Existe uma variedade de tecnologias adequadas ao tratamento da água, mas as combinações ótimas de equipamentos e processos unitários dependem de diversos fatores. Dentre esses, destacam-se: a quantidade e qualidade das águas afluentes e efluentes, as propriedades dos poluentes e resíduos sólidos gerados e o custo do tratamento (CHEREMISINOFF, 2002).

O tratamento convencional é composto pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação ou flotação, filtração, fluoretação, cloração e estabilização final de pH. No Brasil, em torno de 50% das estações de tratamento de água empregam a tecnologia de tratamento convencional (SENS *et al.*, 2009). No entanto, trabalhos com os processos convencionais para tratamento de água demonstram que alguns agrotóxicos não são removidos (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

As melhores tecnologias disponíveis para remoção de contaminantes orgânicos em água de superfície são: aeração em coluna/torre, carvão ativado granular e em pó, aeração difusa, processos de oxidação avançada e de osmose inversa (CHEREMISINOFF, 2002).

Estudos laboratoriais afirmam que o tratamento convencional (TC) não remove o 2,4-D (CARDOSO, 2009; XI, MALLAVARAPU e NAIDU, 2010; LEAL 2013). Estudos em escala piloto apresentaram remoção de 20% (SENS *et al.*, 2009) no TC, e, entre 24 e 37% (GORZA, 2012) no TC utilizando pré-oxidação da água bruta. Estudo realizado em escala real, concluiu que a remoção de resíduos do 2,4-D é limitada ou insignificante em instalações utilizando tratamento convencional (BYRTUS *et al.*, 2004).

### **3.2.4. Remoção de Contaminantes com Carvão Ativado**

O carvão ativado pode ser usado para adsorver uma diversidade de contaminantes como compostos orgânicos naturais e sintéticos, subprodutos de desinfecção e constituintes inorgânicos (JUSOH, 2011; SALMAN, NJOKU e HAMEED, 2011; SNOEYINK e SUMMERS, 1999). Assim, a adsorção desempenha um papel importante na melhoria da qualidade da água, removendo moléculas específicas que causam gosto e odor, mutagenicidade e toxicidade.

Normalmente, a remoção dos agrotóxicos nas cadeias de produção de água é realizada através de carvão ativado (em pó ou granular) e através da oxidação por ozônio ou ozônio e peróxido de hidrogênio (BOUSSAHEL *et al.*, 2000).

No caso da adsorção, não se pode afirmar que qualquer tipo de carvão ativado (adsorvente) irá adsorver qualquer substância orgânica indesejável (adsorvato) na água (adsortivo). O conhecimento prévio das principais características dos diferentes tipos de carvão ativado, assim como dos compostos a serem adsorvidos, é necessário.

A solubilidade de um adsorvato está relacionada com a tendência da adsorção de uma molécula, de acordo com a sua afinidade com a água ou com o adsorvente (SNOEYINK e SUMMERS, 1999). O coeficiente de partição octanol-água ( $K_{OW}$ ) indica a afinidade que a molécula do herbicida tem em relação às fases polar e apolar. A constante de dissociação ácida (pKa) representa o potencial de dissociação da molécula do herbicida. A pressão de vapor e a Constante da Lei de

Henry estão relacionadas à volatilização do composto; quanto maiores os valores das referidas variáveis, mais voláteis os compostos.

Assim, considerando a solubilidade em água ( $900\text{mg.L}^{-1}$ ), baixo valor de  $K_{ow}$  (0,83) e polaridade (polar) do 2,4-D, sua adsorção em carvão ativado tende a ser reduzida, uma vez que o CA é um adsorvente hidrofóbico, apolar (ROZÁRIO, 2012). Além disso, quanto maior a diferença entre o pKa do 2,4-D (2,87) e o pH da solução afluyente à adsorção em CA, maior será o número de moléculas dissociadas, e portanto mais polares e solúveis em água.

A adsorção do 2,4-D em carvão ativado está mais associada aos carvões microporosos devido à largura da molécula ( $0,2074\text{nm}$ ) (MATSUI *et al.*, 2002 e CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006), e à estrutura desordenada do esqueleto carbônico do CA. A menor ordenação das camadas de átomos de carbono leva à criação de elétrons desemparelhados e valências livres no arranjo das nuvens eletrônicas, que influencia na adsorção de compostos polares como o 2,4-D (BANSAL e GOYAL, 2005).

Tratamentos utilizando o CAG devem atingir uma concentração final de 2,4-D igual a  $1\mu\text{g.L}^{-1}$  (WHO, 2011). Estudos utilizando leitos de carvão ativado granular precedidos de filtração rápida em sistemas convencionais de tratamento de água, obtiveram redução do 2,4-D com concentração inicial de  $2\mu\text{g.L}^{-1}$  a valores inferiores a  $0,1\mu\text{g.L}^{-1}$  (SENS *et al.*, 2009).

#### 3.2.4.1. *Características do carvão ativado*

Como o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado no tratamento de água, há uma grande variedade de carvões sendo fabricados e comercializados. As principais características do carvão dependem da origem do material empregado (vegetal, animal e mineral) e da ativação (física ou térmica e química) (DI BERNARDO; DANTAS e VOLTAN, 2011).

A maioria dos materiais com alto teor de carbono pode ser ativada. Essas matérias carbonáceas possuem certo grau de porosidade e uma área superficial que varia de

10 a  $15\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Durante a ativação, a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono e pode tornar-se superior a  $800\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . A taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza de matéria prima irão determinar a qualidade e o rendimento do CA (CLAUDINO, 2003).

A massa molecular das substâncias orgânicas a serem adsorvidas está diretamente relacionada ao tamanho dos poros dos grãos do carvão ativado. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os poros do carvão ativado podem ser classificados em função do diâmetro como microporos primários (menor que  $0,8\text{nm}$  ou  $8\text{Å}$ ), microporos secundários (entre  $0,8$  e  $2\text{nm}$  ou  $8$  e  $20\text{Å}$ ), mesoporos (entre  $2$  e  $50\text{nm}$  ou  $20$  e  $500\text{Å}$ ) e macroporos (maior que  $50\text{nm}$  ou  $500\text{Å}$ ).

Considerando o tamanho molecular do 2,4-D igual a  $2,074\text{Å}$  o mesmo será adsorvido nos microporos primários. A presença de mesoporos associada aos microporos favorece a distribuição das moléculas a serem adsorvidas. Assim, moléculas maiores que o 2,4-D, como por exemplo, a matéria orgânica natural, pode ser adsorvida pelos mesoporos reduzindo o bloqueio/obstrução dos microporos (NEWCOMBE *et al.*, 1997).

Dentre os parâmetros utilizados na caracterização física e química do CA destacam-se: número de iodo, massa específica aparente, pH, teor de cinzas, teor de umidade, área superficial específica, distribuição de porosidade e espectroscopia de infravermelho.

#### 3.2.4.2. *Adsorção em carvão ativado*

O processo de adsorção pode ser descrito como sendo um fenômeno de superfície que ocorre por mecanismos físicos ou químicos. A adsorção física é a mais comum nos processos de tratamento de água, sendo considerada reversível e menos específica que a adsorção química (SNOEYINK e SUMMERS, 1999).

Quando a reação é reversível, as moléculas continuam se acumulando na superfície do adsorvente até que a velocidade da reação direta (adsorção) se iguale com a



velocidade inversa (dessorção). Quando essa condição é alcançada, o equilíbrio entre as fases foi alcançado (SNOEYINK e SUMMERS, 1999).

Para avaliar a capacidade adsortiva dos carvões ativados é comum o uso das isotermas; os modelos matemáticos mais empregados são o de Freundlich e de Langmuir e Brunauer, Emmett e Teller (BET). As isotermas de adsorção foram classificadas tradicionalmente pela IUPAC (1982) em seis tipos, de acordo com o tipo de poro envolvido (Figura 5).

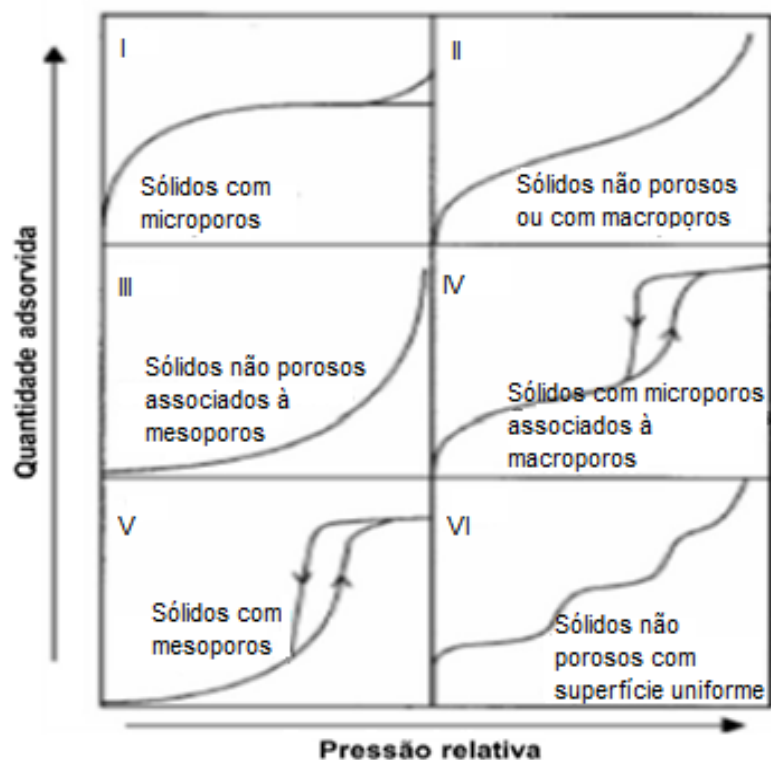


Figura 5 - Tipos de isotermas de adsorção  
Fonte: IUPAC (1982).

Outra forma de avaliar a capacidade adsortiva é através das colunas de leitos fixos. O comportamento da adsorção em um leito fixo baseia-se nas Zonas de Transferência de massa (VAZZOLER, 2005).

#### 3.2.4.3. Zona de transferência de massa e curva de ruptura em leitos fixos

No processo em coluna de CAG forma-se uma região onde está sendo realizada a adsorção, chamada zona de transferência de massa (ZTM) (Figura 6.a) (SNOEYINK

e SUMMERS, 1999). O CAG acima da ZTM foi completamente saturado com adsorvato, e a quantidade adsorvida por unidade de massa de CAG é zero. Na região abaixo da ZTM o CAG não está exposto ao adsorvato, então tanto a concentração da solução quanto do adsorvido são zero. Com a ZTM, o grau de saturação com adsorvato varia de 100(cem) por cento a zero.

O comprimento da ZTM (LZTM) depende da taxa de adsorção e da taxa de fluxo da solução. Tudo o que provoca um aumento na taxa de adsorção, tal como o menor tamanho da partícula de carbono, a temperatura mais elevada, um maior coeficiente de difusão do adsorvato, e ou uma maior força de adsorção do adsorvente, vai diminuir o LZTM. Nessas circunstâncias, o LZTM será suficientemente reduzido podendo ser assumido como nulo, aproximando-se do comportamento de fluxo em pistão ideal (Figura 6.b).

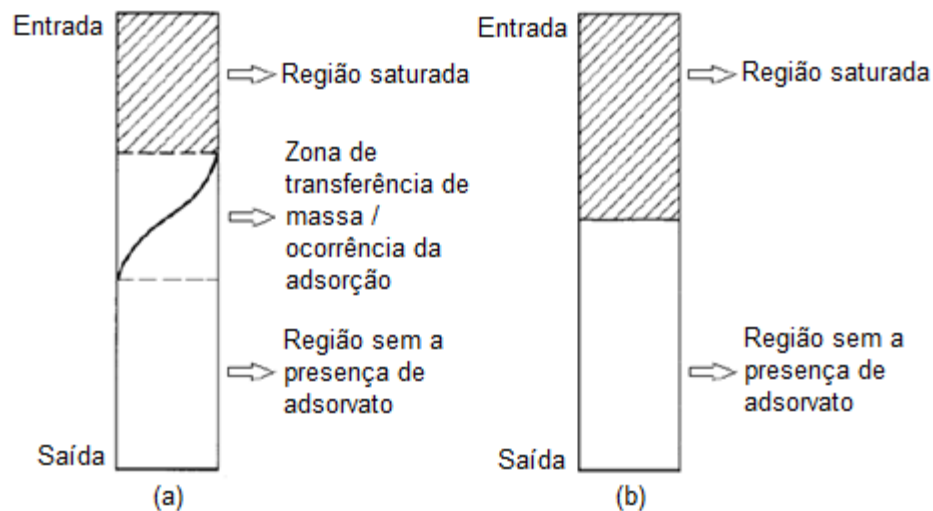


Figura 6 - Adsorção em coluna com ZTM (a) e sem ZTM (b)  
Fonte: Rozário (2012).

A concentração de ruptura de uma coluna é definida como a máxima concentração efluente aceitável. A curva de ruptura é um gráfico da concentração de efluente em função do volume tratado, tempo de tratamento, ou número de leitos com volumes tratados. A curva de ruptura é afetada pelos mesmos fatores que afetam o LZTM e da mesma maneira; será uma reta se LZTM=0. Ela pode ser utilizada para

determinar a taxa de utilização do CAG; quando a concentração do efluente atinge esse valor, o CAG deve ser substituído (SNOEYINK e SUMMERS, 1999).

A capacidade de adsorção do CA pode ser determinada conforme a Equação 1:

$$q_R = \frac{V}{M} (C_0 - C_R) \quad \text{Equação 1}$$

onde:

$q_R$  = capacidade de adsorção no ponto de ruptura, em mg de adsorvato/g de adsorvente;

$C_0$  = concentração inicial do adsorvato em fase aquosa, em mg.L<sup>-1</sup>;

$C_R$  = concentração do adsorvato em fase aquosa no ponto de ruptura, em mg.L<sup>-1</sup>;

$V$  = volume da solução, em L;

$M$  = massa do adsorvente, em g.

#### 3.2.4.4. *Interferência da matéria orgânica na adsorção*

Os fatores importantes que afetam a competição entre MON e os compostos orgânicos na adsorção incluem as características da MON, a distribuição de tamanho dos poros do CA e as concentrações relativas de MON e traços do composto orgânico a ser removido (SNOEYINK e SUMMERS, 1999; PELEKANI e SNOEYINK, 1999).

As substâncias húmicas são as principais responsáveis pela MON presente na água. (MATILAINEN *et al.*, 2002; DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011). A fração de MON de baixo peso molecular (BPM) consiste principalmente em ácidos fúlvicos que são mais solúveis, possuem menor média de peso molecular, e são mais altamente carregados que os ácidos húmicos. A MON de baixo peso molecular é mais difícil de ser removida que a de intermediário e elevado pesos moleculares; essas últimas podem ser facilmente removidas através da coagulação (MATSUI *et al.*, 2002).

A matéria orgânica natural de baixo peso molecular geralmente é considerada como a que proporciona maior competição na adsorção (HUMBERT *et al.*, 2008; KILDUF e WEBER JÚNIOR, 1994; NEWCOMBE *et al.*, 1997, MATSUI *et al.*, 1998). A MON de BPM diminui a eficácia do tratamento porque compete por sítios de adsorção com os compostos alvos; já a MON de elevado peso molecular atua bloqueando os poros (ROZÁRIO, 2012; HUMBERT *et al.*, 2008 e ALLPIKE *et al.*, 2005).

A cromatografia de exclusão molecular de alta precisão pode ser empregada para determinar a distribuição dos pesos moleculares da MON presente na água. Na cromatografia de exclusão molecular as substâncias são separadas com base no seu peso molecular e fatores como carga, estrutura molecular e hidrofobicidade (VUORIO *et al.*, 1998; PELEKANI e SNOEYINK, 1999; NISSINEN *et al.*, 2001; CHOW *et al.*, 2008). Porém, algumas medidas da existência de MON podem ser efetuadas por parâmetros indiretos que, embora tenham limitações, fornecem informações importantes. Dentre essas medidas, destacam-se: a cor verdadeira, absorvância UV 254nm, concentração de carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD) e potencial de formação de trihalometanos (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; ALVARENGA, 2010).

#### 3.2.4.5. *Aplicação do carvão ativado*

O carvão ativado pode ser empregado em pó ou granular. Há uma grande variedade de granulometrias de carvões ativados disponíveis no mercado, sua escolha dependerá do fim a que se destina. Aberturas maiores que a malha 80Mesh (0,177mm) são consideradas como carvão ativado granular. Existem na literatura referências aos dois tipos de aplicação, pó e granular, sendo recomendados pela OMS como tecnologia para remoção da maioria dos compostos orgânicos, entre eles os agrotóxicos (USEPA, 2012).

A escolha entre o CAP ou CAG é função de fatores técnico econômicos, da funcionalidade operacional da estação de tratamento da água (ETA) e de aspectos cinéticos do processo de adsorção (FERREIRA FILHO, 1996). Caso o problema a ser tratado ocorra praticamente durante o ano todo, do ponto de vista econômico, a

melhor opção será a utilização do CAG. O CAG apresenta também, a vantagem de poder ser regenerado e ou reativado após a utilização. O CAG é utilizado em colunas ou camas que permitem alcançar maior capacidade de adsorção e um controle mais fácil do processo. O local de aplicação também influencia na capacidade adsorptiva do carvão ativado, assim as vantagens e desvantagens deverão ser analisadas conforme o caso. Considerando a interferência da MON presente na água, normalmente o CAG é aplicado no tratamento após a filtração (SNOEYINK e SUMMERS, 1999; AWWA, 2005; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Após a utilização, o carvão ativado com a presença do residual de agrotóxicos deve ser destinado ao desaguamento e aterro industrial (Brasil, 2010; ESPÍRITO SANTO, 2009).

### 3.3. DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS HERBICIDAS

#### **3.3.1. Detecção e Quantificação de Agrotóxicos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência**

A cromatografia líquida tem sido amplamente utilizada para detecção, separação e quantificação de compostos, podendo ser aplicada a uma extensa gama de substâncias, inclusive os agrotóxicos. A sigla HPLC é proveniente da expressão inglesa *High Performance Liquid Chromatography*, que foi traduzida no Brasil como Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Os limites de detecção alcançados pela cromatografia líquida de alta eficiência são em níveis de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (CAPPELINI, 2008).

Na técnica de cromatografia uma mistura tem seus componentes distribuídos seletivamente em duas fases: uma fixa de grande área superficial denominada de fase estacionária e outra chamada de fase móvel. As fases estacionária e móvel são escolhidas para que, de acordo com suas especificidades, os analitos migrem de forma diferenciada, permitindo a sua detecção e quantificação (LANÇAS, 2004 e COLLINS, BRAGA e BONATTO, 2009).

O sistema de cromatografia (Figura 7) é essencialmente composto por um sistema de distribuição de solventes, uma bomba, uma válvula de injeção de amostra, um módulo em coluna para a separação dos compostos com termostato, um detector e uma interface/estação de controle.

Basicamente, a amostra contendo a mistura de componentes é injetada no sistema, sob alta pressão, e arrastada através da coluna de separação pela fase móvel. Na coluna os compostos são separados em função de sua afinidade pela fase móvel e a fase estacionária que a compõe. Em seguida o detector, acoplado ao equipamento, identifica o componente de interesse e emite um sinal elétrico absorvido pelo software gerenciador. O resultado é expresso em monitor de microcomputador sob a forma de pico, cuja área ou altura é proporcional à concentração do componente em estudo (HARRIS, 2001). Antes da coluna pode ser utilizada uma pré-coluna para proteção da coluna.

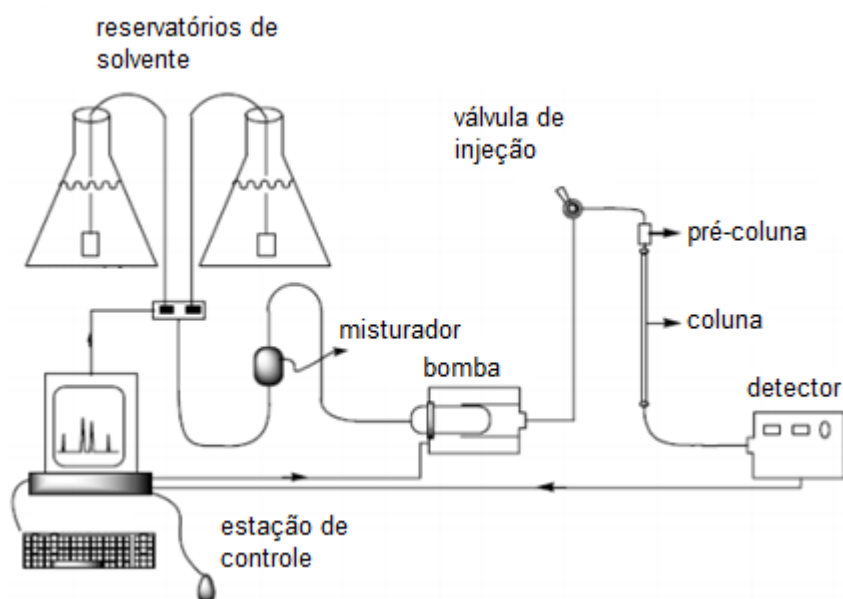


Figura 7 - Componentes básicos de um cromatógrafo líquido de alta eficiência  
Fonte: Gomes (2009).

### 3.3.2. Extração em Fase Sólida

Dependendo da concentração da substância em estudo na amostra, para sua detecção e quantificação através da cromatografia pode ser necessário concentrá-la.

Considerando analitos na ordem de microgramas, pode se fazer o uso da extração em fase sólida (EFS). Segundo Rossi (2010), a técnica de extração em fase sólida consiste na separação líquido-sólido baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão. Os grupos funcionais ligados à fase sólida atraem os compostos hidrofóbicos presentes na amostra por meio de interações de Van der Waals e os extraem da solução aquosa. A EFS emprega sorventes recheados em cartuchos nas formas de discos ou seringa. A eluição da amostra ocorre por gravidade ou pressão com o auxílio de uma seringa ou bomba a vácuo (LANÇAS, 2004).

As etapas da extração resumem-se em: ativação ou condicionamento do sorvente; percolação da amostra/sorção dos analitos no sorvente; lavagem para eliminação dos interferentes da matriz (*clean up*) e eluição com a concentração dos compostos de interesse/analitos (CALDAS *et al.*, 2011). As etapas da EFS são ilustradas na Figura 8.

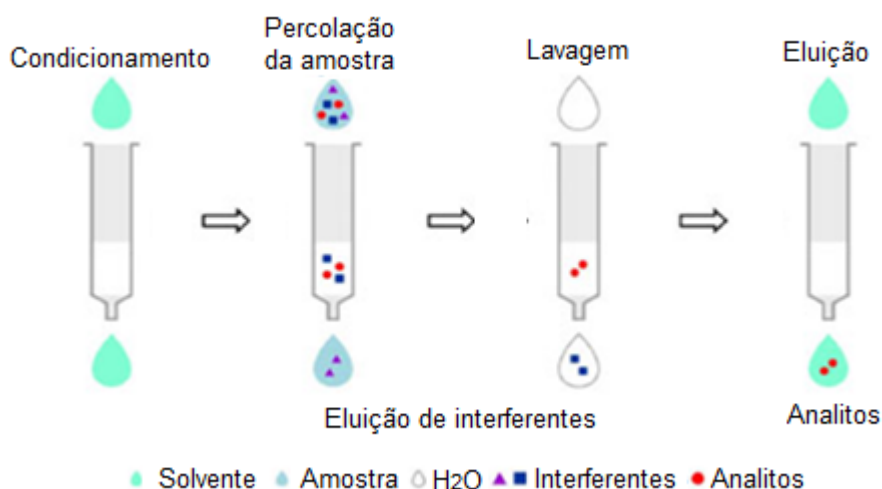


Figura 8 - Etapas envolvidas na EFS  
Fonte: Caldas *et al.* (2011).

### 3.3.3. Validação do Método Analítico

Todos os métodos utilizados para a determinação quantitativa de compostos devem ser validados. A validação garante que os dados obtidos numa pesquisa

representam a realidade e que a metodologia desenvolvida está calibrada para uma determinada finalidade ou que os procedimentos analíticos adotados foram eficientes (RIBANI *et al.*; 2004). Dependendo da documentação disponível sobre um método, variados graus de verificação são recomendados. Assim, a validação pode ser completa ou parcial.

No Brasil duas agências estão credenciadas para a verificação e credenciamento de laboratórios de ensaios: a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). Estes órgãos disponibilizam guias para procedimento de validação de métodos analíticos: Resolução nº 899/2003 (BRASIL, 2003) e DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2010). A Validação em métodos de análise de agrotóxicos, também pode ser baseada na norma ABNT NBR 14029 – Agrotóxicos e afins - Validação de Métodos Analíticos (ABNT, 2005).



## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. MANANCIAL DE ESTUDO

A água bruta utilizada na pesquisa foi a mesma captada pela ETA Carapina para o abastecimento público. A ETA Carapina é operada pela concessionária pública de abastecimento, a Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN), e abastecida pelas águas do rio Santa Maria da Vitória. A bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória (Figura 9) se situa na região central do estado do Espírito Santo.

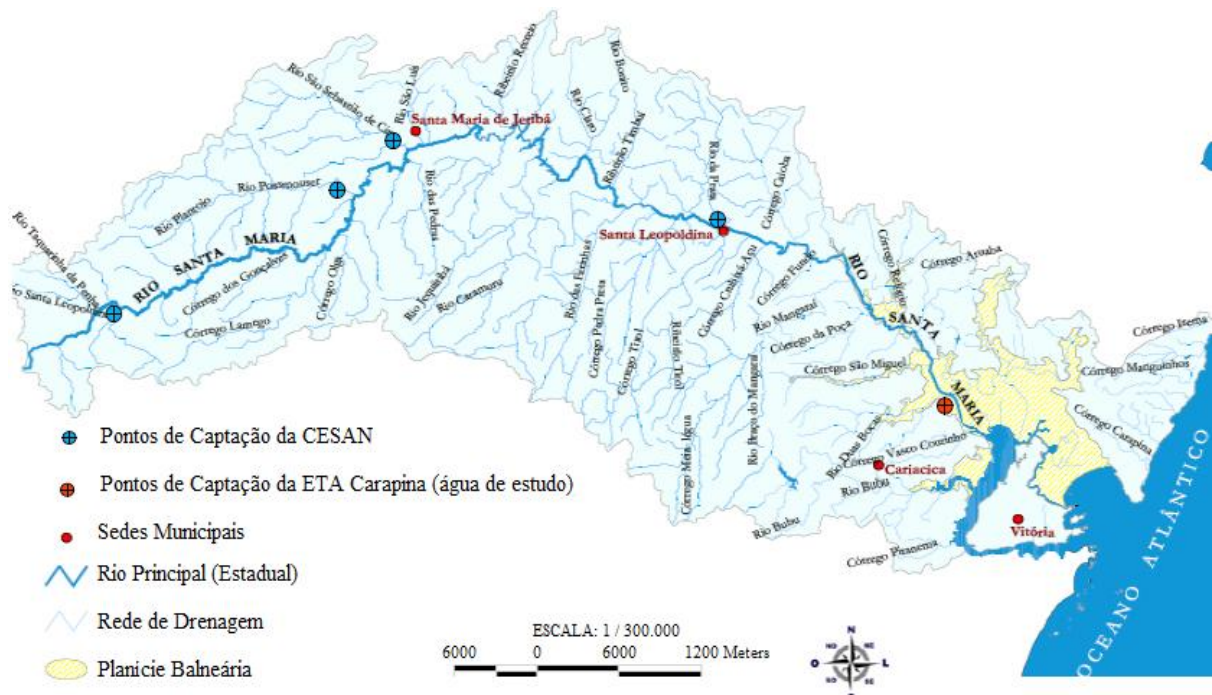


Figura 9 - Mapa da Bacia Hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória/ES, Brasil  
Fonte: Gorza (2012).

A bacia do rio Santa Maria da Vitória, com área de drenagem de cerca de 1800km<sup>2</sup>, é limitada a leste pela baía de Vitória, ao Norte e a Oeste pelas bacias dos rios Reis Magos e Doce e ao Sul com a bacia do rio Jucu. A bacia nasce aos 1.100m de altitude, em Santa Maria de Jetibá e deságua na baía de Vitória, após percorrer

122km. Apresentando uma vazão média de  $19\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ , suas águas abastecem a região continental de Vitória e o município da Serra, além de serem utilizadas na geração de energia elétrica e irrigação. Conforme as características climáticas da região, o período de estiagem compreende os meses de abril a setembro e o período chuvoso compreende os meses de outubro a março.

#### 4.2. INSTALAÇÃO PILOTO

Localizada na ETA de Carapina no município de Serra/ES, a Instalação Piloto (IP) foi projetada para pesquisar a remoção de agrotóxicos em processos convencionais e por adsorção em carvão ativado granular.

A IP foi projetada para uma vazão nominal de  $1000\text{L}.\text{h}^{-1}$ , com fluxo descendente por gravidade, sendo composta pelas seguintes unidades:

- Captação e adutora de água bruta;
- Caixa de entrada e mistura rápida;
- Floculação;
- Decantação;
- Filtração rápida;
- Coluna de adsorção por carvão ativado granular e
- Tanque de contato.

Para permitir a avaliação da adsorção ao longo da coluna de CAG, a mesma foi subdividida em duas alturas: CAG5 - a 5cm do início do leito e CAGf - no final da coluna.

O arranjo hidráulico da IP possibilitava a passagem opcional da água filtrada pela CCAG, permitindo a realização de ensaios utilizando o tratamento convencional ou o tratamento convencional associado à adsorção em CAG. Algumas adaptações (Figura 10) foram realizadas para desviar parte do efluente dos filtros rápidos para o

tanque de contato e parte para a CCAG. Nessa nova conformação foi possível realizar ensaios concomitantes utilizando o tratamento convencional e o tratamento convencional associado à adsorção em CAG. Assim, a água bruta apresentando as mesmas características e mesma concentração do herbicida foi submetida aos dois tratamentos, sendo o efluente da coluna de CAG submetido à desinfecção em sistema de batelada.

As características da coluna de CAG, instalada após os filtros rápidos e construída em tubo PVC Vinilfer com diâmetro de 25cm, são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características da coluna de carvão ativado granular

Diâmetro da coluna (cm)	25
Vazão nominal (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,4
Taxa de escoamento (m.h <sup>-1</sup> )	10
Altura do leito (cm)	95
Material do leito	carvão ativado granular
Granulometria (mesh)	08 x 30
(mm)	0,59 x 2,38
Massa de CA até o ponto CAG5 (g)	1423
Massa de CA no ponto CAGf (g)	27033

Nas Figuras 10 e 11 são apresentadas, respectivamente, a vista geral e uma foto da instalação piloto onde foram realizados os experimentos. Mais informações sobre as unidades que compõem a IP são apresentadas no APÊNDICE A.

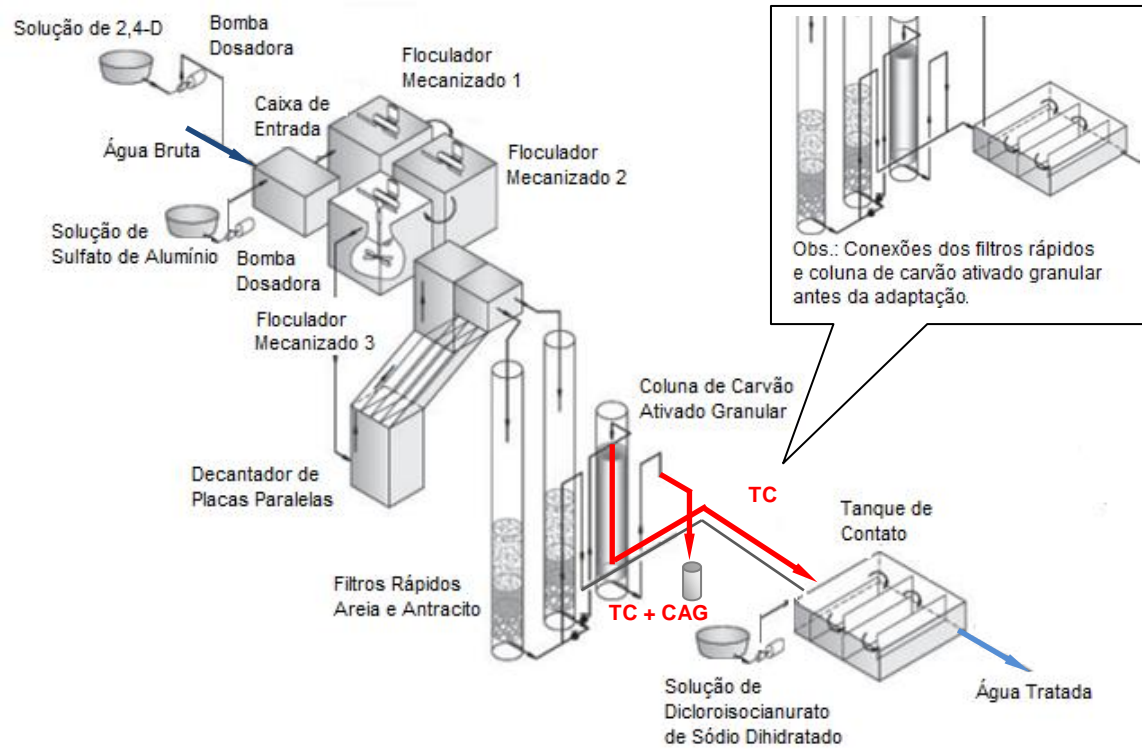


Figura 10 - Vista geral da Instalação Piloto - TC: tratamento convencional e TC+CAG: tratamento convencional associado à adsorção em carvão ativado granular

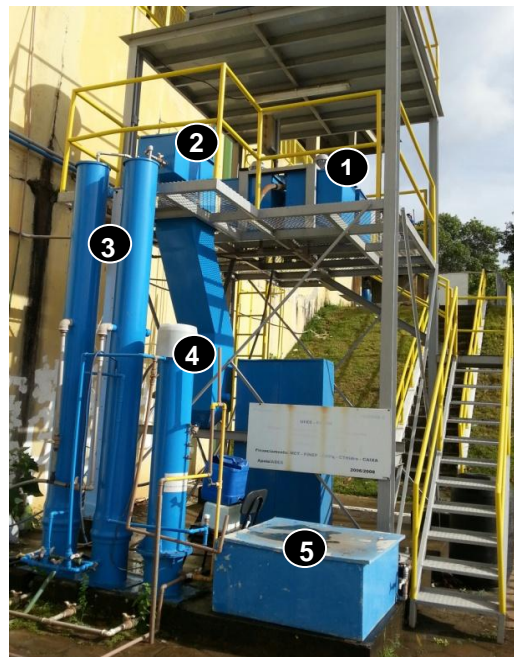


Figura 11 - Foto da Instalação Piloto - 1: Floculadores, 2: Decantador, 3: Filtros Rápidos, 4: Coluna de CAG e 5: Tanque de Contato

### 4.3. ETAPAS DO ESTUDO

#### 4.3.1. Seleção e Caracterização do Carvão Ativado Granular

O CAG utilizado no experimento foi o CA BCARBON 350 8x30mesh (2,38 x 0,59mm) fabricado a partir da casca de coco e já utilizado em outros estudos realizados por Loureiro (2012). O carvão foi fornecido pela empresa Bahiacarbon Agroindustrial Ltda e, para sua caracterização, foram avaliados os seguintes parâmetros: número de iodo, massa específica aparente, pH, teor de cinzas, teor de umidade, área superficial específica, distribuição de porosidade e espectroscopia de infravermelho.

Os parâmetros e unidades, metodologias e equipamentos utilizados na caracterização são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Relação dos parâmetros e unidades, metodologias e equipamentos utilizados na caracterização do CAG

Parâmetro	Metodologia	Equipamento
Número de iodo (mg.g <sup>-1</sup> )	MB-3410 - ABNT	-
Massa específica aparente (g.cm <sup>-3</sup> )	MB 3413 - ABNT	-
pH	D 6851/02 - ASTM	pHmetro digital de bancada - Denver Instrument UB-10
Teor de cinzas (%)	D 2866/99 - ASTM	Mufila
Teor de umidade (%)	D 2867/04 - ASTM	Mufila
Área superficial específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	BET N <sub>2</sub> 77 K	Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption
Distribuição de porosidade	QSDFT	Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption
Espectroscopia de infravermelho	FTIR	FT-MIR FTLA 200 Bomem

### 4.3.2. Definição das Dosagens dos Reagentes

O coagulante e dosagem utilizados foram definidos a partir do diagrama de coagulação desenvolvido por Leal (2013) para a água proveniente da ETA com qualidade próxima à utilizada nos testes. Foram realizados ainda, ensaios de bancada com equipamento jarreste da CESAN e ensaios na IP, tendo sempre como parâmetro o limite de turbidez estabelecido na Portaria MS nº 2.914/2011. O coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio líquido cedido pela CESAN, cuja solução foi preparada com água destilada na concentração de 0,5%.

Considerando fatores limitantes na aquisição do desinfetante, foi empregado o produto comercial dicloroisocianurato de sódio dihidratado com 25% de cloro disponível. O ensaio para a determinação da demanda do desinfetante foi realizado em equipamento jarreste, e adaptado conforme metodologia para determinação do consumo de oxidante na pré-oxidação recomendada por DiBernardo, Dantas e Voltan (2011).

As dosagens de cloro ativo utilizadas no ensaio levaram em consideração a Portaria MS nº 2.914/2011. Segundo a portaria, é obrigatória a manutenção de, no mínimo,  $0,2\text{mg.L}^{-1}$  de cloro residual livre (CRL) em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede). O teor máximo recomendado em qualquer ponto do sistema de abastecimento é de  $2\text{mg.L}^{-1}$ , e, o VMP de  $5\text{mg.L}^{-1}$ .

Para a realização do ensaio de jarreste a solução desinfetante foi preparada com uma concentração de cloro ativo de  $1\text{g.L}^{-1}$ , diluindo-se 4g de dicloroisocianurato de sódio dihidratado em 1L de água destilada. Volumes variados da solução desinfetante foram adicionados às cubetas do suporte de dosagem simultânea para a obtenção de concentrações de cloro iguais a: 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75 e  $2,0\text{mg.L}^{-1}$ . Os seis jarros foram simultaneamente preenchidos com água filtrada até a obtenção de 2L, à temperatura constante. O equipamento então foi ligado e a rotação (21rpm) ajustada para um gradiente de velocidade de  $10\text{s}^{-1}$ . Os volumes de solução desinfetante foram adicionados aos seis jarros e simultaneamente foi acionado o cronômetro. Após o tempo de contato de 30min o equipamento foi desligado e foi coletada uma amostra de cada jarro. A água de estudo foi caracterizada quanto aos parâmetros: temperatura, pH, turbidez, cor verdadeira e aparente e CRL.

Considerando que o estudo para determinação dos reagentes buscou a otimização do consumo dos produtos químicos, foi adotada como apropriada a menor dose de coagulante e desinfetante, na faixa de pH estabelecida, que promoveu resultados de turbidez e CRL dentro dos parâmetros estabelecidos pela Portaria MS nº 2914/2011 (BRASIL, 2011). Considerando os testes preliminares realizados na IP, não houve necessidade da correção do pH na etapa da coagulação, e portanto não foi utilizado produto alcalinizante nem acidificante.

As características dos produtos químicos e concentrações utilizadas nos ensaios de tratabilidade são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Características dos produtos químicos e concentrações utilizadas nos ensaios de tratabilidade da água

Produto Químico	Características	Concentrações utilizadas
Sulfato de Alumínio	Líquido alaranjado Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .14-18 H <sub>2</sub> O Alumínio solúvel (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 7,5% Ferro solúvel (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 1,2% Material insolúvel: 0,1% Acidez livre (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ): 1,0%	5,0 a 10,0mg.L <sup>-1</sup>
Dicloroisocianurato de Sódio	Pó branco NaCl <sub>2</sub> (NCO) <sub>3</sub> Cloro disponível: 25% (m/m)	0,75 a 2,00mg.L <sup>-1</sup>

### 4.3.3. Metodologia de Detecção e Quantificação dos Agrotóxicos

#### 4.3.3.1. Método cromatográfico

A detecção e quantificação dos herbicidas 2,4-D e 2,4,5-T e metabólito 2,4-DCP foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência. O método foi desenvolvido e validado por Leal (2013) e Souza (2014) e encontrava-se em uso durante o desenvolvimento deste estudo.

A cromatografia foi realizada em fase reversa e para a quantificação de cada herbicida foi considerado o comprimento de onda de absorção máxima, sendo 200nm para o 2,4-D e 2-4-DCP e 206nm para o 2,4,5-T.

As análises foram realizadas em cromatógrafo líquido da marca Shimadzu CBM-20A com desgaseificador DGU 20AS, bombas LC-20AT, injetor automático SIL-20AHT, forno CTO-20A e detector de arranjo de diodos (DAD) SPD-M20A. As soluções utilizadas como fases móveis foram filtradas em membrana para solventes orgânicos (47mm, 0,22µm) e desgaseificadas em banho ultrassônico (LimpSonic®) à vácuo. A solução 10mM formiato de amônio (NH<sub>4</sub>COOH) foi submetida a desgaseificação por 15 minutos e, considerando ser mais volátil, a acetonitrila (ACN) foi desgaseificada por 08 minutos. Previamente à análise cromatográfica, as amostras de água foram filtradas e transferidas para vials, os quais foram conservados a 4°C.

Os parâmetros e condições do método cromatográfico são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Parâmetros e condições do método cromatográfico

Fase estacionária	Coluna XTerra MS C18, end-capping, 3,5µm, 150 mm x 4.6 mm
Fase móvel	47:53 v/v (ACN: NH <sub>4</sub> COOH pH 2,0)
Qualificação - DAD (nm)	190-300
Tipo de eluição	isocrática
Fluxo da fase móvel (mL.min <sup>-1</sup> )	1,2
Temperatura da coluna (°C)	30-32
Volume de injeção µL	50
Tempo de análise (min)	6

#### 4.3.3.2. Extração em fase sólida

Considerando a baixa concentração remanescente dos herbicidas no final da coluna de CAG e na etapa subsequente de desinfecção, a extração em fase sólida foi utilizada para concentrar as amostras coletadas. O método de extração utilizado foi desenvolvido e validado por Souza (2014) e encontrava-se em uso durante este estudo.



Na extração foi utilizado o cartucho C-18 empacotado com o polímero octadecil quimicamente ligado à sílica, da marca Agilent, 500mg, 6mL. Ao extrato concentrado resultante da EFS foi adicionado 1mL de água ultrapura filtrada. Os extratos concentrados das amostras foram filtrados e transferidos para vials para a análise cromatográfica. Cada amostra foi submetida ao mesmo processo e os vials preparados foram conservados a 4°C. O procedimento da EFS é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Procedimentos da EFS em função das etapas

<b>Etapa</b>	<b>Procedimento</b>
Preparo das amostras	acidificação da amostra ácido fosfórico a pH 2,0
Condicionamento dos cartuchos	ativação com 10mL de acetonitrila filtrada e equilíbrio com 10 mL de água ultrapura filtrada
Percolação da amostra	passagem de 50mL de amostra a vazão entre 2 e 4mL.min <sup>-1</sup>
Lavagem do cartucho	5mL de água ultrapura filtrada, descarte do eluato e secagem do leito adsorvente durante 10min
Eluição do analito	1mL de acetonitrila filtrada

#### 4.3.3.3. Confirmação do grau de confiabilidade do método cromatográfico

O método cromatográfico desenvolvido e validado por Leal (2013) e Souza (2014) foi parcialmente validado, considerando a ampliação da faixa de trabalho para 20 a 300µg.L<sup>-1</sup>. A validação foi realizada segundo os critérios: linearidade, sensibilidade, precisão, limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD), conforme estabelecidos no DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2010) e Resolução nº 899/2003 (BRASIL, 2003).

Para preparar soluções estoques individuais dos analitos foram utilizados padrões analíticos dos agrotóxicos 2,4-D e 2,4,5-T e do metabólito 2,4-DCP, da marca Sigma – Aldrich, com 99% de pureza. As soluções com concentração igual a 0,1g.L<sup>-1</sup> foram preparadas através da dissolução de 10mg do analito em 100mL de acetonitrila (JT Backer grau HPLC) e mantidas em frascos âmbar à 4°C. A acetonitrila (ACN) foi previamente filtrada em membrana filtrante para solventes orgânicos (47 mm, 0,22µm, Sartorius).

A partir das soluções de estoque dos analitos, foram preparadas diferentes concentrações de soluções de trabalho (mistura dos três analitos) em água ultrapura. A água ultrapura utilizada foi produzida com o sistema Milli-Q (Millipore) e filtrada em membrana filtrante de acetato de celulose (47mm, 0,45 $\mu$ m, Sartorius).

#### i. Linearidade

A linearidade foi avaliada através da construção das curvas de calibração analítica. Foi utilizada a água ultrapura e contaminada com os analitos em estudo (2,4-D; 2,4-DCP e 2,4,5-T) nas concentrações de 20, 30, 50, 76, 100, 126, 150 e 300 $\mu$ g.L<sup>-1</sup>.

A linearidade foi determinada pela análise da regressão linear da área do sinal versus a concentração dos analitos, sendo calculados os seguintes parâmetros: o coeficiente de correlação ( $r$ ) e o de determinação ( $R^2$ ), intersecção com o eixo das ordenadas e coeficiente angular ( $\alpha$ ).

#### ii. Sensibilidade

A sensibilidade foi obtida pela inclinação da curva analítica (INMETRO, 2010). Quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível é o método (LANÇAS, 2009).

#### iii. Precisão

Conforme Resolução n°. 899 da ANVISA (BRASIL, 2003), a avaliação da precisão do método foi realizada através da análise das soluções padrões dos analitos preparadas em triplicata e nas concentrações de 20, 150 e 300 $\mu$ g.L<sup>-1</sup>. Os resultados

foram expressos através do desvio padrão relativo (DPR) e coeficiente de variação (CV).

#### iv. Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD), conforme Resolução n°. 899 da ANVISA (BRASIL, 2003), foi a menor quantidade do analito presente na amostra que pôde ser detectada, mas não necessariamente quantificada. O LD foi baseado nos parâmetros da curva analítica, que é estatisticamente mais confiável (RIBANI *et al.*, 2004). Para assegurar esses valores, foram preparadas soluções próximas às concentrações encontradas e analisadas. A curva também foi inspecionada visualmente, evitando-se a confiança cega nos coeficientes de correlação.

O limite de quantificação (LQ) foi a menor quantidade do analito na amostra determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas pela ANVISA (BRASIL, 2003).

### **4.3.4. Operação da Instalação Piloto**

#### *4.3.4.1. Adaptação e preparo da coluna de CAG*

Conforme apresentado anteriormente, a IP foi adaptada para permitir que parte do efluente dos filtros rápidos fosse desviada para o tanque de contato e parte para a CCAG. Assim foi possível realizar concomitantemente o tratamento convencional e tratamento convencional associado à adsorção em CAG.

Nos testes concomitantes do TC e TC+CAG o efluente dos filtros rápidos (TC) foi direcionado ao tanque de contato, enquanto o efluente da CCAG (TC+CAG) foi

transferido para vasilhames menores. Nos dois tratamentos a desinfecção foi promovida utilizando o mesmo tempo de contato de 30min.

A coluna de adsorção foi preparada com a colocação de uma grade e a manta geotêxtil bidim 100% poliéster em sua base. Devido à sua estrutura porosa e permeável a manta permite a rápida percolação de água, retendo, porém, as partículas do CAG. Após, a colocação da manta, foi realizado o preenchimento com carvão até uma altura de leito de 95cm, totalizando 27kg. O carvão então foi embebido e totalmente submerso em água filtrada, cuja alimentação ascendente foi realizada a uma taxa baixa o suficiente para evitar a ressuspensão do carvão. A baixa velocidade objetiva ainda, a expulsão do ar permitindo a penetração da água nos poros do CAG e a lavagem dos resíduos sólidos indesejáveis que podem diminuir a taxa de filtração (CLEASBY e LOGSDON, 1999). Uma vez preparada a coluna de adsorção, não houve a substituição do carvão ativado, permanecendo o mesmo durante todos os ensaios.

A Figura 12 apresenta o esquema da coluna de carvão ativado granular com a altura do leito e do ponto de coleta parcial CAG5.

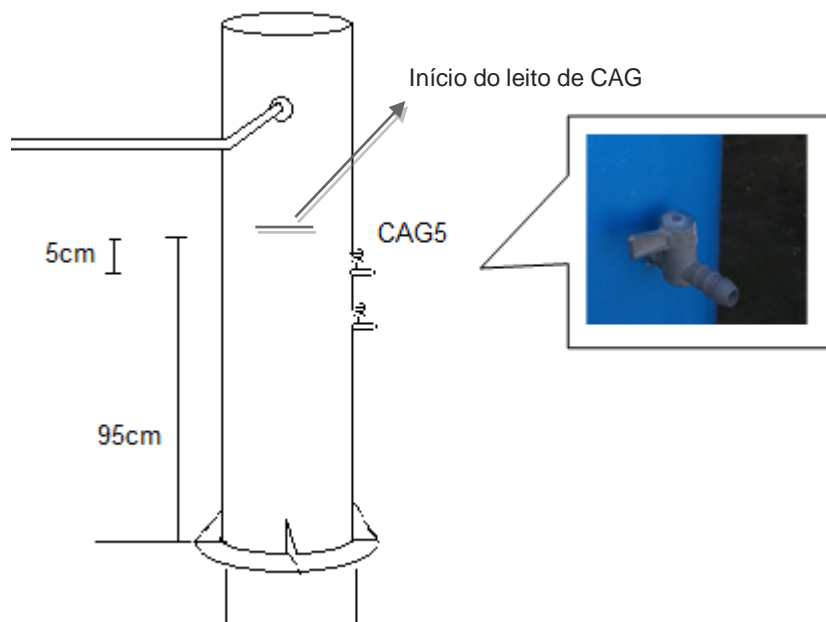


Figura 12 - Esquema da coluna de carvão ativado granular com altura do leito e do ponto de coleta parcial CAG5

#### *4.3.4.2. Contaminação da água bruta com o herbicida 2,4-D*

Considerando que o composto 2,4,5-T foi proibido, e portanto não pode ser comercializado, esse não foi adicionado à água. Porém, uma vez que o VMP estabelecido na Portaria MS nº 2914/2011 prevê o somatório dos herbicidas 2,4-D e 2,4,5-T, esse também foi avaliado na cromatografia. Com relação ao 2,4-DCP, embora a Portaria não estabeleça limite, sua avaliação se justifica por ser o principal produto de degradação do 2,4-D.

A dosagem do herbicida 2,4-D utilizada nos ensaios foi determinada com base no VMP da Portaria MS nº 2914/2011 e estudos desenvolvidos por Rozário (2012) e Gorza (2012). As soluções de 2,4-D foram preparadas com água destilada a partir do produto comercial DMA 806 BR-DOW, cujo princípio ativo é o ácido 2,4-diclorofenóxiacético. Após o preparo, as soluções foram armazenadas em bombonas plásticas leitosas e mantidas ao abrigo da luz. Durante os ensaios a homogeneização da solução de 2,4-D foi promovida pela utilização de ar comprimido. Para dosagem do herbicida na água bruta, foi utilizada bomba dosadora diafragma em ponto da tubulação localizado antes da caixa de entrada da água na IP.

#### *4.3.4.3. Ensaios na instalação piloto*

Inicialmente, a instalação piloto foi operada exclusivamente com o tratamento convencional da água bruta sem a contaminação com o 2,4-D. O TC foi realizado seguindo as etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção.

Estabelecidos os procedimentos operacionais e dosagens de reagentes a serem utilizados no tratamento, foram realizados os ensaios para avaliação da remoção do 2,4-D, através do tratamento convencional (TC) e tratamento convencional associado à adsorção em CAG (TC+CAG). Os ensaios foram realizados no segundo semestre de 2014, perpassando os períodos de estiagem e chuvoso.

Na Figura 13 é apresentado o fluxograma dos tratamentos na IP e os pontos de coleta com os parâmetros analisados.

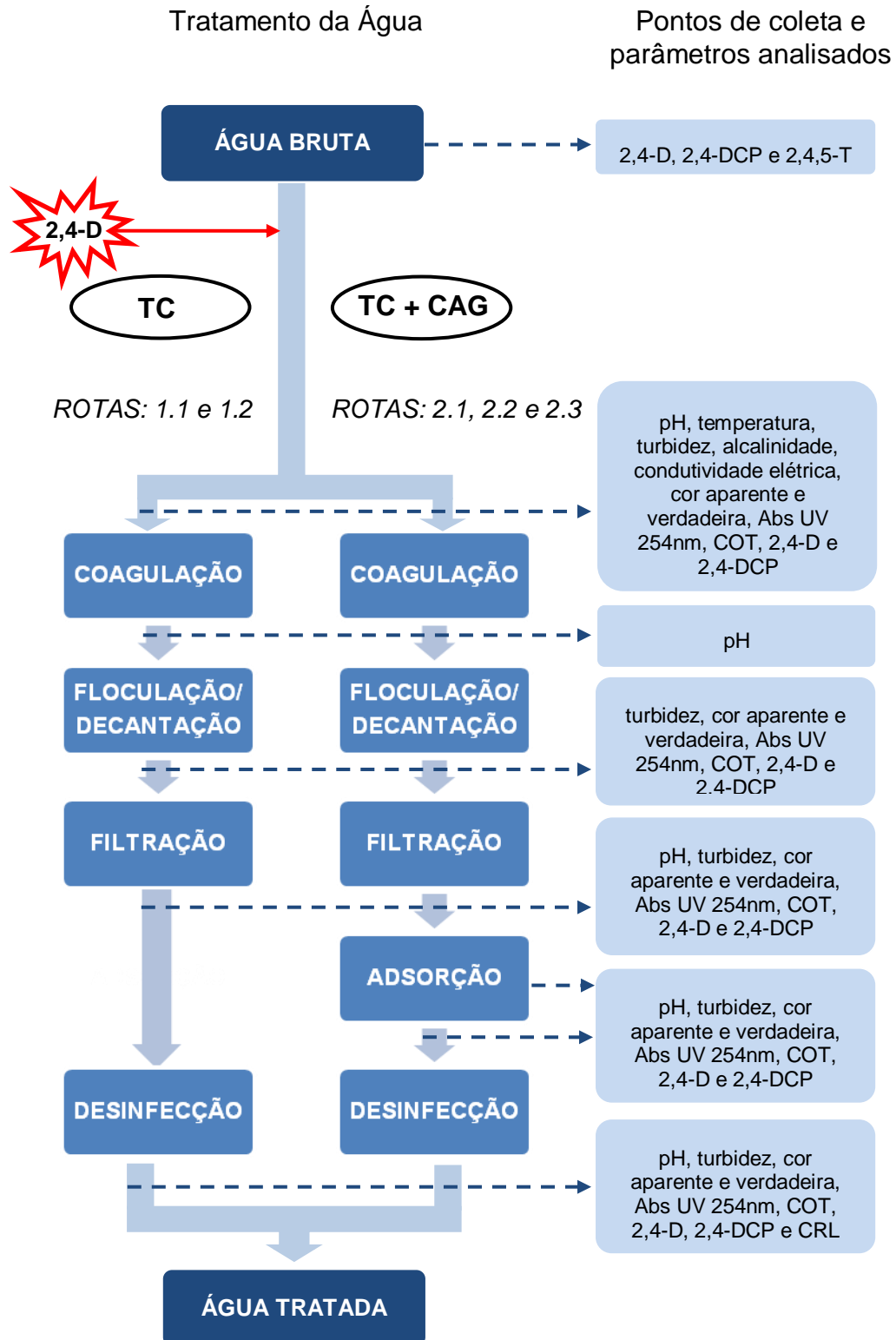


Figura 13 - Fluxograma do tratamento na IP e pontos de coleta com parâmetros analisados

As soluções do coagulante e desinfetante foram preparadas diariamente com água destilada, armazenadas em bombonas plásticas leitosas e mantidas ao abrigo da luz. As dosagens de reagentes a serem utilizadas foram revistas de acordo com a qualidade da água bruta a ser tratada e as bombas dosadoras utilizadas foram aferidas com frequência mínima diária.

O tempo decorrido entre o início de cada ensaio e a primeira coleta foi definido como tempo de estabilização. Os ensaios foram realizados com carreiras diferenciadas, inicialmente foram adotados tempos menores e depois as carreiras foram aumentadas. A IP não era automatizada e o acesso à mesma dependia de autorização da CESAN, limitando-se ao horário comercial. Assim, houve restrição no controle da qualidade da água durante o período noturno e as coletas foram limitadas ao período diurno.

Os ensaios realizados foram:

**Rota 1** - Tratamento convencional da água bruta contaminada com o herbicida 2,4-D.

Foram realizados dois ensaios que objetivaram avaliar a remoção do herbicida 2,4-D no tratamento convencional. O tratamento seguiu as etapas de contaminação da água bruta com o 2,4-D, coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção.

Rota 1.1. O ensaio foi realizado com uma carreira de 10h e tempo de estabilização de 4h. Foram realizadas coletas da água em quatro tempos com intervalos de 2 horas entre as coletas. As coletas foram realizadas em cinco pontos do tratamento: água bruta contaminada com 2,4-D (ABC) e efluentes da coagulação, decantação, filtração e desinfecção.

Rota 1.2. O ensaio foi realizado com uma carreira de 30h e tempo de estabilização de 4h. Foram realizadas coletas da água em quatro tempos com intervalos diferenciados: 2 horas entre as três primeiras coletas e 22 horas entre a terceira e última coletas. As coletas foram realizadas em cinco pontos do tratamento: água bruta contaminada com 2,4-D e efluentes da coagulação, decantação, filtração e desinfecção.

**Rota 2** - Tratamento convencional da água bruta contaminada com o herbicida 2,4-D associado à adsorção em coluna de carvão ativado granular.

Foram realizados três ensaios que objetivaram avaliar a remoção do herbicida 2,4-D no tratamento convencional associado à adsorção em carvão ativado granular e o decaimento da adsorção em CCAG. O tratamento seguiu as etapas de contaminação da água bruta com o 2,4-D, coagulação, floculação, decantação, filtração, adsorção e desinfecção.

Com relação à CCAG em todos os testes foram realizadas duas coletas: uma na altura parcial CAG5 e outra no final da coluna, CAGf.

Rota 2.1. O ensaio foi realizado com uma carreira de 48h e tempo de estabilização de 4h. Foram realizadas cinco coletas da água com intervalos de tempo diferenciados: 2horas entre as três primeiras coletas, 22horas entre a terceira e quarta coletas e 18horas entre a quarta e quinta coletas. Essa última coleta teve como objetivo avaliar o decaimento da adsorção no leito de CAG. As coletas foram realizadas em sete pontos do tratamento: água bruta contaminada com 2,4-D e efluentes da coagulação, decantação, filtração, adsorção (CAG5 e CAGf) e desinfecção.

Rotas 2.2 e 2.3. Os ensaios, com objetivo de avaliar o decaimento da adsorção no leito de CAG, foram realizados com carreiras de 24h, sendo realizada uma coleta ao final de cada carreira em seis pontos do tratamento: água bruta contaminada com 2,4-D e efluentes da coagulação, filtração, adsorção (CAG5 e CAGf) e desinfecção.

As coletas do efluente da coagulação se limitaram ao monitoramento do pH. Para avaliar a possível presença dos herbicidas em estudo no manancial, foram realizadas coletas em ponto que antecedia a contaminação da água com o 2,4-D; esses pontos não foram contabilizados para efeito da metodologia anteriormente descrita.

Antes de cada ensaio foi realizada a limpeza das unidades da IP para assegurar que as concentrações de herbicidas encontradas nas amostras não foram devidas a



contaminação residual de algum teste anterior. Ao final dos ensaios foram realizadas a descarga de fundo do decantador e a lavagem dos filtros rápidos, à exceção dos ensaios das rotas 2.1, 2.2 e 2.3 que foram realizados em sequência, e, portanto, somente foi realizada a limpeza dos filtros entre as carreiras.

A realização dos testes concomitantes do TC e TC+CAG (rotas 1.2 e 2.1) demandou algumas adaptações. Assim, o efluente dos filtros rápidos (TC) foi direcionado ao tanque de contato, enquanto o efluente da CCAG (TC+CAG) foi transferido para vasilhames menores, nos quais a desinfecção também foi promovida com um tempo de contato de 30 minutos.

Na última coleta da Rota 2.1 e nas Rotas 2.2 e 2.3, a quantificação dos herbicidas foi reduzida às etapas: água bruta contaminada com 2,4-D e efluentes da coagulação, filtração, adsorção e desinfecção, considerando os custos envolvidos na análise cromatográfica.

Foram realizados mais dois ensaios, um utilizando o TC (Rota 1.3) e outro o TC+CAG (Rota 2.4). Porém, devido a limitações no seu desenvolvimento são apresentados no APÊNDICE B.

#### **4.3.5. Coleta, Armazenamento e Caracterização das Amostras de Água**

As amostras de água bruta e tratada foram coletadas em frascos âmbar e mantidas armazenadas ao abrigo da luz. Após cada coleta, as amostras de água foram analisadas, imediatamente, quanto aos parâmetros: pH, temperatura, turbidez, alcalinidade, condutividade elétrica e cloro residual livre (CRL). As amostras foram armazenadas refrigeradas à 4°C para as análises de cor aparente, cor verdadeira, absorvância da radiação ultravioleta (Abs UV 254nm), carbono orgânico total (COT) e quantificação dos herbicidas 2,4-D e 2,4,5-T e do metabólito 2,4-DCP, realizadas no dia seguinte.

A matéria orgânica presente na água foi avaliada através das análises indiretas dos parâmetros cor verdadeira, Abs UV 254nm e COT. Para a determinação da cor

verdadeira e aparente foi utilizada uma curva de calibração externa (APÊNDICE C) construída a partir do padrão preparado com uma mistura de hexacloroplatinato de potássio e cloreto de cobalto, em meio ácido (APHA, 2012). Previamente à leitura da cor verdadeira e Abs UV 254nm, as amostras de água foram filtradas em sistema de filtração à vácuo com membrana de porosidade igual a 0,45µm.

As amostras coletadas após a etapa da adsorção em CAG (CAGf) foram submetidas à extração em fase sólida antes da análise cromatográfica.

As concentrações do 2,4-D obtidas no TC e TC+CAG foram comparadas para avaliação do desempenho dos tratamentos. A eficiência dos tratamentos foi avaliada pela comparação dos valores de concentração obtidos para o 2,4-D com os VMP estabelecidos nas normas referenciadas.

Os parâmetros, metodologias e referências e equipamentos empregados na caracterização das amostras de água são apresentados na Tabela 8. Equipamentos e materiais complementares e suas aplicações são listados na Tabela 9.

Tabela 8 - Parâmetros, metodologias e referências e equipamentos empregados na caracterização das amostras de água

Parâmetro	Metodologia/Referência	Equipamento	Incerteza da leitura ±(%)
pH(adimensional)	4500 B (APHA, 2012)	pHmetro digital de bancada - Denver Instrument UB-10	0,01
Temperatura (°C)	2550 B (APHA, 2012)	Termômetro de mercúrio (2550B)	0,1
Turbidez (uT)	2130 B (APHA, 2012)	Turbidímetro - HACH - 2100 P	2
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-2</sup> )	2320 B (APHA, 2012)	DENVER Instrument UB-10 HECIS	-
Condutividade Elétrica (µS/cm <sup>2</sup> )	2510 B (APHA, 2012)	Condutivímetro -Tecnopon mCA 150	5
Cloro residual livre (mg.L <sup>-1</sup> )	4500-CI G DPD (APHA, 2012)	Colorímetro digital portátil - AquaColor Cloro- Policontrol	0,01
Cor Aparente e Verdadeira (uH)	2120 C (APHA, 2012)	Espectrofotômetro UV -VIS SPECTRO 580UVP-Marte	0,3
COT (mg.L <sup>-1</sup> )	Espectrofotométrica – Infravermelho não dispersivo - NPOC	Analizador de Carbono Orgânico Total TOC-L - Shimadzu	-
Absorbância (UV 254 nm)	5910 B (APHA, 2012)	Espectrofotômetro UV -VIS SPECTRO 580UVP-Marte	0,5
2,4-D; 2,4,5-T e 2,4-DCP (µg.L <sup>-1</sup> )	LEAL (2013) e SOUZA (2014)	SHIMADZU CBM-20/DAD	>5*

\* Coeficiente de variação

Tabela 9 – Equipamentos e materiais complementares e aplicações no projeto

<b>Equipamento/material</b>	<b>Aplicação</b>
Jarteste Modelo 218-LDB/06 - Nova Ética	Ensaio de tratabilidade
Balança analítica FA 2104N-CELTAC	Quantificação de amostras e reagentes
Estufa de secagem e esterilização	Secagem de vidraria e outros
Cronômetro manual digital	Controle de tempo das análises e ensaios em jarteste
Bomba de vácuo e pressão Q 355B – QUIMIS	Filtração à vácuo de amostras e soluções
Banho ultrassônico LimpSonic®	Desgaseificação/deaeração de soluções
Agitador magnético Q221-Quimis	Homogeneização de substâncias
Destilador	Obtenção de água destilada para lavagem de vidraria e equipamentos
Deionizador Permution DE 1800 Evolution	Obtenção de água destilada para preparação das soluções
Meios filtrantes	Filtração das amostras de água e soluções
Sistema de extração à vácuo (Supelco <sup>TM</sup> DL Visipred)	Extração dos analitos das amostras de água
Coluna cromatográfica	Análises cromatográficas
Micropipetas	Dosagem de amostras e reagentes
Vidrarias diversas	Preparo e manuseio de reagentes, soluções e amostras

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR

A caracterização do CAG foi baseada na avaliação dos parâmetros: número de iodo, massa específica aparente, pH, teor de cinzas, teor de umidade, área superficial específica, distribuição de porosidade e espectroscopia de infravermelho, que são apresentados a seguir.

#### 5.1.1. Número de Iodo

O número de iodo representa a quantidade de moléculas de iodo que é adsorvida pelo carvão em miligramas de iodo por grama de carvão ativado. Esse índice está diretamente relacionado com a distribuição dos poros do carvão, mais especificamente com os microporos.

A molécula de iodo, com seu tamanho molecular próximo a  $10\text{\AA}$ , é adsorvida pelos microporos do carvão (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011).

O resultado obtido para o número de iodo do carvão foi de  $821\text{mg.g}^{-1}$ . Esse é próximo ao valor informado pelo fabricante de  $830\text{mg.g}^{-1}$  (ANEXO A) e atende aos valores recomendados em literatura: limites mínimos de  $500\text{mg.g}^{-1}$  (AWWA, 2005) e  $600\text{mg.g}^{-1}$  (ABNT, 1991), e faixa de 500 a  $1200\text{mg.g}^{-1}$  (SAKA, 2012).

Assim, considerando que o 2,4-D possui largura molecular de  $2,074\text{\AA}$ , o valor obtido indica o favorecimento da acomodação dessa molécula nos microporos do carvão.

### 5.1.2. Massa Específica Aparente

A massa específica aparente representa a massa de carvão ativado por unidade de volume ocupado da partícula (ABNT, 1991b). A massa específica está relacionada ao teor de carbono e depende da matéria prima utilizada para produzir o CA. Esse parâmetro deve ser utilizado para determinar a massa exata de CAG necessária para preencher um volume fixo de um leito adsortivo.

O resultado obtido para a massa específica aparente do carvão em estudo foi de  $0,57\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , um pouco inferior ao valor de  $0,64\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  informado pelo fabricante (ANEXO A). Porém, encontrava-se dentro dos valores indicados na literatura: limite mínimo de  $0,25\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (AWWA, 2005) e faixa de 0,35 a  $0,75\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011).

### 5.1.3. Potencial Hidrogeniônico - pH

O potencial hidrogeniônico (pH) é utilizado para avaliar o grau de acidez ou basicidade de uma solução. Trata-se de uma avaliação indireta da superfície do CA, capaz de, juntamente com os espectros de infravermelho, trazer informação sobre a composição orgânica e composição química superficial.

A afinidade de ácidos orgânicos com o CA também é uma importante função do pH. Quando a faixa de pH está na faixa em que a molécula está na forma neutra a capacidade de adsorção é relativamente elevada (SNOEYINK e SUMMERS, 1999). A fixação de grupos ácidos torna o CA mais hidrofílico, com maior afinidade por adsorvatos polares e moléculas de água (VAZZOLER, 2005). O pH elevado obtido para o carvão, 9,24, aponta para um carvão do tipo básico, com ausência de grupamentos ácidos na sua superfície.

#### **5.1.4. Teor de Cinzas**

O teor de cinzas é uma medida da impureza do carvão podendo indicar a presença de cálcio, magnésio, ferro e sílica e, portanto relacionada à qualidade do carvão. As diversas impurezas minerais são acrescentadas à massa carbonosa durante a fabricação do CA ou ainda, devido à qualidade da matéria prima.

O carvão ativado em estudo apresentou um teor de cinza igual a 5,6%, valor abaixo do limite máximo de 15% (JAGUARIBE *et al.*, 2005) recomendado para carvões ativados comerciais, apresentando portanto, elevado grau de pureza.

#### **5.1.5. Teor de Umidade**

A umidade do CA é resultante da combinação entre a umidade superficial e a inerente ao produto. O teor de umidade é um indicativo da hidrofília do carvão ativado. Carvões ativados que têm grande hidrofília apresentam em sua superfície grande quantidade de grupos químicos oxidados (VAZZOLER, 2005). O teor de umidade de 14,49% obtido para o carvão em estudo foi superior ao valor de 10% informado pelo fabricante (ANEXO) e acima do valor recomendado de até 8% (AWWA, 2005).

Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos para o número de iodo, massa específica aparente, pH e teores de cinzas e umidade do carvão ativado granular.

Tabela 10 – Valores de referência e resultados obtidos para o número de iodo, massa específica aparente, pH, teores de cinzas e umidade do carvão ativado granular

Parâmetro	Valor		Resultado obtido					
	Fabricante	Recomendado	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	DP	CV%
Número de iodo (mg.g <sup>-1</sup> )	830	500 <sup>1,2</sup> -1200 <sup>2</sup>	821	830	821	824	5,2	0,63
Massa específica aparente (g.cm <sup>-3</sup> )	0,64	0,25 <sup>1</sup> -0,75 <sup>3</sup>	0,57	0,58	0,59	0,58	0,01	1,72
pH	-	-	9,24	9,23	9,25	9,24	0,01	0,11
Teor de cinzas (%)	-	<15 <sup>4</sup>	6,1	4,9	5,7	5,6	0,63	11,33
Teor de umidade (%)	10	<8 <sup>1</sup>	14,56	14,46	14,44	14,49	0,06	0,44

1- AWWA, 2005; 2 - SAKA, 2012; 3- DIBERNARDO, DANTAS E VOLTAN, 2011; 4 - JAGUARIBE *et al.*, 2005.

### 5.1.6. Área Superficial Específica e Distribuição de Porosidade

Os microporos contribuem para a maior parte da área superficial do CA proporcionando uma alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como o 2,4-D. O aumento abrupto de volume de N<sub>2</sub> adsorvido a baixa pressão relativa é ocasionado pelo maior desenvolvimento de microporos no carvão ativado (SCHETTINO JÚNIOR *et al.*, 2007). A isoterma obtida para o carvão em estudo (Gráfico 2) apresentou esse aumento abrupto, assemelhando-se à isoterma do Tipo I (IUPAC, 1982), corroborando para a classificação do CA como predominantemente microporoso. A região estreita de histerese observada na isoterma indica a presença de mesoporos, em pequena proporção (BANSAL e GOYAL, 2005).

O valor obtido para a área superficial específica da amostra de CAG foi de 561m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (Tabela 11), valor um pouco abaixo da recomendação para carvões utilizados em tratamento de água que é 650 a 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>(AWWA, 2005). A distribuição do tamanho dos poros dos carvões (Gráfico 3) apresenta predominância

de microporos em relação aos mesoporos, os valores especificados conforme a classificação do poro são apresentados na Tabela 11. O valor obtido para o volume de microporos da amostra de CAG (Tabela 11) encontra-se dentro da faixa recomendada de  $0,15$  e  $0,70\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  (BANSAL e GOYAL, 2005).

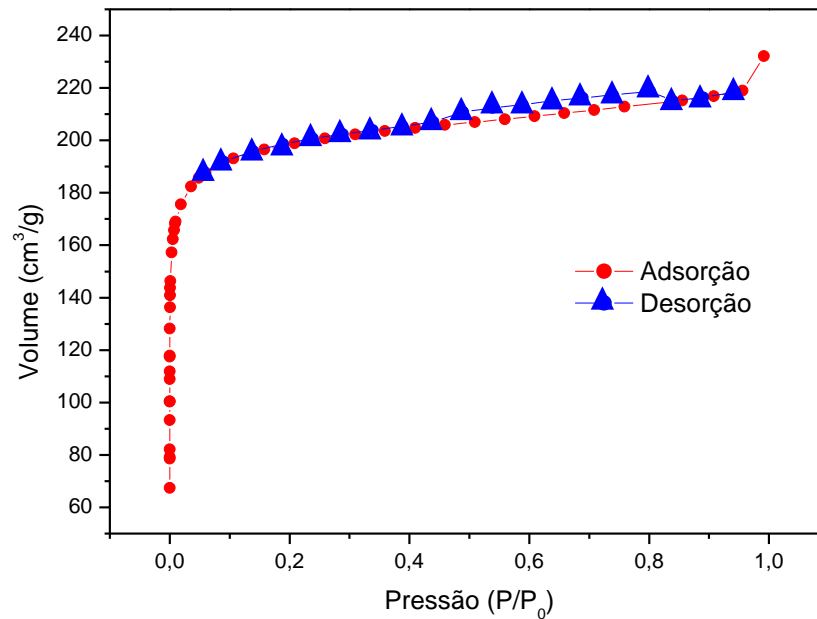


Gráfico 2- Isotherma de adsorção obtida a partir do método BET  $\text{N}_2$  a 77 K para a amostra de CAG

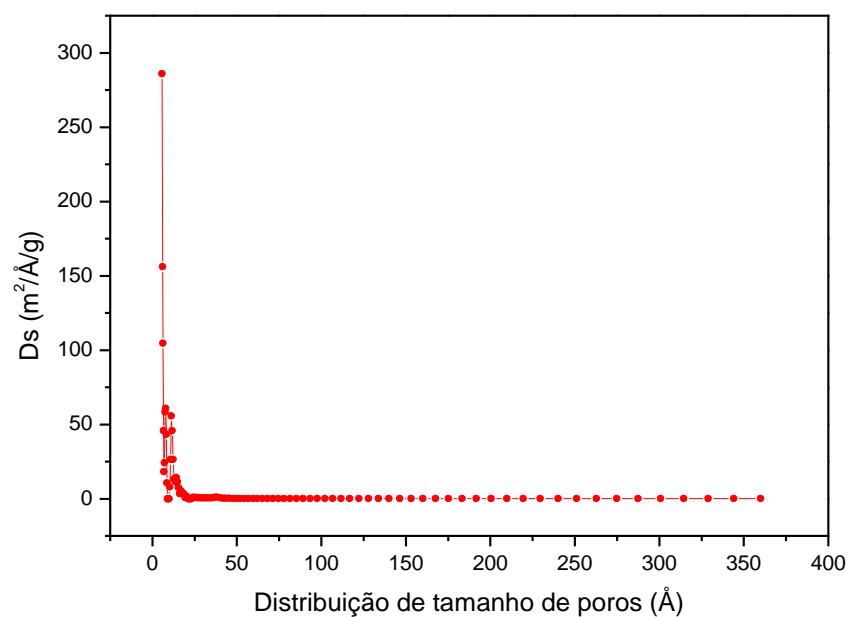


Gráfico 3- Curva de distribuição de poros da amostra de CAG



Tabela 11 - Área superficial específica e distribuição de volume de poros

Área superficial BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Volume ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )			
	Volume de poros	Microporos primários ( $d < 8\text{Å}$ )	Microporos secundários ( $8 < d < 20\text{Å}$ )	Mesoporos ( $20 < d < 500\text{Å}$ )
561	0,3355	0,1936	0,0915	0,0503

### 5.1.7. Espectroscopia de Infravermelho

A existência de grupos funcionais confere caráter anfótero à superfície do CAG, possibilitando a adsorção das mais variadas moléculas orgânicas (CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006). Os compostos químicos absorvem radiação nas regiões do ultravioleta, do visível e do infravermelho do espectro magnético. As vibrações ocorrem em torno das ligações covalentes que unem os átomos ou grupos de átomos. Assim, nessa análise, as energias das vibrações moleculares dos grupamentos superficiais do CAG são quantizadas (VAZZOLER, 2005). Com o uso do espectrofotômetro foi possível avaliar a absorção em função da frequência de intensidade de cada grupo encontrado na superfície do CAG. Os espectros foram obtidos na região de  $4000$  a  $500\text{cm}^{-1}$  (Gráfico 4).

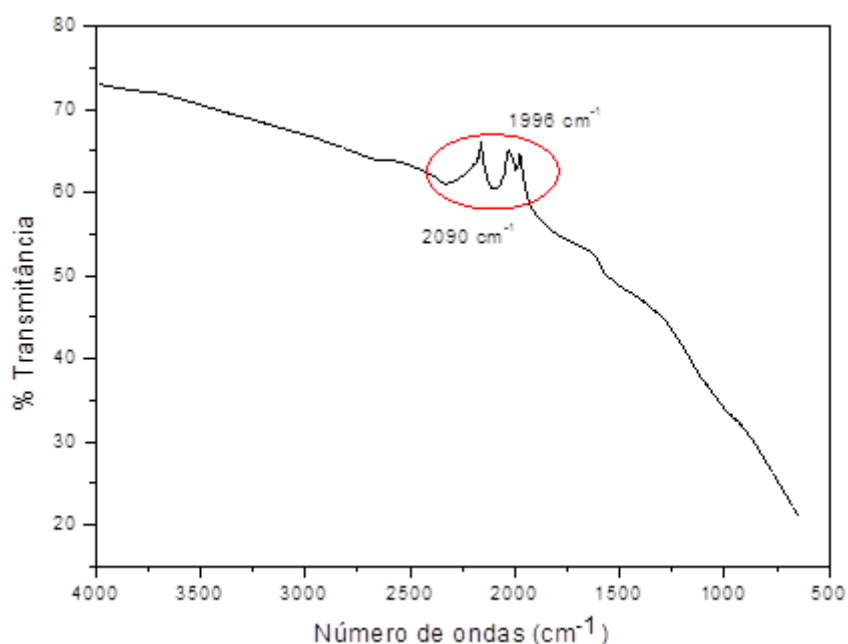


Gráfico 4 - Espectro de infravermelho para a amostra de CAG

O sinal próximo a  $2100$  e  $2260\text{cm}^{-1}$  é característico da vibração de tensão  $\text{C}\equiv\text{C}$  de grupos alcinos. As nitrilas e isonitrilas absorvem na região de ligações triplas devido ao estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$ , as nitrilas entre  $2200$  e  $2260\text{cm}^{-1}$  e isonitrilas entre  $2100$  e  $2200\text{cm}^{-1}$  (LOPES e FASCIO, 2004). Portanto, o espectro de infravermelho apresentado para o carvão em estudo aponta para um carvão com ausência de grupamentos ácidos com oxigênio na sua superfície; resultado corroborado pelo valor de pH obtido (9,24 - subitem 5.1.3).

## 5.2. TRATABILIDADE DA ÁGUA

### 5.2.1. Demanda do Coagulante

O estudo para determinação dos reagentes foi realizado buscando a otimização do consumo dos produtos químicos. Considerando o pH obtido na etapa de coagulação e o atendimento aos padrões de potabilidade na fase dos testes, foi desnecessária a utilização de alcalinizante ou ácido.

Na definição dos pares de valores “dosagem de coagulante x pH de coagulação”, foram considerados como apropriados aqueles que propiciaram que a água tratada apresentasse os seguintes parâmetros: turbidez  $\leq 0,5\text{uT}$  pós filtração, cor aparente  $\leq 15\text{uH}$  na saída do tratamento e pH na faixa de 6,0 a 9,5 no sistema de distribuição. Assim, a cada experimento realizado na IP a dosagem do coagulante foi reavaliada com base nos valores de turbidez e pH da água bruta, considerando o diagrama de coagulação e o melhor resultado do ensaio de jarteste do dia. Para garantir a potabilidade da água quanto aos parâmetros de turbidez, cor aparente e pH, a concentração de sulfato de alumínio utilizada nos ensaios variou de 6,0 a  $7,8\text{mg.L}^{-1}$ .

### 5.2.2. Demanda do Desinfetante

O desinfetante utilizado no estudo foi o dicloroisocianurato de sódio dihidratado. Além de ser um oxidante forte, de uso comum e apresentar residual persistente, o cloro pode ser utilizado em sistema de dosagem relativamente simples. No ensaio de jarreste foi adotada uma concentração de 0,75 a 2,00mg Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>. Para essa concentração, a faixa de CRL foi de 0,75 a 1,95mg.L<sup>-1</sup>. Esses valores atenderam à Portaria MS nº 2.914/2011 que estabelece a obrigatoriedade do teor mínimo de 0,2mg.L<sup>-1</sup> e recomenda o teor máximo 2mg.L<sup>-1</sup>, com VMP de 5mg.L<sup>-1</sup>.

No Gráfico 5 são apresentados os resultados de cloro residual e consumido (valores médios), em função das dosagens utilizadas no ensaio de jarreste. Os resultados da caracterização da água são apresentados na Tabela 12.

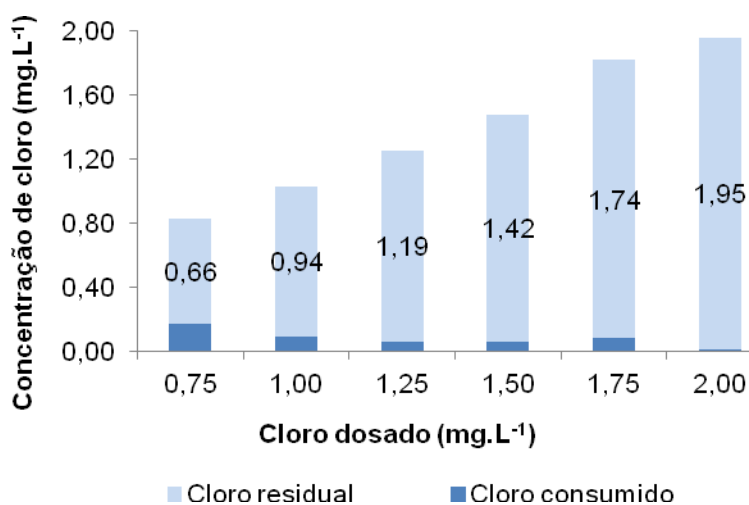


Gráfico 5 - Residual e consumo do cloro (valores médios em mg.L<sup>-1</sup>) para o tempo de contato de 30min

Tabela 12 – Caracterização da água do ensaio do consumo do desinfetante

Parâmetro	Valores mínimo e máximo	
	Água filtrada	Água pós desinfecção
pH (adimensional)	6,30-6,39	6,42-6,48
Temperatura (°C)	24	24
Turbidez (uT)	0,31-0,43	0,37-0,42
Cor Aparente (uH)	ND - 1	ND
Cor Verdadeira (uH)	ND - 1	ND

ND – Não detectado

Nos ensaios na IP, para uma concentração de cloro na faixa de 1,50 a 3,00mg.L<sup>-1</sup>, os valores de CRL variaram entre 0,20 e 2,43mg.L<sup>-1</sup>.

### 5.3. CONFIRMAÇÃO DO GRAU DE CONFIABILIDADE DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

#### 5.3.1. Linearidade

A linearidade do método cromatográfico foi determinada em água ultrapura dentro da faixa de 20 a 300µg.L<sup>-1</sup>. Para a construção da curva de calibração foram utilizadas oito concentrações. Na Tabela 13 encontram-se os dados obtidos para os três analitos: 2,4-D; 2,4-DCP e 2,4,5-T.

Os resultados apresentados indicaram uma adequada resposta linear do método para os analitos, pois os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e os de correlação ( $r$ ) são superiores a 0,99, atendendo aos requisitos de linearidade exigidos pela ANVISA (BRASIL, 2003).

As curvas de linearidade e os valores das áreas das réplicas das soluções padrões da curva analítica, para cada um dos analitos, suas médias, o coeficiente de variação e desvio padrão são apresentados no APÊNDICE D.

Tabela 13 - Tempos de retenção dos analitos e dados da linearidade

Analito	T <sub>R</sub> * (min)	λ* (nm)	Equação de regressão	R <sup>2</sup> *	r*
2,4-D	3,930	200	y = 428,16x + 1447,6	0,9973	0,9986
2,4-DCP	4,717	200	y = 561,81x + 2538,1	0,9946	0,9973
2,4,5-T	5,512	206	y = 423,45x - 1499,5	0,9993	0,9996

\*Tempo de retenção médio (TR); Comprimento de onda adotado (λ); Coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e de correlação (r)

### 5.3.2. Sensibilidade

A sensibilidade foi obtida através dos coeficientes angulares das equações de regressão dos analitos. Considerando a análise multirresíduos dos agrotóxicos, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível é o método (LANÇAS, 2009). Assim, a sensibilidade dos analitos apresentou a seguinte ordem crescente: 2,4,5-T, 2,4-D e 2,4-DCP, conforme respectivos valores dos coeficientes angulares: 423,45; 428,16 e 561,81.

### 5.3.3. Precisão

A precisão (repetibilidade) do método foi determinada para as concentrações 20, 150 e 300  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Os coeficientes de variação (CV%) obtidos, conforme estabelecido na Resolução n°. 899 da ANVISA (BRASIL, 2003), são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Coeficiente de variação, em porcentagem, para os testes de precisão, segundo o analito e sua concentração

Analito	CV (%)		
	20 $\mu\text{g.L}^{-1}$	150 $\mu\text{g.L}^{-1}$	300 $\mu\text{g.L}^{-1}$
2,4-D	4,09	1,61	1,64
2,4-DCP	0,54	0,17	4,76
2,4,5-T	2,91	0,61	1,93

Os valores do coeficiente de variação foram menores que o valor máximo aceitável de 5% para a área dos sinais cromatográficos, garantindo a precisão do método de acordo com a resolução da ANVISA (BRASIL, 2003). Entretanto, Faria (2004) e Ribani *et al.* (2004) afirmam que são aceitos coeficientes de variação de até 20%.

Dados complementares referentes à validação do método cromatográfico são apresentados no APÊNDICE D.

### 5.3.4. Limites de Detecção e Quantificação

Os resultados dos LD baseados nos parâmetros da curva analítica estão descritos na Tabela 15.

A análise pelo método visual também foi realizada através do preparo de soluções próximas às concentrações encontradas, confirmado os valores obtidos através da curva de calibração.

Por definição, o LQ é o nível mais baixo no qual tenha sido demonstrado que o critério para exatidão e precisão foi atingido (BRASIL, 2003). Assim, o valor do limite de quantificação do método foi de  $20\mu\text{g.L}^{-1}$ , para os três compostos. Essa foi a menor quantidade do analito na amostra determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas.

Tabela 15 - Limites de detecção obtidos para os compostos 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T

Composto	LD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
2,4-D	3,63
2,4-DCP	3,60
2,4,5-T	2,80

### 5.4. ENSAIOS NA INSTALAÇÃO PILOTO

Conforme descrito na metodologia foram realizados os ensaios na IP utilizando o tratamento convencional e o tratamento convencional associado à adsorção com carvão ativado granular.

Os ensaios das rotas 1.1 e 2.1 foram realizados concomitantemente conforme esquema apresentado na Figura 14.

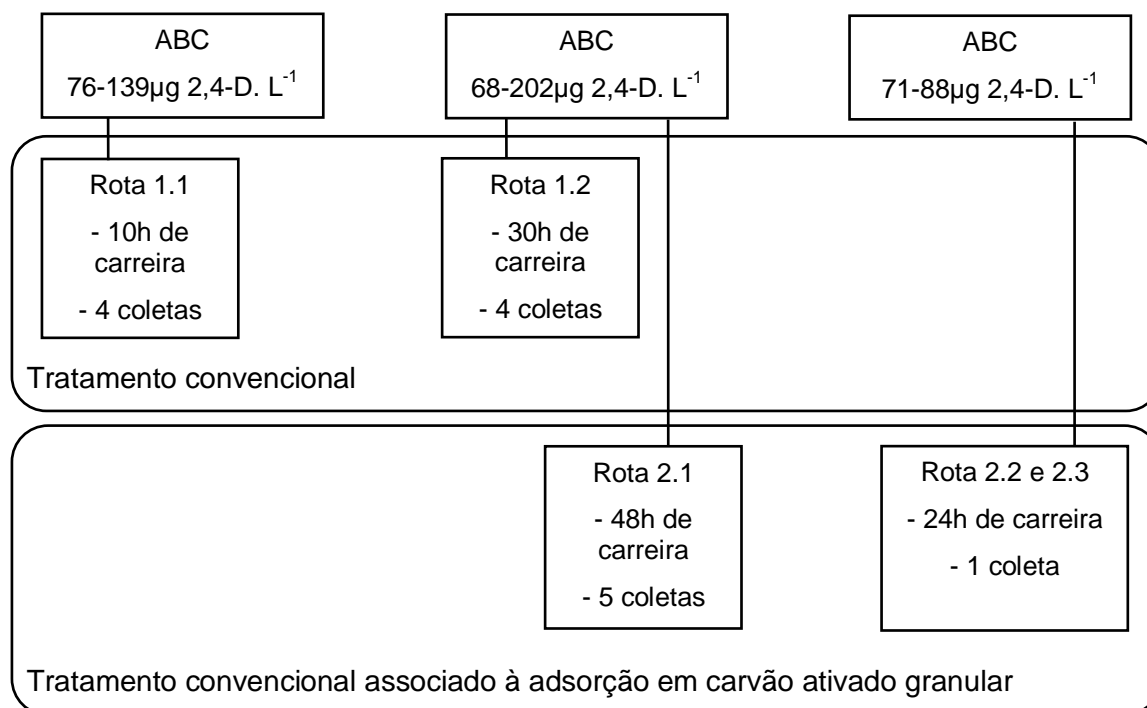


Figura 14 – Esquema dos ensaios realizados utilizando o tratamento convencional - Rotas 1.1 a 1.2 e o tratamento convencional associado à adsorção com carvão ativado granular - Rotas 2.1 a 2.3

#### 5.4.1. Tratamento Convencional da Água Bruta Contaminada com o Herbicida 2,4-D - Rota 1

##### 5.4.1.1. Condições experimentais da rota 1

Os ensaios da rota 1 foram realizados utilizando o tratamento convencional da água bruta contaminada com o herbicida 2,4-D. As condições experimentais dos ensaios das rotas 1.1 e 1.2 são apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros experimentais dos ensaios do tratamento convencional da água bruta contaminada com o herbicida 2,4-D

Parâmetro experimental	Rota 1.1	Rota 1.2
Vazão da IP (L.h <sup>-1</sup> )	1000	1000
Concentração mín. e máx. do 2,4-D no afluente (µg.L <sup>-1</sup> )	76-139	68-202
Concentração mín e máx do sulfato de alumínio (mg.L <sup>-1</sup> )	6,0-6,5	6,0-6,8
Concentração mín e máx do cloro (mg.L <sup>-1</sup> )	1,50-2,25	1,50-1,95
Carreira de filtração (h)	10	30
Tempo de estabilização (h)	4	4
Número de coletas	4	4
Intervalo entre as coletas	2h	2h entre as três primeiras coletas e 22h entre a terceira e última coletas
Pontos de coleta	água bruta contaminada, efluente da coagulação, efluente da decantação, efluente da filtração e efluente da desinfecção	água bruta contaminada, efluente da coagulação, efluente da decantação, efluente da filtração e efluente da desinfecção

#### 5.4.1.2. Caracterização das amostras de água da rota 1

Conforme estabelecido no tópico da metodologia, após a coleta das amostras de água foram realizadas as análises físico-químicas. Os resultados obtidos para a rota 1 são apresentados no APÊNDICE E. Nas amostras coletadas antes da contaminação da água bruta com o 2,4-D não foi detectada a presença dos herbicidas: 2,4-D; 2,4-DCP e 2,4,5-T.

De acordo a Portaria MS nº 2914/2011 e os resultados obtidos nas rotas 1.1 e 1.2 (APÊNDICE E) para a turbidez, cor aparente, pH e CRL, o tratamento convencional atendeu ao padrão de potabilidade. Assim, desse ponto de vista o tratamento foi eficiente. Com relação à remoção do 2,4-D foram obtidas concentrações acima do VMP estabelecido pela Portaria.

No ensaio 1.2 a carreira de filtração mais extensa foi adotada para avaliar a influência desse parâmetro no TC. Comparando os resultados obtidos, foi observado que os parâmetros de qualidade da água mantiveram-se dentro do estabelecido pela



Portaria MS nº 2914/2011 e apresentaram pequena variação entre os testes. Assim, o fator limitante foi o aumento da perda de carga sem prejuízo da qualidade do efluente. Desse modo, a carreira de 10h do ensaio da rota 1.1 foi considerada como representativa do comportamento da IP.

#### 5.4.1.3. Remoção do 2,4-D nos ensaios da rota 1

Nas rotas 1.1 e 1.2, utilizando o tratamento convencional, os valores obtidos de remoção média do 2,4-D foram de 35 e 59%, respectivamente. Esses resultados são superiores aos encontrados na literatura. Conforme estudos em escala laboratorial o TC não remove o 2,4-D (CARDOSO, 2009; XI, MALLAVARAPU e NAIDU, 2010; LEAL, 2013 e SOUZA, 2014). Estudos em escala piloto obtiveram valores de remoção para o 2,4-D iguais 20% no TC (SENS *et al.*, 2009) e 24 e 37% no TC com pré oxidação (GORZA, 2012). Estudo em escala real, apresentou como limitada ou insignificante a remoção do 2,4-D no TC (BYRTUS *et al.*, 2004).

Compostos orgânicos hidrofóbicos de baixo peso molecular com grupos funcionais ácidos ou compostos de alto peso molecular são potencialmente removidos pelo processo de coagulação/floculação (USEPA, 2011). A maior parte da remoção obtida para o 2,4-D no tratamento convencional ocorreu na etapa da decantação, sendo igual a 30 e 52% (Gráficos 6 e 7), nas rotas 1.1 e 1.2, respectivamente.

A redução das concentrações de agrotóxicos depende, dentre outros fatores, das características do afluente e das dosagens de coagulante utilizadas (LIBÂNIO *et al.*, 2000). De acordo com o valores de coagulante e pH da mistura se distinguem os diferentes mecanismos de coagulação (neutralização e varredura) e reestabilização das partículas coloidais (DIBERNARDO, DANTAS E VOLTAN, 2011). A magnitude da adsorção de substâncias húmicas está relacionada ao tipo de argila e pH da água natural. Considerando que as etapas de coagulação, floculação e decantação são as principais responsáveis pela remoção da turbidez e redução do teor de COT (LIBÂNIO *et al.*, 2000); é possível nessas etapas, verificar alguma remoção de agrotóxicos e metais pesados eventualmente presentes na água bruta, o que de fato ocorreu.

A diferença obtida na remoção do 2,4-D entre as rotas 1.1 e 1.2, foi atribuída à diferença nas concentrações médias de 2,4-D afluentes ao tratamento:  $97\mu\text{g.L}^{-1}$  e  $145\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. As concentrações efluentes à decantação foram de 68 e  $70\mu\text{g.L}^{-1}$ ; respectivamente nas rotas 1.1 e 1.2. A variação da concentração do 2,4-D na ABC foi atribuída a uma possível retenção da solução de 2,4-D na tubulação devido à bomba dosadora, ou ainda, à deficitária homogeneização da solução.

Conforme estudos realizados o cloro é capaz de degradar o 2,4-D promovendo sua oxidação química na etapa de pré-oxidação (GORZA, 2012; SENS *et al.*, 2009) e também, na etapa de desinfecção, ainda que em menor escala (SENS *et al.*, 2009). A etapa da desinfecção contribuiu com uma degradação na faixa de 5 a 9%, atribuída à oxidação química do 2,4-D.

Na etapa da filtração, houve uma pequena elevação da concentração residual, provavelmente resultante de um processo de retenção com posterior liberação do 2,4-D nos filtros rápidos.

Embora nos ensaios do tratamento convencional (rotas 1.1 a 1.2) tenha ocorrido uma remoção do 2,4-D na faixa de 35 a 59%, a concentração remanescente ( $61\mu\text{g.L}^{-1}$ ) ficou acima do VMP estabelecido pela Portaria MS nº 2.914/2011 ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ), OMS ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ), AWA ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e CCE ( $0,1\mu\text{g.L}^{-1}$ ), enquadrando-se nos limites estabelecidos pela USEPA ( $70\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e a Health Canada ( $100\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Portanto, nos países regulados pelas primeiras normatizações referenciadas, dependendo da concentração inicial do 2,4-D, etapa adicional deverá ser associada ao tratamento convencional da água para abastecimento público humano. A adsorção em coluna de carvão ativado granular é um dos tratamentos recomendados.

Os resultados obtidos para a remoção do 2,4-D nos ensaios do tratamento convencional da água bruta contaminada com o herbicida, rota 1, são apresentados conforme os Gráficos 6 e 7. A concentração remanescente é apresentada segundo os valores máximo, mínimo e médio e a remoção média acumulada em porcentagem, em função das coletas e etapas do tratamento.

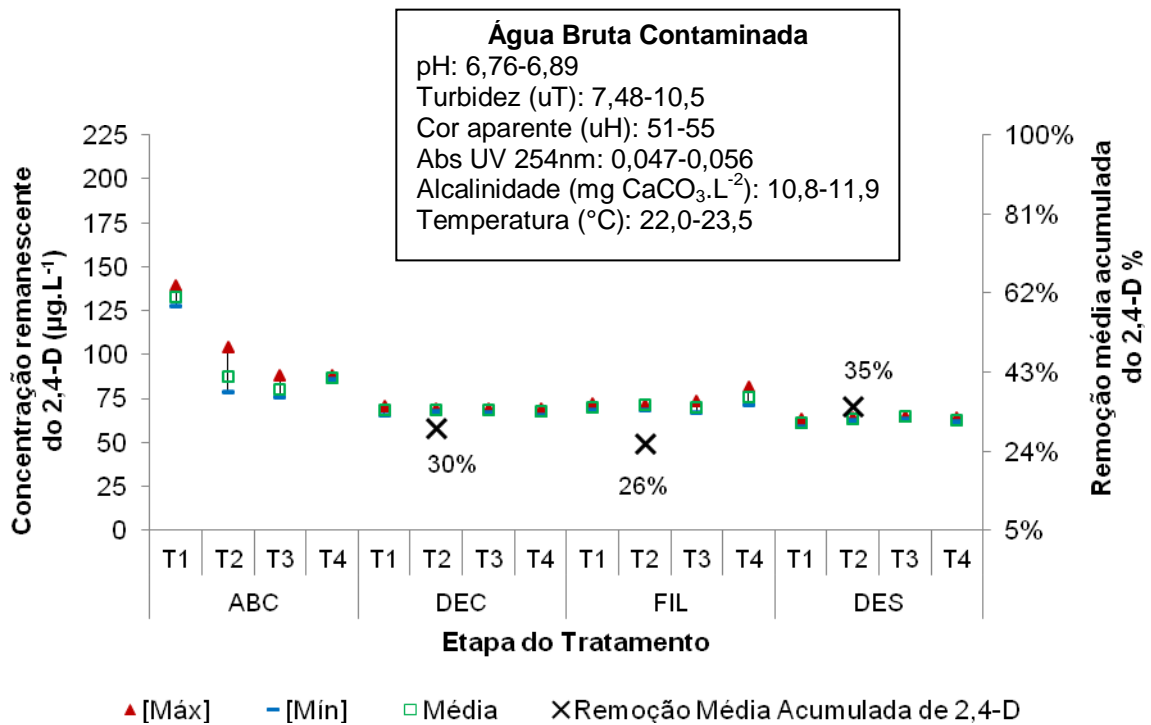


Gráfico 6 – Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo os tempos de coleta (T1=4h, T2=6h, T3=8h e T4=10h) e etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração e DES=desinfecção) na Rota 1.1 (Tratamento convencional – Carreira de filtração de 10h)

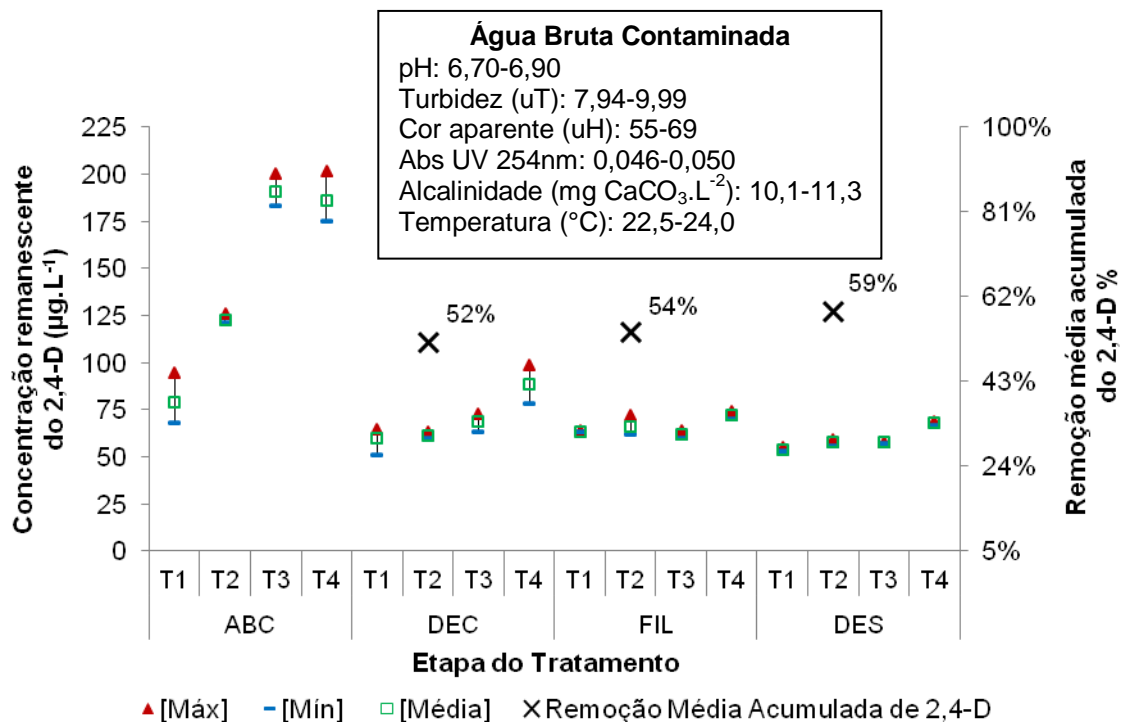


Gráfico 7 - Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo os tempos de coleta (T1=4h, T2=6h, T3=8h e T4=30h) e etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração e DES=desinfecção) na Rota 1.2 (Tratamento convencional – Carreira de filtração de 30h)

## **5.4.2. Tratamento Convencional da Água Bruta Contaminada com o Herbicida 2,4-D Associado à Adsorção em CAG – Rota 2**

### *5.4.2.1. Condições experimentais da rota 2*

Os ensaios da rota 2 foram realizados utilizando o tratamento convencional da água bruta contaminada com o herbicida 2,4-D associado à adsorção em CAG. As condições experimentais dos ensaios realizados são apresentadas na Tabela 17.

No ensaio 2.1 foram realizadas coletas de água em sete pontos do tratamento: água bruta contaminada com 2,4-D e efluentes da coagulação, decantação, filtração, adsorção (CAG5 e CAGf) e desinfecção.

Na última coleta do ensaio da rota 2.1 e nas rotas 2.2 e 2.3 a continuidade dos testes teve o intuito de avaliar o decaimento da adsorção no leito de CAG. No entanto, considerando os custos envolvidos na análise cromatográfica, os pontos de coleta foram reduzidos às etapas: água bruta contaminada com 2,4-D e efluentes da coagulação, filtração, adsorção e desinfecção.

Os ensaios das rotas 2.1 e 1.2 foram realizados concomitantemente. Assim, a água bruta contaminada com 2,4-D e apresentando as mesmas características, foi submetida ao tratamento convencional e ao tratamento convencional associado à adsorção em CAG.

Tabela 17 – Parâmetros experimentais dos ensaios do tratamento convencional associado à CCAG da água bruta contaminada com o herbicida 2,4-D

Parâmetro experimental	Rota 2.1	Rota 2.2 e 2.3
Vazão da IP (L.h <sup>-1</sup> )	1000	1000
Vazão da CCAG (L.h <sup>-1</sup> )	400	400
Concentração mín. e máx. do 2,4-D no afluente (µg.L <sup>-1</sup> )	68-202	83-88
Concentração mín e máx do sulfato de alumínio (mg.L <sup>-1</sup> )	6,0-6,5	7,5-7,8
Concentração mín e máx do cloro (mg.L <sup>-1</sup> )	1,50-1,95	1,65-3,00
Carreira de filtração (h)	48	24
Tempo de estabilização (h)	4	24
Número de coletas	5	1
Intervalo entre as coletas	2horas entre as três primeiras coletas, 22horas entre a terceira e quarta coletas e 18horas entre a quarta e quinta coletas	-
Pontos de coleta	água bruta contaminada, efluente da coagulação, efluente da decantação, efluente da filtração, efluente da adsorção-CAG5, efluente da adsorção- CAGf, e efluente da desinfecção	água bruta contaminada, efluente da coagulação, efluente da filtração, efluente da adsorção-CAG5, efluente da adsorção- CAGf, e efluente da desinfecção

#### 5.4.2.2. Caracterização das amostras de água dos ensaios da rota 2

Antes da realização do teste para remoção dos herbicidas, foi realizada a lavagem do CAG com água filtrada da ETA. O volume total de água passado pela coluna de CAG foi de, aproximadamente, 6000L. Os resultados da caracterização da água de lavagem do CAG são apresentados no APÊNDICE F.

Conforme estabelecido no tópico da metodologia, após a coleta das amostras de água, foram realizadas as análises físico-químicas. De acordo a Portaria MS nº 2914/2011 e os resultados obtidos nas rotas 2.1, 2.2 e 2.3 (APÊNDICE G) para a turbidez, cor aparente, pH, CRL e 2,4-D, o tratamento convencional associado à adsorção em CAG atendeu ao padrão de potabilidade.

Nas amostras coletadas antes da contaminação da água bruta com o 2,4-D não foi detectada a presença dos herbicidas: 2,4-D, 2,4-DCP nem 2,4,5-T. As amostras

para análise dos herbicidas 2,4-D e 2,4-DCP, coletadas após a adsorção em CCAG (CAGf), foram submetidas a extração em fase sólida. Portanto, os valores obtidos na cromatografia foram concentrados, permitindo a apresentação de concentrações finais do herbicida 2,4-D abaixo do limite de detecção estabelecido para o método cromatográfico. Os resultados obtidos para a rota 2, são apresentados no APÊNDICE G.

#### *5.4.2.3. Remoção do 2,4-D nos ensaios da rota 2*

Conforme dados obtidos para os ensaios do TC+CAG (rotas 2.1 a 2.3), dada uma concentração média afluyente ao tratamento, entre 85 e 130 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ; a concentração média efluente ao tratamento foi de 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ , o que representou uma remoção final (CAGf) igual a 99%.

No ensaio da rota 2.1 a concentração média afluyente de 2,4-D à coluna de adsorção foi de 67 $\mu\text{g.L}^{-1}$ . A maior parte da remoção ocorreu na etapa decantação (48%) cuja concentração média afluyente foi de 130 $\mu\text{g.L}^{-1}$ . A remoção média acumulada até o ponto parcial da coluna - CAG5 foi de 61%, um incremento de 13% com relação à remoção até os filtros rápidos (Gráfico 8).

No ensaio da rota 2.2 a concentração média afluyente de 2,4-D à coluna de adsorção foi de 68 $\mu\text{g.L}^{-1}$  e o incremento de remoção do ponto CAG5 em relação aos filtros rápidos foi de 13% (Gráfico 9).

Considerando que os frascos das amostras ABC e CAGf da rota 2.3 quebraram, não foi possível obter os resultados para essas etapas. Porém, considerando as concentrações remanescentes do 2,4-D no ponto CAG5 e na desinfecção com relação à filtração, as remoções acumuladas foram respectivamente, 9 e 99% (Gráfico 10).

Os resultados obtidos para a remoção do 2,4-D, nos ensaios das rotas 2.1 a 2.3, são apresentados conforme os Gráficos 8 a 10. A concentração remanescente é apresentada segundo os valores máximo, mínimo e médio e a remoção média acumulada em porcentagem, em função das coletas e etapas do tratamento.

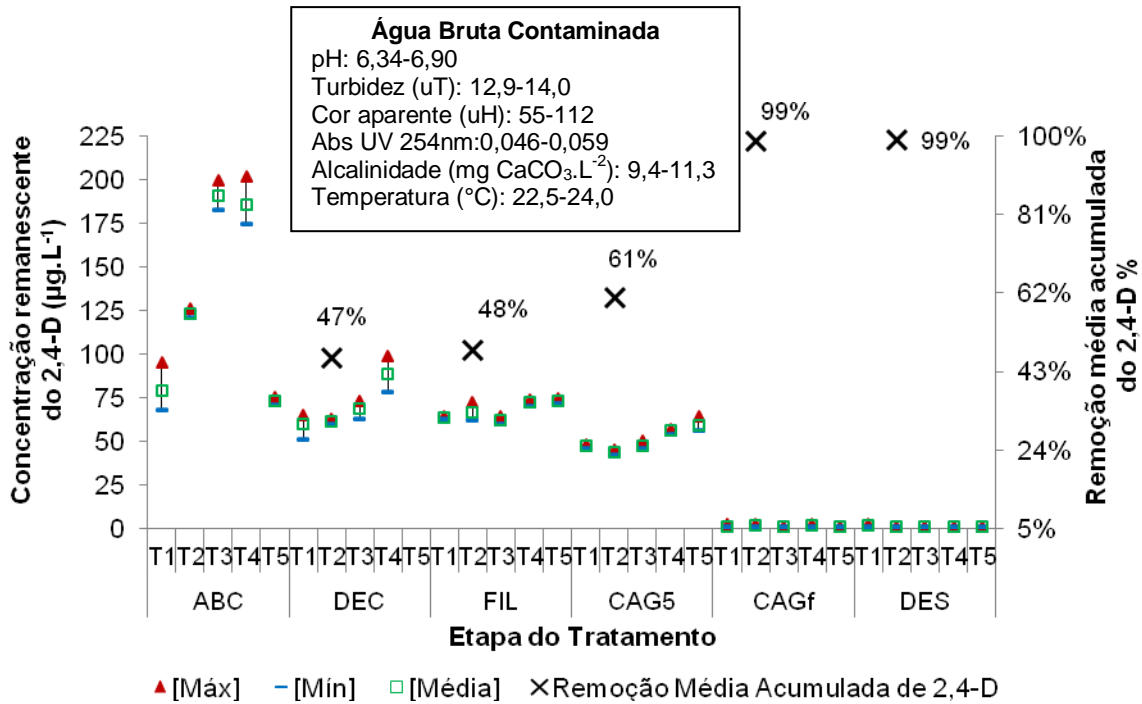


Gráfico 8 - Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo os tempos de coleta (T1=4h, T2=6h, T3=8h, T4=30h e T5=48h) e etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração, CAG5=adsorção parcial, CAGf=adsorção no final da coluna e DES=desinfecção) na Rota 2.1 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG – Carreira de filtração de 48h)

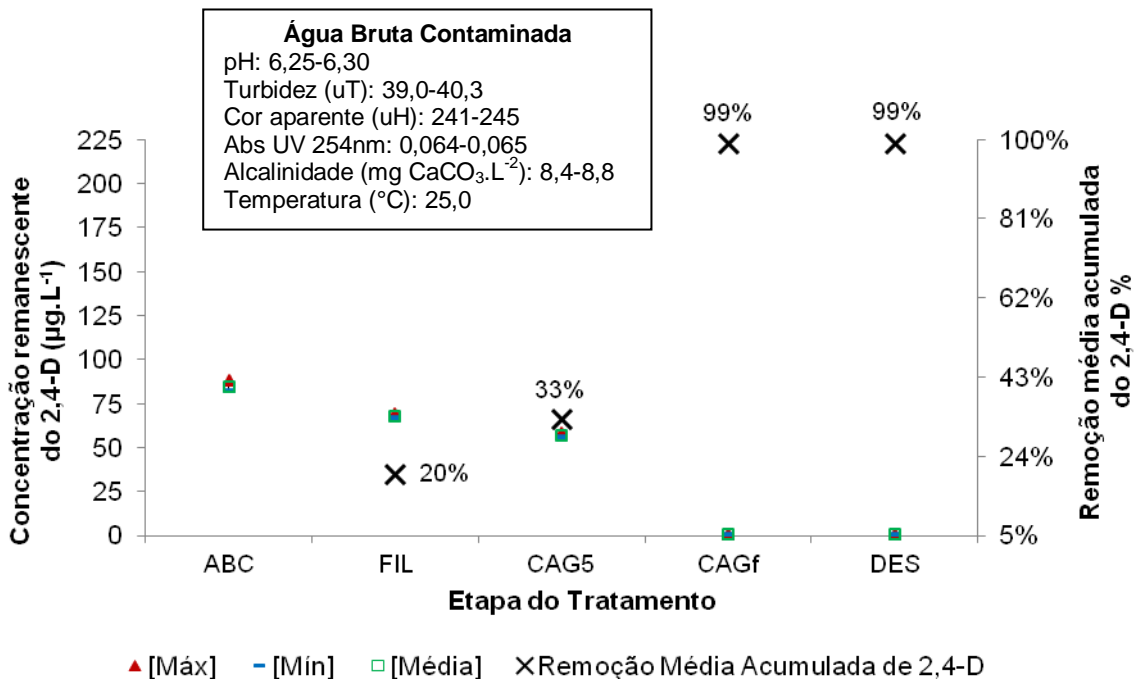


Gráfico 9 - Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo as etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, FIL=filtração, CAG5=adsorção parcial a 5cm do leito, CAGf=adsorção no final da coluna e DES=desinfecção) na Rota 2.2 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG – Carreira de filtração de 24h)

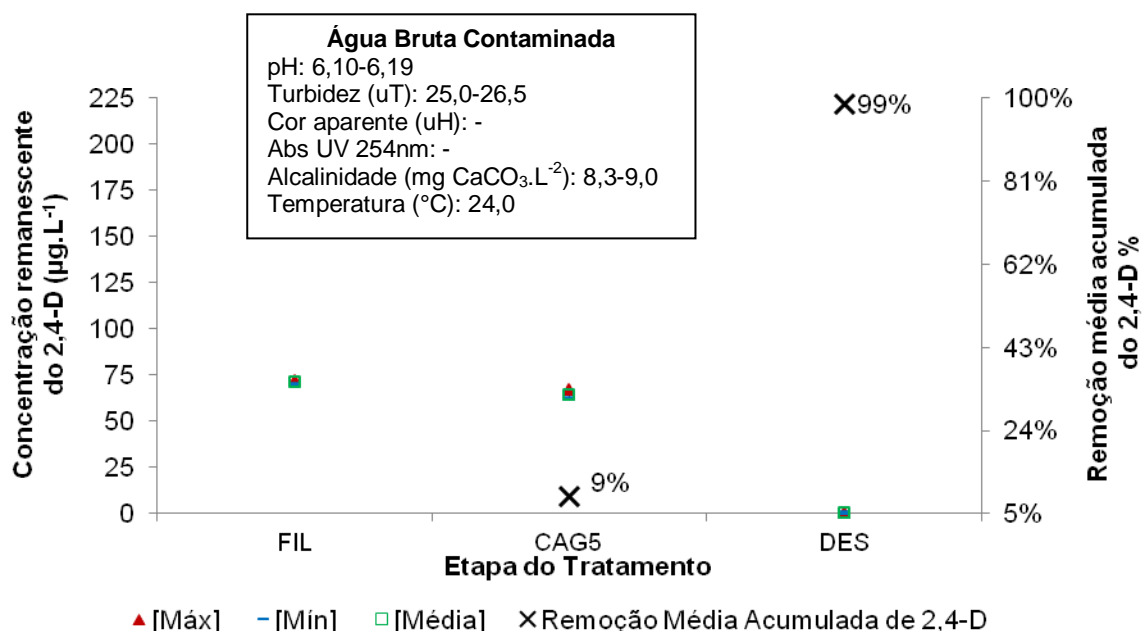


Gráfico 10 - Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo as etapas do tratamento (FIL=filtração, CAG5=adsorção parcial a 5cm do leito e DES=desinfecção) na Rota 2.3 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG – Carreira de filtração de 24h)

Comparando os ensaios da rota 1 com os da rota 2, principalmente aqueles que tiveram a mesma qualidade de ABC tratada, é possível observar o incremento na remoção do 2,4-D com o CAG. As remoções de 2,4-D obtidas nos ensaios 1.2 e 2.1 foram respectivamente 59 e 99%.

Considerando a concentração afluyente utilizada na ordem de  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , e, considerando capacidades de adsorção obtidas nos estudos de bancada por Rozário (2012), não seria possível atingir a exaustão do leito de CAG, o que de fato não ocorreu. Porém, foi atingida a exaustão no ponto de coleta parcial, CAG5. Na primeira coleta da rota 2.1 a concentração remanescente média do 2,4-D ( $47\mu\text{g.L}^{-1}$ ) já ultrapassou o VMP estabelecido na Portaria MS n° 2914/2011 ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Organizando de forma sequencial os dados das rotas 2.1 a 2.3, referentes ao ponto CAG5, foi observado um decréscimo na remoção do 2,4-D de 26% para 9%, respectivamente, com relação à concentração afluyente à CCAG (Gráfico 11).



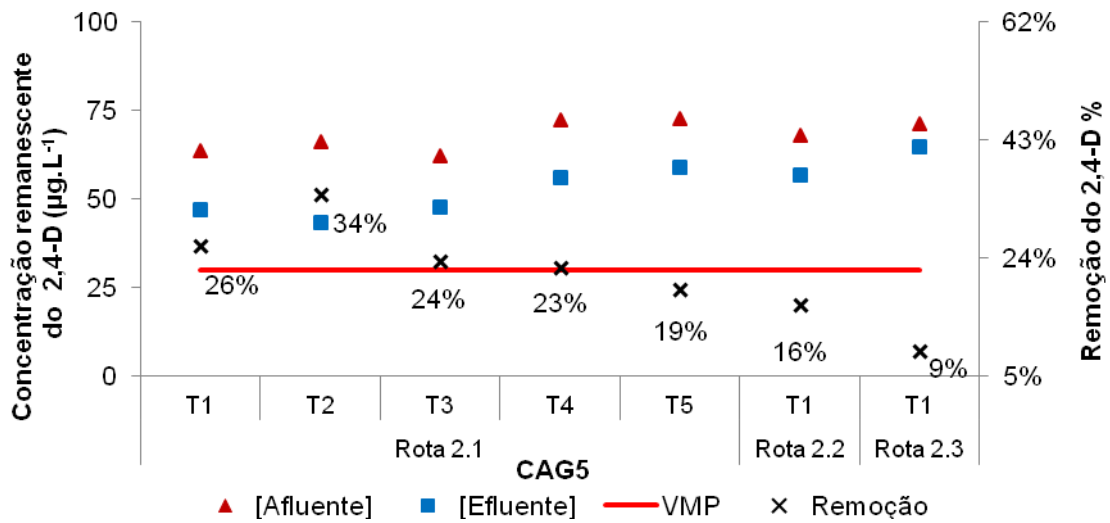


Gráfico 11 – Concentrações afluentes e efluentes e a porcentagem de remoção do 2,4-D segundo os tempos de coleta na etapa CAG5 (adsorção parcial a 5cm do leito) nas Rotas 2.1 (Carreira de filtração de 10h), 2.2 e 2.3 (Carreiras de filtração de 24h). Obs.: A linha contínua corresponde ao VMP da Portaria MS 2914/2011 ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ )

O Gráfico 12 apresenta as concentrações efluentes de 2,4-D nos ensaios da rota 2, em função do volume de água filtrada contaminada (AFC) transpassado pela CCAG. A curva evidencia mais uma vez que, não foi possível alcançar a exaustão do leito adsorativo (95cm).

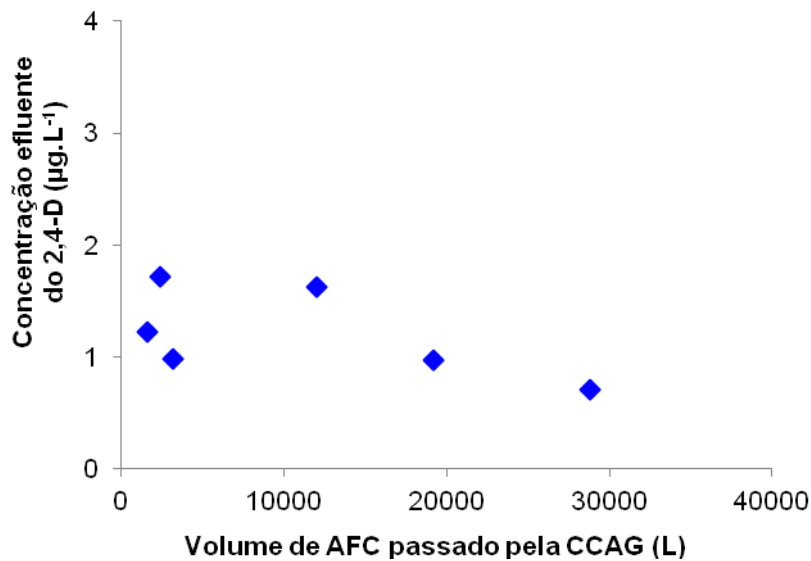


Gráfico 12 - Curva de transpasse em AFC para uma concentração média afluyente de 2,4-D de  $67\mu\text{g.L}^{-1}$

Segundo WHO (2011), valores de concentrações acima de  $30\mu\text{g.L}^{-1}$  de 2,4-D já foram medidas em águas naturais. No caso da existência de concentrações de 2,4-D próximas a esse valor, observados os valores de remoção obtidos na IP, o TC poderá ser capaz de garantir o VMP estabelecido pela legislação brasileira para o 2,4-D. Entretanto, deve ser considerado que o estudo avaliou apenas o herbicida 2,4-D. Assim, deve ser aplicada cautela na extrapolação dos dados para águas apresentando diferentes qualidades, com outros contaminantes e produtos tóxicos presentes e diferentes condições de tratamento.

A Tabela 18 apresenta os resultados de remoção do 2,4-D, em porcentagem, obtidos no TC e TC+CAG segundo as etapas do tratamento.

Tabela 18 – Resultados de remoção do 2,4-D em % no TC (Rotas 1.1 e 1.2) e TC+CAG (Rotas 2.1 a 2.3), segundo as etapas do tratamento

Etapa do tratamento	Remoção mín e máx acumulada do 2,4-D %		Remoção mín e máx do 2,4-D %	
	TCV	TCV+CAG	TCV	TCV+CAG
Decantação	30-52	47	30-52	47
Filtração	26-54	20-48	(4)-2	1
CAG	CAG5	-	33-61	9-13
	CAGf	-	99	51-79
Desinfecção	35-59	99	5-9	0

Conforme dados apresentados para os ensaios das rotas 2.1 a 2.3, foi observada uma remoção final do 2,4-D de 99%. A concentração média efluente de  $1\mu\text{g.L}^{-1}$  demonstrou que o TC+CAG foi eficiente na remoção do 2,4-D a níveis bem abaixo do preconizado pela legislação brasileira. Consequentemente, os resultados enquadram-se também, nos limites estabelecidos pela OMS ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ), AWA ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ), USEPA ( $70\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e a Health Canada ( $100\mu\text{g.L}^{-1}$ ), exceto pela CCE ( $0,1\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Os agrotóxicos são desenvolvidos visando potencializar suas características químicas de tal forma que sejam tóxicos a certos tipos de insetos, animais, plantas ou fungos. Embora, essa função letal dos agrotóxicos seja direcionada, estes também podem causar danos fora do seu alvo (VEIGA, SILVA e FARIA, 2006). O 2,4-D apresenta reconhecida importância no padrão de potabilidade, quanto à toxicidade e, ou possibilidade de ocorrência em mananciais de abastecimento de

água (ANVISA, 2012). Não existe nível seguro previsível para agrotóxicos em água quando pode ocorrer biomagnificação (DORES e DE-LAMONICA-FREIRE, 2001). Estudo realizado por Marques (2005), mostrou que embora as concentrações de agrotóxicos encontradas sejam da ordem de  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , esta já apresenta indícios de contaminação de uma região pelo uso do agrotóxico. Conforme o estudo foi possível correlacionar a frequência de amostras contaminadas com o uso do solo pela agricultura. Foi constatada ainda, a influência do alto índice pluviométrico no carreamento dos agrotóxicos, pois houve maior incidência de amostras positivas no período de cheia. Por outro lado, longos períodos de estiagem podem contribuir para a concentração dos níveis de contaminação medidos (MOREIRA *et al.*, 2002). Alguns efeitos negativos da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos são potencializados em municípios onde grande parte da população rural local não conta com rede de abastecimento regular de água; com infra-estrutura adequada; com condições sócio-econômicas favoráveis; e ainda, possui um sistema de saúde deficiente (VEIGA, SILVA e FARIA, 2006).

Conforme Moreira *et al.* (2002), além da seriedade com que vários casos de contaminação humana e ambiental têm sido identificados no meio rural, moradores de áreas próximas e do meio urbano, também se encontram sob risco devido à contaminação ambiental e dos alimentos.

Os resultados do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos, desenvolvido pela ANVISA, indicam que em 2011 apenas 22% das 1.628 amostras de alimentos analisadas estavam livres desses contaminantes (RIGOTTO, VASCONCELOS e ROCHA, 2014). Tais resultados confirmam o forte uso dos agrotóxicos. O homem, por estar no topo de diversas cadeias alimentares, é um dos organismos que mais concentra os agrotóxicos, com maiores riscos de intoxicação e morte.

Quanto às estratégias de controle para a redução da exposição aos agrotóxicos, destacam-se não só os procedimentos de uso e aplicação dos produtos, mas principalmente os procedimentos de lavagem dos equipamentos de aplicação dos agrotóxicos e a destinação dada às embalagens e aos restos das caldas (SILVA *et al.*, 2005). Quando adotados procedimentos errados as consequências podem ser catastróficas para o meio ambiente. Assim, as estações de tratamento de água

precisam estar preparadas para adequar o tratamento no caso da ocorrência de contaminações pontuais e ou acidentes com agrotóxicos.

No Brasil, em torno de 50% das estações de tratamento de água empregam a tecnologia de tratamento convencional (SENS *et al.*, 2009). No entanto, trabalhos com os processos convencionais para tratamento de água demonstram que alguns agrotóxicos apresentam remoção nula (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; CARDOSO, 2009; XI, MALLAVARAPU e NAIDU, 2010; LEAL 2013) ou, como o presente estudo e outros (SENS *et al.*, 2009; GORZA, 2012; BYRTUS *et al.*, 2004), remoção limitada. A literatura e os diversos estudos realizados apontam a adsorção em CA como tecnologia eficiente na remoção dos agrotóxicos (DANTAS, *et al.*, 2009; PASCHOALATO *et al.*, 2009; MÜLLER, RAYA-RODRIGUEZ e CYBIS, 2009; SENS *et al.*, 2009; HO *et al.*, 2011; COELHO, VAZZOLER e LEAL, 2012; ROZÁRIO 2012). Tratamentos utilizando o CAG devem atingir uma concentração final de 2,4-D igual a  $1\mu\text{g.L}^{-1}$  (WHO, 2011). Os resultados apresentados no estudo demonstraram que no tratamento convencional associado à adsorção em CAG, para uma concentração inicial de 2,4-D de 68 a  $202\mu\text{g.L}^{-1}$ , a concentração remanescente foi de 1 a  $2\mu\text{g.L}^{-1}$ . Esse resultado ficou bem abaixo do VMP estabelecido pela Portaria MS nº. 2.914/2011 ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ), enquadrando-se portanto, nos limites estabelecidos pela OMS ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ), AWA ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ ), USEPA ( $70\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e a Health Canada ( $100\mu\text{g.L}^{-1}$ ); exceto pela CCE ( $0,1\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Conforme a Constituição da República Federativa do Brasil (1988), em seu artigo 196, a saúde é direito de todos e dever do Estado. Quando se discute a saúde a prevenção não é um custo, mas um investimento com lucro certo, desde que bem realizada (VERAS, 2012). Considerando assim, a potencialidade dos efeitos deletérios à saúde propiciados pelo 2,4-D, aplicado o princípio da precaução, uma proposta de redução do VMP pode ser avaliada como uma atitude viável e responsável. Sua adoção servirá inclusive para estimular práticas mais sustentáveis de gestão do uso e do descarte dos agrotóxicos.

### 5.4.3. Remoção da Matéria Orgânica Natural

A cor verdadeira nas águas superficiais geralmente é devida à presença de matéria orgânica (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011). De acordo com os dados obtidos para a cor verdadeira, nos ensaios das rotas 1.1 e 1.2 (tratamento convencional), houve uma remoção média da cor verdadeira de 100 e 81%, respectivamente (Gráfico 13). A cor aparente está relacionada com a matéria em suspensão (APHA, 2012). As remoções médias obtidas nos ensaios das rotas 1.1 e 1.2 foram de 99 e 98%, respectivamente.

A absorvância UV 254nm e o COT são considerados como parâmetros indiretos de medida da existência de MON. Nos ensaios das rotas 1.1 e 1.2, houve uma redução média da Abs UV 254nm de 63 e 62% (Gráfico 14), respectivamente. O COT teve uma redução de 35% e aumento de 10%, nas rotas 1.1 e 1.2, respectivamente. O valor do COT na ABC da Rota 1.1 ( $5,088\text{mg.L}^{-1}\text{C}$ ) foi 243% maior que da rota 1.2 ( $1,482\text{mg.L}^{-1}\text{C}$ ) (Gráfico 15). O aumento obtido no valor de COT após a desinfecção foi atribuído ao produto dicloroisocianurato de sódio dihidratado. Conforme sua fórmula química, o desinfetante apresenta três moléculas de carbono.

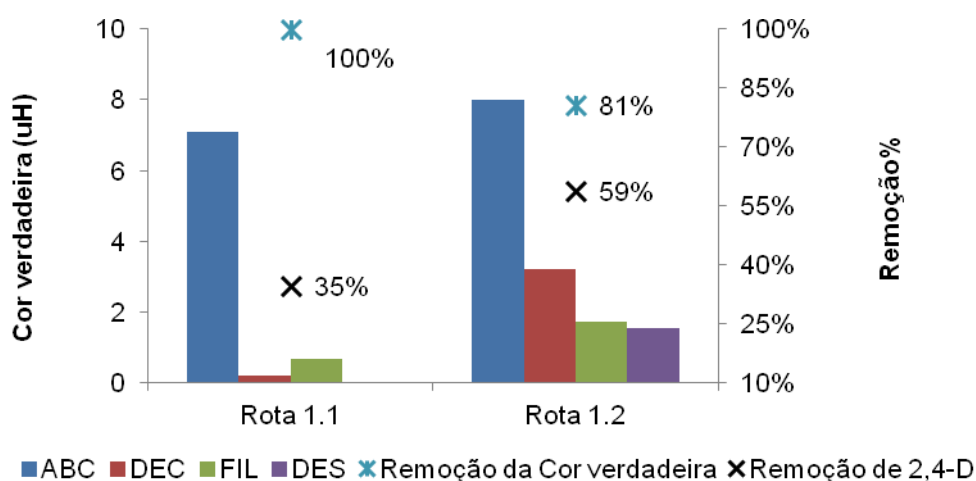


Gráfico 13- Valores de Cor verdadeira e remoções da Cor verdadeira e 2,4-D para as rotas 1.1 e 1.2, segundo as etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração e DES=desinfecção)

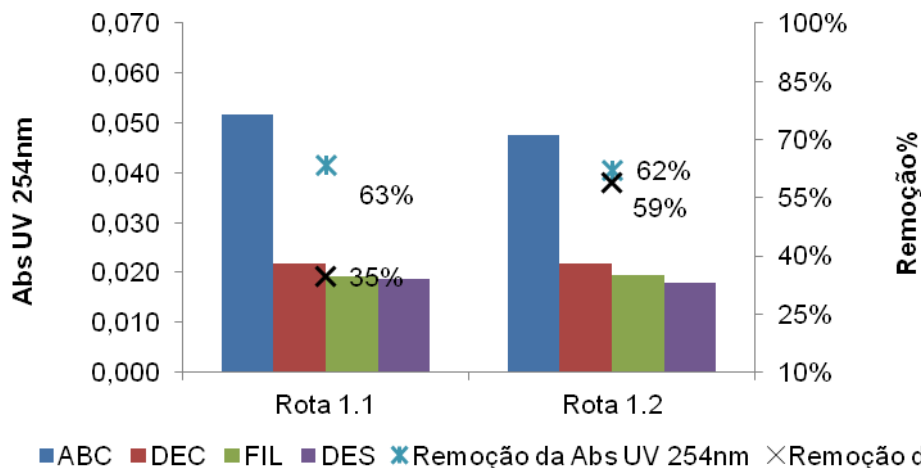


Gráfico 14- Valores de Abs UV 254nm e remoções da Abs UV 254nm e 2,4-D para as rotas 1.1 e 1.2, segundo as etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração e DES=desinfecção)

Os resultados obtidos nas rotas 1.1 e 1.2, para os parâmetros cor aparente e Abs UV 254nm e remoções apresentaram valores próximos. A remoção da cor verdadeira e valores obtidos para o COT apresentaram variação mais perceptível, a qual foi mais substancial para o COT.

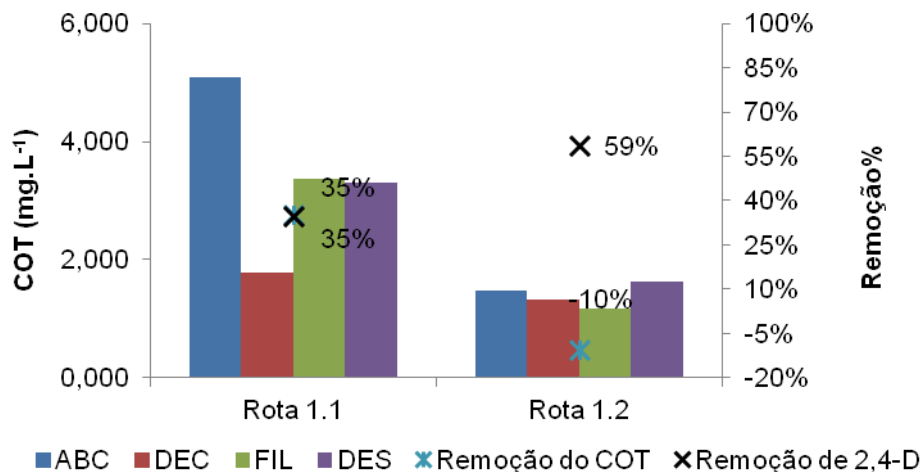


Gráfico 15- Concentração de COT e remoções do COT e 2,4-D para as rotas 1.1 e 1.2, segundo as etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração e DES=desinfecção)

A variação da remoção do 2,4-D nas etapas da coagulação e decantação, nos ensaios das rotas 1.1 (30%) e 1.2 (52%), pode ter sido influenciada pelo tipo de matéria orgânica presente na água.

Diversos tipos de partículas de argila são capazes de adsorver substâncias húmicas, bem como agrotóxicos e metais pesados. A remoção dos agrotóxicos depende do grau de associação dos mesmos com o material orgânico presente (relacionada ao pH e coagulante utilizados) e pela sua adsorção às partículas de argila, majoritariamente removidas na decantação. Porém, o teor de COT pode estar relacionado à presença de algas. Alguns grupos de algas por sua vez, podem interferir no tratamento das águas reduzindo a sedimentabilidade dos flocos (LIBÂNIO *et al.*, 2000).

Uma baixa remoção do 2,4D também pode ser atribuída ao fato das cargas negativas dos colóides do solo repelirem o herbicida. Isto pode ocorrer porque o 2,4D quando está em solução aquosa encontra-se na forma aniônica, ou seja, carregado negativamente, nestas condições o herbicida não tem afinidade por superfícies negativas, como por exemplo, argilas (VIEIRA *et al.*, 1999).

Nos ensaios do TC+CAG, rotas 2.1 e 2.2, de acordo com os dados obtidos para a cor verdadeira (Gráfico 16), houve uma remoção média na água de 90 e 100%, respectivamente. A remoção média da cor aparente obtida nos ensaios nessas mesmas rotas foi de 98 e 100%, respectivamente.

Nos ensaios das rotas 2.1 e 2.2, houve uma remoção média da Abs UV 254nm (Gráfico 17) de 92 e 90%, respectivamente. No decorrer dessas rotas foi observado o crescimento do valor da absorbância UV 254nm na ABC de 0,046 para 0,065.

Comparando as remoções obtidas para a cor verdadeira e Abs UV 254nm nas rotas 1 (TC) e 2 (TC+CAG), foi possível observar uma remoção mais elevada na rota 2, o que era esperado considerando que o CAG adsorve a MO.

A remoção final do COT na rota 2.1 foi de 32%, comparado ao valor obtido na rota 1.2 (aumento de 10%), que teve a mesma qualidade de ABC tratada, foi possível observar o incremento de remoção propiciado pela CCAG.

Considerando que as amostras de ABC e efluente do CAGf da Rota 2.3 quebraram, não foi possível avaliar a remoção da cor aparente e verdadeira, Abs UV 245nm e COT.

Os resultados obtidos para o COT da rota 2 são apresentados no Gráfico 18.

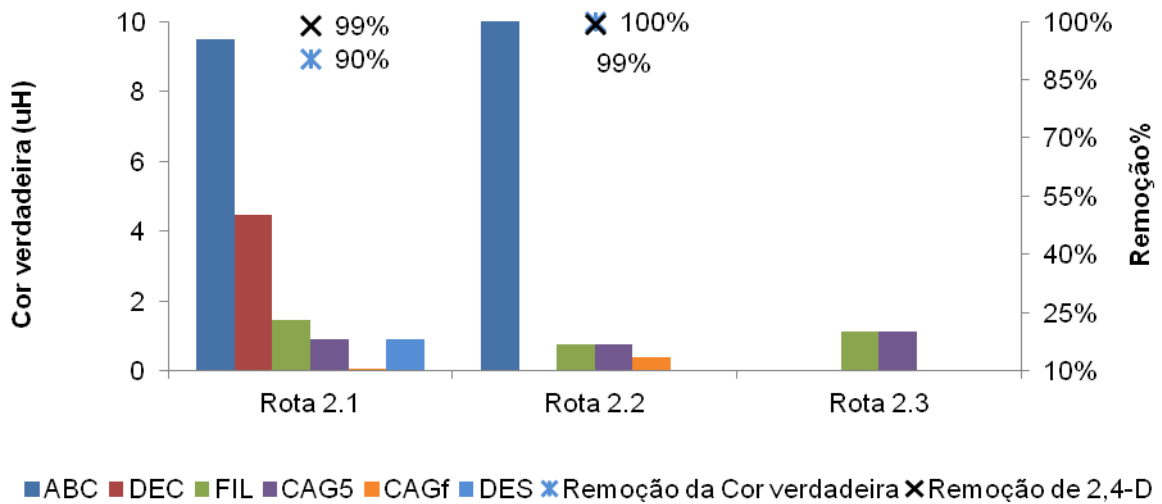


Gráfico 16 - Valores de Cor verdadeira e remoções da Cor verdadeira e 2,4-D para as rotas 2.1, 2.2 e 2.3, segundo as etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração, CAG5=adsorção parcial a 5cm do leito, CAGf=adsorção no final da coluna e DES=desinfecção)

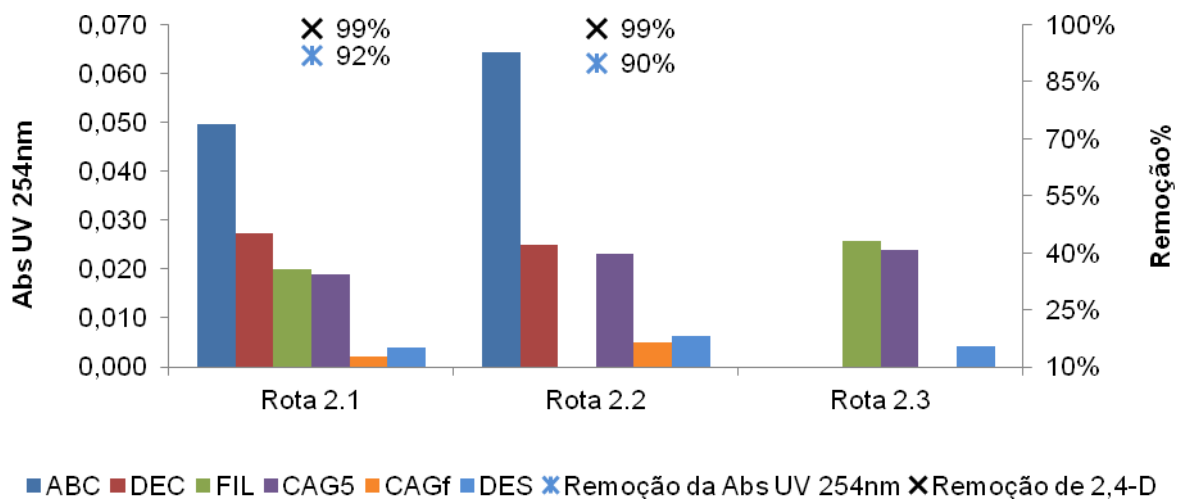


Gráfico 17 - Valores de Abs UV 254nm e remoções da Abs UV 254nm e 2,4-D para as rotas 2.1, 2.2 e 2.3, segundo as etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração, CAG5=adsorção parcial a 5cm do leito, CAGf=adsorção no final da coluna e DES=desinfecção)



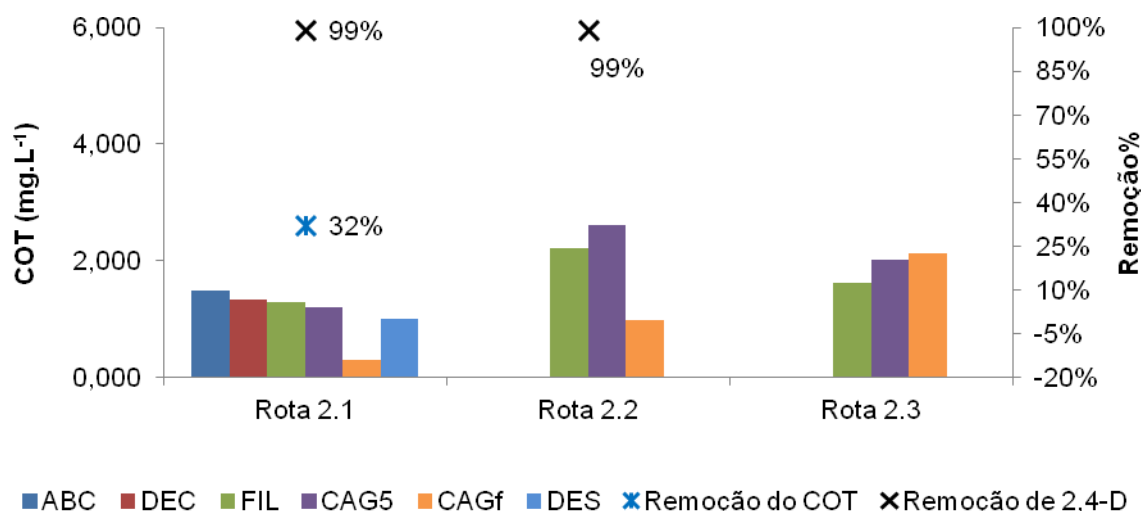


Gráfico 18 - Valores de COT e remoções do COT e 2,4-D para as rotas 2.1, 2.2 e 2.3, segundo as etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração, CAG5=adsorção parcial a 5cm do leito, CAGf=adsorção no final da coluna e DES=desinfecção)

As frações de MON de intermediário e elevado pesos moleculares podem ser facilmente removidas através da coagulação, já a MON de baixo peso molecular é mais difícil de ser removida (MATSUI *et al.*, 2002). O CAG é eficiente na remoção de precursores dos trihalometanos (THM). Entretanto, para manter a eficiência da remoção da MO, o CAG deve ser substituído com frequência. A frequência de regeneração do meio filtrante dependerá da carga orgânica sobre os filtros e do tipo de precursores a serem removidos (MEYER, 1994).

Ao ser adsorvida a MON dissolvida afeta negativamente o equilíbrio e a cinética de adsorção do 2,4-D no leito de CAG através de dois importantes mecanismos competitivos: a concorrência local direta e a constrição dos poros/bloqueio. Assim, a avaliação da concentração relativa de MON é um importante fator a ser analisado no estudo da adsorção em CCAG (SNOEYINK e SUMMERS, 1999; PELEKANI e SNOEYINK, 1999). A determinação da distribuição dos pesos moleculares da MON presente na água, por cromatografia de exclusão molecular de alta precisão, pode ajudar a definir especificamente como está ocorrendo essa interferência da MON no processo de adsorção.

## 6. CONCLUSÕES

- No tratamento convencional foi observada uma remoção do 2,4-D na faixa de 35 a 59%, a maior parte dessa remoção ocorreu na etapa da decantação, 30 a 52%. A desinfecção contribuiu com uma degradação de até 9%. Para uma concentração afluyente na faixa de 68 a 202 $\mu\text{g.L}^{-1}$ , a concentração remanescente de 2,4-D no tratamento convencional (53 a 69 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) ficou acima do VMP estabelecido pela Portaria MS nº. 2.914/2011 (30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), OMS (30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), AWA (30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e CCE (0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Porém, enquadrou-se nos limites estabelecidos pela USEPA (70 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e a Health Canada (100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ );
- A remoção média do 2,4-D no tratamento convencional associado à adsorção em CAG foi de 99%. Para uma concentração afluyente na faixa de 68 a 202 $\mu\text{g.L}^{-1}$ , a concentração remanescente de 2,4-D no tratamento convencional associado à adsorção em CAG (1 a 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) ficou abaixo do VMP estabelecido pela Portaria MS nº. 2.914/2011 (30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), enquadrando-se também, nos limites estabelecidos pela OMS (30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), AWA (30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), USEPA (70 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e a Health Canada (100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ); exceto pela CCE (0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ );
- O carvão ativado granular empregado foi caracterizado como predominantemente microporoso apresentando pequena proporção de mesoporos, conforme os valores obtidos para o número de iodo (824 $\text{mg.g}^{-1}$ ), área superficial específica (561 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e distribuição de porosidade (microporos primários=0,1936 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ , microporos secundários=0,0915 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  e mesoporos=0,0503 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ). O carvão apresentou massa específica (0,58 $\text{g.cm}^{-3}$ ) dentro do limite indicado na literatura, e, elevados grau de pureza (teor de cinzas=5,6%) e hidrofília (teor de umidade=14,49%). O pH básico (9,24) obtido para o carvão apresentou conformidade com o resultado da espectroscopia de infravermelho que apontou para a existência de grupamentos básicos (nitrilas) em sua superfície;
- A metodologia de EFS-HPLC-DAD utilizada apresentou linearidade, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação e precisão adequados para a detecção e quantificação em HPLC dos agrotóxicos 2,4-D e 2,4,5-T e do metabólito 2,4-DCP e permitiu a detecção ( $\text{LD}_{2,4\text{-D}}=3,63\mu\text{g.L}^{-1}$ ;  $\text{LD}_{2,4,5\text{-T}}=2,80\mu\text{g.L}^{-1}$  e

$LD_{2,4\text{-DCP}}=3,60\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e quantificação ( $LQ=20\mu\text{g.L}^{-1}$ ) dos compostos avaliados em baixas concentrações;

- O 2,4-DCP, subproduto do 2,4-D, não foi detectado nos ensaios;
- Não foi detectada a contaminação do manancial com o 2,4-D nem 2,4-DCP ou 2,4,5-T considerados os limites de detecção do método empregado.

## 7. RECOMENDAÇÕES

- Avaliar a remoção do 2,4-D na presença de outros agrotóxicos, em escala piloto;
- Avaliar a influência de concentrações afluentes diferentes na remoção do 2,4-D, em escala piloto;
- Avaliar a influência de diferentes tipos e mecanismos de coagulação na remoção do 2,4-D utilizando o tratamento convencional, em escala piloto;
- Avaliar a influência de diferentes tipos e dosagens de desinfetantes na degradação do 2,4-D, em escala piloto;
- Desenvolver estudo em escala piloto para avaliar a exaustão da CCAG, utilizando a água filtrada da ETA Carapina e coletando amostras em diferentes alturas do leito adsortivo;
- Desenvolver e validar uma metodologia de detecção e quantificação de matéria orgânica em cromatografia por exclusão molecular ou outra técnica que permita a identificação da MON;
- Identificar a matéria orgânica natural presente na água bruta e avaliar sua influência na remoção do 2,4-D no tratamento convencional e associado à adsorção em CAG, em escala piloto;
- Desenvolver estudo hidráulico para avaliar a eficiência da Instalação Piloto e automatizar a Instalação Piloto da ETA Carapina.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **DOCUMENTO BASE DE ELABORAÇÃO DA PORTARIA MS Nº 2.914/2011** - “Portaria de Potabilidade da Água para Consumo Humano”. Brasília, 2012. Disponível em: <<http://pisast.saude.gov.br:8080/pisast/saude-ambiental/vigiagua/publicacoes-e-manuais/Documento%20Base%20de%20elaboracao%20da%20Portaria%20MS%202914.pdf>>. Acesso em: 05/02/13.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Monografias autorizadas, D-27-2,4-D.** Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/bdea3b804745780e857bd53fbc4c6735/D27++24-D.pdf?MOD=AJPERES&useDefaultText=0&useDefaultDesc=0>>. Acesso em: 10/01/13.

ALLPIKE, B.P. HEITZ A, JOLL CA, KAGI RI, ABBT-BRAUN G, FRIMMEL FH, BRINKMANN T, HER N, AMY G. Size exclusion chromatography to characterize DOC removal in drinking water treatment. **Environmental Science & Technology**. 39 (7), p. 2334–2342, 2005.

ALVARENGA, J. A. **Avaliação da formação de subprodutos da cloração em água para consumo humano**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

AMARANTE JUNIOR, O P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N.M.; RIBEIRO, M. R. Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Caderno de Pesquisa**, São Luís, v. 13, n. 1, p. 60-70, jan./jun. 2002. Disponível em: <[http://www.pppg.ufma.br/cadernosdepesquisa/uploads/files/Artigo%206\(14\).pdf](http://www.pppg.ufma.br/cadernosdepesquisa/uploads/files/Artigo%206(14).pdf)>. Acesso em: 18/01/2013.

AMARANTE JÚNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R.; NUNES, G. S.; RIBEIRO, M. R. Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Química Nova**, vol.26, n.2, p. 223-229, 2003. ISSN 0100-4042. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v26n2/14994.pdf>>. Acesso em: 18/01/2013.

AMARANTE JÚNIOR, O.P.; BRITO, N.M.; SANTOS, T.C.R.; NUNES, G.S.; RIBEIRO, M.L. **Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its major transformation product in soil samples by liquid chromatographic analysis**. *Talanta*, nº 60, p. 115-121, 2003.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. NW, Washington, 2012.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 2867-04** - Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon. Broughtional, 2004.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 3838-80** - Standard Test Method for Determination of Contact pH of Activated Carbon. Boroughtional, 1999.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 3860-98** - Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. Boroughtional, 2003.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 5373-93** - Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal Test. Boroughtional, 1997.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA. **Water Treatment Plant Design**. McGraw-HILL, 4 ed., 972p, USA, 2005.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO, P. B.; ABAKERLI, R. B. . Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, vol. 30, nº 30, p. 1119-1127, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13073**. Limpeza de vidraria para uso em ensaios de produtos agrotóxicos e afins. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 14029**. Agrotóxicos e afins – Validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR MB 3410**. Carvão ativado pulverizado – determinação do número de iodo. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR MB 3413**. Carvão ativado pulverizado – determinação da massa específica aparente. Rio de Janeiro, 1991b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR-10004** Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFESA VEGETAL - ANDEF. Tecnologia em primeiro lugar: o Brasil a caminho de se tornar o maior produtor mundial de grãos. **Revista Defesa Vegetal**, Maio de 2009.

AUSTRALIAN WATER ASSOCIATION - AWA. **Australian Drinking Water Guidelines**. 4<sup>th</sup> ed., vol. 1, 2011.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. CRC Press, New York, USA, 2005.

BOUSSAHEL, R.; BOULAND, S.; MOUSSAOUI, K. M.; MONTIEL, A. **Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process**. Desalination -

Membranes in Drinking and Industrial Water Production, vol. 132, p. 205-209. Dezembro, 2000.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Resolução Específica (RE) nº 899 de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do “Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos”. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 02/06/2003.

BRASIL. FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **Manual prático de análise de água**. 3ª ed. rev. Brasília, 2009.

BRASIL. Constituição (1988). Constituição da República Federativa do Brasil. Brasília, DF: Senado Federal: **Centro Gráfico**, 292 p, 1988.

BRASIL. Lei Federal n.º 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, p. 11459, Brasília, DF, 12/07/1989.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, p. 2, Brasília, DF, 03/08/2010.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Seção 1, p. 39-46, Brasília, 14/12/2011.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357 Conama. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, p. 58-63, Brasília, DF, 18/03/2005

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, M. L. e ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, São Paulo, vol. 34, nº 9, Setembro, 2011. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422011000900021&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000900021&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 01/01/2013.

CAPPELINI, L.T.D. **Análise dos pesticidas ametrina, atrazina, diuron e fipronil em amostras de água do Ribeirão do Feijão – São Carlos – SP**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

CARDOSO, M. C. **Avaliação da remoção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e do seu principal metabólito 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) no sistema convencional de tratamento de água associado à pré oxidação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies.** 1<sup>th</sup> ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 576p, 2002.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R.J. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, n° 297, p. 434-442, 2006.

CHOW, C.W.K., FABRIS, R., VAN LEEUWEN, J., WANG, D.S. AND DRIKAS, M. Assessing natural organic matter treatability using high performance size exclusion chromatography. **Environmental Science and Technology**, 42, p. 6683 – 6689, 2008.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CLEASBY, J.L.; LOGSDON, G.S. Apêndice. In: LETTERMAN, R. D. **Water quality and treatment a handbook of Community Water Supplies.** 5<sup>th</sup> ed. New York: Editora McGRAW-HILL, 1163p, 1999.

COELHO, E. R. C., VAZZOLER, H., LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária Ambiental**, vol.17, n° 4, p. 421-428, 2012.

COHN, P. D.; COX, M.; BERGER, P. S. Apêndice. In: LETTERMAN, R. D. **Water quality and treatment a handbook of Community Water Supplies.** 5<sup>th</sup> ed. New York: Editora McGRAW-HILL, 1163p, 1999.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Fundamentos de cromatografia.** Editora Unicamp, 456p, São Paulo, 2009.

DANTAS, A, DI B.; PASCHOALATO, C. F. P. R., BALLEJO, R. R. DI BERNARDO, L.. Pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular para remoção dos herbicidas Diuron e Hexazinona de água subterrânea. **Engenharia Sanitária Ambiental**, vol.14, n° 3, p.373-380, 2009.

DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES - DHHS. Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health. **NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards**, 2007. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0173.html>>. Acesso em: 19/01/2013.

DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** vol. 1. Rio de Janeiro: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1993.



DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. vol. 2, 2ª ed., São Paulo: Editora Rima, 2005.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D.; VOLTAN, P. E. N. **Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água**. São Paulo: Editora LDiBe, 2011.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do Ambiente Aquático por pesticidas. Estudo de Caso: Águas Usadas para Consumo Humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise Preliminar. **Química Nova**, vol. 24, nº 1, p. 27-36, 2001.

BYRTUS, G.; PONGAR, K.; BROWNING, C.; BURLAND, R., MCGUINNESS E.; HUMPHRIES, D. **A Summary of Pesticide Residue** Data from the Alberta Treated Water Survey, 1995-2003, 2004. Disponível em: <<http://environment.gov.ab.ca/info/library/6132.pdf>>. Acesso em: 29/01/13

ESPÍRITO SANTO (Estado). Lei nº 9264, de 16 de julho de 2009. **Instituiu a Política Estadual de Resíduos Sólidos**.

EUROPEAN COMMISSION – EC. **Council Directive 98/83/EC**, 1998. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF>> Acessado em: 19/01/2013.

FARIA, L. J. S. **Aplicação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e validação de metodologia**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

FERREIRA FILHO, S. S. Otimização da aplicação do carvão ativado em pó no tratamento de água visando a redução de compostos orgânicos causadores de odor e sabor em águas de abastecimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro, vol.1, nº 4, p.131 - 143, 1996.

GOMES, S. V. F. **Desenvolvimento de método por cromatografia líquida de alta eficiência para diferenciação de genótipos de *Lippia gracilis* Schauer**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2009.

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) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: Editora LTC – Livros técnicos e científicos, 5ª ed., 613p, 2001.

HEALTH CANADA. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality—Summary Table**. Water, Air and Climate Change Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario, 2012. Disponível em:

<[http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt\\_formats/pdf/pubs/water-eau/2012-sum\\_guide-res\\_recom/2012-sum\\_guide-res\\_recom-eng.pdf](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/pdf/pubs/water-eau/2012-sum_guide-res_recom/2012-sum_guide-res_recom-eng.pdf)>. Acesso em: 29/01/13.

HO, L., LAMBLING, P., BUSTAMANTE, H., DUKER, P., NEWCOMBE, G. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. **Water Research**, vol. 45, p. 2954-2964, 2011.

HUMBERT, H.; GALLARDA, H.; SUTYB, H.; CROUÉ, J.P. Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC). **Water Research**, n° 42, p. 1635 – 1643, 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA. **Boletim de Comercialização de agrotóxicos e afins – Histórico de Vendas 2000 a 2012**. Brasília, 2013 <[http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade\\_Ambiental/boletim%20de%20comercializacao\\_2000\\_2012.pdf](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/boletim%20de%20comercializacao_2000_2012.pdf)>. Acesso em: 03/04/2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Brasília, 2010.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - COORDENAÇÃO GERAL DE ACREDITAÇÃO - INMETRO. **DOQ-CGCRE-008** - Orientação sobre validação de métodos analíticos. Revisão 03, 2010.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity**, vol.54, n° 11, p. 2201-2218, 1982.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAÚJO, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babaçu and coconut shells in removing residual chlorine. **Brasilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 22, n° 1, p. 41-47, 2005.

JUSOH, A.; HARTINI, W.J.H.; ALI, N.; ENDUT, A. Study on the removal of pesticide in agricultural runoff by granular activated carbon. **Bioresource Technology**, vol. 102, p.5312, 2011.

KILDUF, J.E., WEBER JÚNIOR., W.J. **Factors affecting the impact of dissolved organic matter preloading on the GAC adsorption of trichloroethylene**. In: Proceedings of the American Water Works Association Annual Conference, 1994.

KLANOVICZ, J. Toxicidade e produção de maçãs no sul do Brasil. **História, Ciências, Saúde-Manguinhos**, vol. 17, n° 1, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-59702010000100005&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-59702010000100005&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 08/05/11. doi: 10.1590/S0104-59702010000100005.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia Líquida Moderna: HPLC/CLAE**. 1ª ed. São Paulo: Editora Átomo, 382p, 2009.

LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE)**. São Carlos: Editora Rima, 96 p, 2004.

LEAL, W. P. **Remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por adsorção em carvão ativado pulverizado associado ao tratamento convencional de água para consumo humano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. Campinas: Editora Átomo, 2005.

LIBÂNIO, M.; LIBÂNIO, P. A. C.; COSTA, B. M. P.; VON SPERLING, E. Avaliação da relevância do carbono orgânico total como parâmetro de caracterização de águas de abastecimento. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos (RBRH)**, vol. 5, nº 4 Out/Dez 2000.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, vol. 27, nº 4, p. 670-673, 2004.

LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

MARQUES, M. N. **Avaliação do Impacto de Agrotóxicos em Áreas de Proteção Ambiental, Pertencentes à Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo**. Uma Contribuição à Análise Crítica da Legislação sobre Padrão de Potabilidade. São Paulo, 2005.

MATILAINEN, A.; LINDQVIST, N.; KORHONEN, S.; TUHKANEN, T. Removal of NOM in the different stages of the water treatment process. **Environment International**, nº 28, p. 457– 465, 2002.

MATSUI, Y.; KNAPPE, D.R.U.; IWAKI.; OHIRA, H. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves. **Environment Science Technology**, nº 36, p. 3432-3438, 2002.

MATSUI, Z., YUASA, A., LI, F.S. Overall adsorption isotherm of natural organic matter. **Journal Environment Engineer**. 124 (11),p 1099–1107, 1998

MCCAULEY, L. A.; ANGER, W. K.; KEIFER, M.; LANGLEY, R.; ROBSON, M. G.; ROHLMAN, D. Studying Health Outcomes in Farmworker Populations Exposed to Pesticides. **Environmental Health Perspectives**, vol.114, nº 6, 2006.

MEYER, S. T. O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública. **Caderno de Saúde Pública**, 10 (1), p. 99-110, Rio de Janeiro, jan/mar, 1994.

MOREIRA J. C.; JACOB, S. C.; PERES, F.; LIMA, J. S.; MEYER, A.; OLIVEIRA-SILVA, J. J.; SARCINELLI, P. N.; BATISTA, D. F.; EGLER, M.; FARIA, M. V. C.; ARAÚJO, A. J.; KUBOTA, A. H.; SOARES., M. O.; ALVES, S. R. Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. **Ciência e Saúde Coletiva** 7(2), p. 299-311; 2002.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. **Revista Meio Filtrante**, ano 5, ed. 22, set/out 2006.

MÜLLER, C. C., RAYA-RODRIGUEZ, M. T., CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol.14, nº. 1, p. 29-38, 2009.

NEWCOMBE, G., DONATI, C., DRIKAS, M., HAYES, R. Influence of characterized natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption 2-methylisoborneol. **Water Research**, 31 (5), p. 1065–1073, 1997.

NISSINEN, T.K.; MIETTINEN, I.T.; MARTIKAINEN, P.J.; VARTIAINEN, T. - “Molecular size distribution of natural organic matter in raw and drinking waters”. **Chemosphere**, 45, p. 865 – 873, 2001.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; DANTAS, A. Di B.; ROSA, I, D. A.; FALEIROS, R. J. R, DI BERNARDO, L. Uso de carvão ativado para remoção dos herbicidas diuron e hexadiona de água. **DAE**, vol. 34, 2009.

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V.L. Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. **Water Research**, vol. 33, nº 5, 1999.

PINHEIRO, A.; SILVA, M. R.; KRAISCH, R. Presença de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas na bacia do Itajaí, SC. **REGA**, vol. 7, nº 2, p. 17-26, 2010.

QUEIROZ, J. P. C. **Estudo sobre a distribuição do herbicida 2,4-D nos solos da Região de São Pedro da Serra – RJ e sua importância ambiental**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S.; MELO, L. F. C.. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, vol. 27, nº 5, p. 771-780, 2004.

RIGOTTO, R. M.; VASCONCELOS, D. P.; ROCHA, M. M. Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, vol. 30, nº. 7, Jul 2014. Disponível em:

<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0102-311X2014000701360&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2014000701360&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 16 Set. 2014.

ROSSI, C. H. **Remoção de micropoluentes na filtração lenta com pré-oxidação com radiação solar**, Ilha Solteira. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2010.

ROZÁRIO, A. **Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas através do uso de carvão granular (CAG) em pequenas colunas (escala experimental)**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

SAKA, C. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n° 95, p. 21-24, 2012.

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid into oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, n° 174, p. 33-40, 2011.

SANTOS, T. C. R.; ROCHA, J. C.; BARCELÓ, D. **Determination of rice herbicides, their transformation products and clofibric acid using on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography with diode array and J. Chromatogr. A.**, [S.l.], vol. 879, p.3-12, 2000.

SCHETTINO JÚNIOR. M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, vol. 30, n° 7, p. 1663-1668, 2007.

SENS, M. L.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; COELHO, E. R. C.; DALSSASSO, R. L.; SANTOS, D. C. G.; DANTAS, A. D. B.; MARTINEZ, M. S.; CASAGRANDE, J. & DI BERNARDO, L. Remoção e transformação de agrotóxicos. In: PÁDUA, V. L. (coordenador). **Água – Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

SILVA, J. M.; NOVATO-SILVA, E.; FARIA, H. P.; PINHEIRO, T. M. M. Agrotóxico e trabalho: uma combinação perigosa para a saúde do trabalhador rural. **Ciência e Saúde Coletiva**, vol.10, n°.4, p. 891-903, 2005.

SNOEYINK, V. L.; SUMMERS, R.S. Apêndice. In: LETTERMAN, R. D. **Water quality and treatment a handbook of Community Water Supplies**. 5ª Ed. Nova Iorque: Editora McGRAW-HILL, 1163p,1999.

SOUZA, K. B. **Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético pelo sistema convencional de tratamento de água e pelo processo de nanofiltração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014

TREVISAN, M. J.; BAPTISTA, G. C. D.; TREVIZAN, L. R. P.; PAPA, G. Residues of carbosulfan and its carbofuran metabolites and 3-hydroxy-carbofuran in oranges. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, vol. 26, nº. 2, Agosto 2004. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-29452004000200012&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-29452004000200012&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 08/05/2011.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories**. Washington DC, 2012. EPA 822-S-12-001. Disponível em: <<http://water.epa.gov/action/advisories/drinking/upload/dwstandards2012.pdf>> Acesso em: 29/01/13.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **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, 2011.

VAZZOLER, H. **Estudo da adsorção do pesticida atrazina de diferentes qualidades de águas utilizando como adsorvente o carvão ativado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.

VEIGA, M. M., SILVA, D. M., FARIA, M. V. C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, vol. 22, n. 11, Nov. 2006. Disponível em: <[http://www.scielosp.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0102-311X2006001100013&lng=en&nrm=iso](http://www.scielosp.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2006001100013&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 18/05/2011.

VERAS, R. P. Prevenção de doenças em idosos: os equívocos dos atuais modelos. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, vol. 28, nº. 10, Out. 2012. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0102-311X2012001000003&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2012001000003&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 16 Set. 2014.

VIEIRA, E. M.; PRADO, A. G. S. do; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. de O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, vol. 22, p.305-308, 1999.

VUORIO, E.; VAHALA R.; RINTALA, J; LAUKKANEN, R. The Evaluation of Drinking Water Treatment Performed with HPSEC. **Environment International**, vol. 24, nº. 5/6, p.617-623, 1998.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4<sup>th</sup> ed., Vol. 1, 2011. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/dwq\\_guidelines/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/)>. Acesso em: 19/01/2013.

XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite. **Applied Clay Science**, vol. 49, p. 255–261, 2010.

## APÊNDICES

APÊNDICE A – Resumo descritivo das unidades da Instalação Piloto onde foram realizados os ensaios.

### ***Captação e adutora de água bruta***

A captação de água bruta foi concebida por uma tubulação em PVC soldável 25 mm, numa extensão aproximada de 150 metros, alimentada diretamente da caixa de chegada da ETA Carapina. Para medição da água foi instalado um Rotâmetro no final da adutora de água bruta.

### ***Caixa de entrada e mistura rápida***

Após a passagem pelo medidor de vazão, a água era direcionada a uma caixa de entrada com um dispositivo do tipo ressalto, confeccionada em fibra de vidro com dimensões de 0,60 x 0,40 x 0,40 m (C x L x A). Para dosagem do coagulante foi utilizada uma bomba peristáltica e sua dispersão feita em sentido contrafluxo.

### ***Floculação***

Devido às reduzidas dimensões das unidades e também para permitir a variação do Gradiente (G), a unidade de floculação foi projetada com três câmaras mecanizadas com rotação variável, controladas por inversores de frequência eletrônicos. As características da unidade de floculação são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19- Características da unidade de floculação

Formato das 03 câmaras	cúbico
Dimensões de cada câmara (m)	Base: 0,58; Altura útil: 0,53
Volume útil de cada câmara (m <sup>3</sup> )	0,178
Tempo de detenção em cada câmara (min)	11
Tempo de detenção total (min)	33
Tipo de agitador	paleta única perpendicular de eixo vertical
Dimensões da paleta (m)	Largura= 0,20; Altura= 0,10
Gradiente/Rotação (s <sup>-1</sup> /rpm)	Câmara1= 70/78,1 Câmara2=30/44,4 Câmara3=10/21,3

### **Decantação**

A unidade de decantação foi concebida como de alta taxa, fluxo vertical e dutos formados por placas paralelas inclinadas 60°. As características da unidade de decantação são apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20 - Características da unidade de decantação

Vazão de projeto ( $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ )	1
Número de decantadores	1
Área superficial do decantador ( $\text{m}^2$ )	0,18 (0,45m x 0,40m)
Taxa de escoamento superficial ( $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )	133
Comprimento das placas paralelas (m)	1,20m
Inclinação das placas (°)	60
Espaçamento entre as placas (m)	0,10
Velocidade de escoamento nos dutos ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	10,8
Velocidade crítica de sedimentação ( $V_s$ ) ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	1,80

A distribuição de água de entrada no decantador foi realizada por um tubo com três fileiras de furos, totalizando 27 furos. A velocidade de passagem em cada orifício era de  $0,145\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , evitando-se o rompimento dos flocos. O fundo do decantador foi projetado na forma de um tronco de pirâmide para facilitar o escoamento do lodo por ocasião das descargas.

### **Filtração rápida**

A unidade de filtração da água decantada foi projetada com dois filtros rápidos de gravidade, taxa constante, fluxo descendente e camada dupla (areia e antracito), confeccionados em tubos de PVC Vinilfer e diâmetro interno de 250mm. Os parâmetros de funcionamento dos filtros são apresentados na Tabela 21 e as características dos leitos filtrantes na Tabela 22.



Tabela 21 - Parâmetros de funcionamento dos filtros rápidos

Vazão nominal (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,5
Área dos orifícios/Área do filtro (m <sup>2</sup> )	0,049
Taxa de Escoamento Superficial (m <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> )	210
Vazão de água de lavagem (L.s <sup>-1</sup> )	0,650
Tempo de Lavagem (min)	5
Velocidade água de lavagem (m.min <sup>-1</sup> )	0,8

Tabela 22 - Características dos leitos filtrantes dos filtros rápidos

Característica	Areia	Antracito	Camada suporte		
Altura (cm)	25	55	10	7,5	7,5
Tamanho Efetivo (mm)	0,5	0,9			
Coefficiente de Uniformidade	1,5	≤1,4			
Tamanho mínimo (mm)	0,4	0,71	15	6	3
Tamanho máximo (mm)	1,3	2,0	32	15	6

O sistema de lavagem dos filtros foi concebido a partir de uma tomada de água filtrada na rede da ETA da CESAN. A água encaminhada aos filtros por intermédio de uma tubulação de PVC soldável com diâmetro de 32mm, por gravidade, tinha sua vazão controlada por um hidrômetro instalado na tubulação de água para lavagem.

A lavagem era realizada por fluxo ascendente, com uma velocidade da água controlada de no máximo 0,8 m/min a fim de se evitar a perda de leito filtrante. O tempo de lavagem, estimado em 8 a 10 minutos, dependia do grau de clarificação verificado no efluente de água de lavagem. O recolhimento da água de lavagem era realizado por uma tubulação horizontal perfurada situada a 50cm acima da superfície do leito filtrante.

### **Tanque de contato**

O tanque de contato foi dimensionado com um volume máximo de 0,5m<sup>3</sup> e saída de água com altura variável, permitindo tempos de detenção variáveis a partir de 30min. Conforme projeto, o efluente dos filtros rápidos ou da coluna de CAG era encaminhado ao tanque de contato. A desinfecção foi realizada com sistema por gotejamento.

## APÊNDICE B- Dados dos ensaios das Rotas 1.3 (TC) e 2.4 (TC+CAG)

Considerando o aumento da turbidez da água, decorrente de fenômeno natural, e, considerando que nos testes das rotas 2.1 a 2.3, o ponto CAG5 atingiu a exaustão; optou-se pela realização de dois outros testes. Foi definido um segundo ponto de coleta parcial, o CAG15, localizado a 15cm do início da coluna e realizados os ensaios utilizando o TC (Rota 1.3) e o TC+CAG (Rota 2.4).

Porém, considerando a elevação drástica da turbidez da água bruta durante os ensaios, e as condições operacionais previamente estabelecidas; a IP não foi capaz de tratar a água. A água tratada apresentou turbidez e cor aparente fora do estabelecido na Portaria MS nº 2914/2011 e o ensaio teve que ser interrompido. Ainda assim, os dados foram coletados com intuito de estabelecer inferências sobre influência de uma maior turbidez associada a uma coagulação não otimizada na remoção do 2,4-D e para avaliar a adsorção do leito de CAG. Esses dados são apresentados no presente APÊNDICE.

As características da coluna de carvão permaneceram conforme apresentadas na Tabela 3, sendo a massa de CA até o ponto CAG15 igual a 4268g.

A Figura 15 apresenta o esquema da coluna de carvão ativado granular com a altura do leito e dos pontos de coleta parcial CAG5 e CAG15.

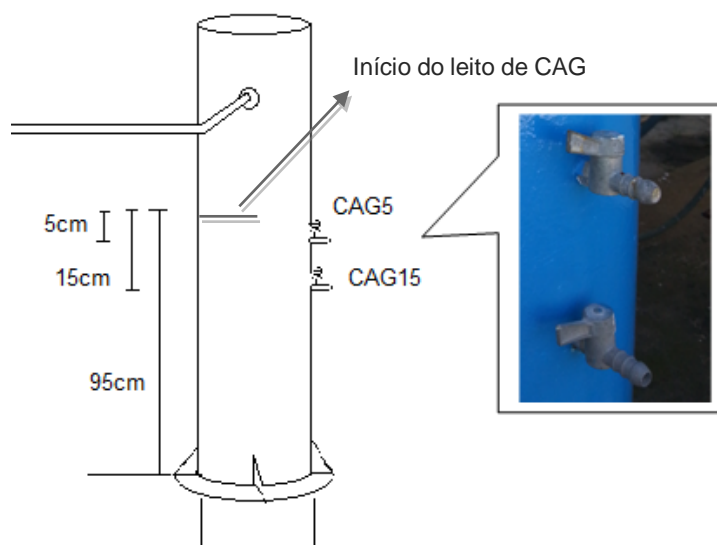


Figura 15 - Esquema da coluna de carvão ativado granular com altura do leito e dos pontos de coleta parcial CAG5 e CAG15

Os ensaios realizados foram:

Rota 1.3. A carreira foi de 6h com tempo de estabilização de 2h. Foram realizadas coletas da água em três tempos com intervalos de 2h entre as coletas. As coletas foram realizadas em cinco pontos do tratamento: água bruta contaminada com 2,4-D e efluentes da coagulação, decantação, filtração e desinfecção.

Rota 2.4. O ensaio foi realizado para avaliar o decaimento da adsorção no leito de CAG em altura diferenciada. A carreira foi de 6h e tempo de estabilização de 2h. Foram realizadas coletas em três tempos com intervalos de 2h entre as coletas. As coletas foram realizadas em sete pontos do tratamento: água bruta contaminada com 2,4-D e efluentes da coagulação, decantação, filtração, adsorção (CAG15 e CAGf) e desinfecção.

A rota 1.3 foi realizada com intuito de avaliar a remoção do 2,4-D em água com turbidez mais elevada e associada a uma coagulação não otimizada. O ensaio da rota 2.4 teve como objeto avaliar o decaimento da adsorção no leito de CAG em altura diferenciada, somada à avaliação da influência de uma maior turbidez da água na remoção do 2,4-D.

Conforme os demais ensaios realizados, as coletas do efluente da coagulação se limitaram ao monitoramento do pH. Para avaliar a possível presença dos herbicidas no manancial, foram realizadas coletas em ponto que antecedia a contaminação da água com o 2,4-D.

Antes do ensaio foi realizada a limpeza das unidades da IP com a descarga de fundo do decantador e a lavagem dos filtros rápidos.

Considerando que os ensaios das rotas 1.3 (TC) e 2.4 (TC+CAG) foram realizados concomitantemente, o efluente dos filtros rápidos (TC) foi direcionado ao tanque de contato, enquanto o efluente da CCAG (TC+CAG) foi transferido para vasilhames menores. A desinfecção foi promovida com um tempo de contato de 30 minutos nos dois tratamentos.

As condições experimentais dos ensaios das rotas 1.3 e 2.4 são apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23 – Parâmetros experimentais dos ensaios do tratamento convencional (Rota 1.3) e tratamento convencional associado à adsorção em CAG (Rota 2.4) da água bruta contaminada com o herbicida 2,4-D

Parâmetro experimental	Rota 1.3	Rota 2.4
Vazão da IP (L.h <sup>-1</sup> )	1000	1000
Vazão da CCAG (L.h <sup>-1</sup> )	-	400
Concentração mín. e máx. do 2,4-D no afluente (µg.L <sup>-1</sup> )	70-76	70-76
Concentração mín e máx do sulfato de alumínio (mg.L <sup>-1</sup> )	7,3-9,0	7,3-9,0
Concentração mín e máx do cloro (mg.L <sup>-1</sup> )	1,95-3,00	1,95-3,00
Carreira de filtração (h)	6	6
Tempo de estabilização (h)	2	2
Número de coletas	3	3
Intervalo entre as coletas	2h	2h
Pontos de coleta	água bruta contaminada, efluente da coagulação, efluente da decantação, efluente da filtração e efluente da desinfecção	água bruta contaminada, efluente da coagulação, efluente da decantação, efluente da filtração, efluente da adsorção-CAG15, efluente da adsorção- CAGf, e efluente da desinfecção

Conforme estabelecido no tópico METODOLOGIA, após a coleta das amostras de água foram realizadas as análises físico-químicas. Os dados são apresentados na Tabela 24. Nas amostras coletadas antes da contaminação da água bruta com o 2,4-D não foi detectada a presença dos herbicidas: 2,4-D; 2,4-DCP nem do 2,4,5-T.

No ensaio da rota 1.3, foi constatada uma concentração do 2,4-D na primeira coleta do efluente da desinfecção (21µg.L<sup>-1</sup>) muito baixa em relação às demais pontos (Gráfico 19), provavelmente, afetada pelo menor tempo de estabilização. Consideradas a segunda (60µg.L<sup>-1</sup>) e terceira coletas (62µg.L<sup>-1</sup>), a remoção média acumulada do 2,4-D na rota 1.3 foi de 16%.

Conforme já discutido, os tratamentos das rotas 1.3 e 2.4 não foram eficientes para garantir a potabilidade sob condições de coagulação não otimizada. Houve uma redução na remoção do 2,4-D na etapa da decantação, cujo resultado foi igual a 17%; valor abaixo daqueles obtidos para as rotas 1.1 (35%), 1.2 e 2.1 (59%).

Tabela 24 - Caracterização das amostras de água das Rotas 1.3 (Tratamento convencional) e 2.4 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG)

Parâmetro	Rota	Valores (mínimo e máximo)						
		ETAPA						
		ABC	Coagulação	Decantação	Filtração	CAG15	CAGf	Desinfecção
pH (adimensional)	1.3	6,42-6,90	5,55-6,22	-	6,06-6,41			6,32-6,61
	2.4	6,42-6,90	5,55-6,22	-	6,06-6,41	6,16-6,38	6,27-6,32	6,27-6,33
Temperatura (°C)	1.3	23,5-24,5	-	-	-			-
	2.4	23,5-24,5	-	-	-	-	-	-
Turbidez (uT)	1.3	40,1-315	-	8,75-82,8	0,16-30,80			0,18-21,3
	2.4	40,1-315	-	8,75-82,80	0,16-30,8	0,15-29,5	0,14-28,3	0,17-28,7
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-2</sup> )	1.3	7,9-10,6	-	-	-			-
	2.4	7,9-10,6	-	-	-	-	-	-
Condutividade Elétrica (µS.cm <sup>-2</sup> )	1.3	39,21-44,56	-	-	-			-
	2.4	39,21-44,56	-	-	-	-	-	-
CRL (mg.L <sup>-1</sup> )	1.3	-	-	-	-			1,25-1,95
	2.4	-	-	-	-	-	-	1,25-1,95
Cor Aparente (uH)	1.3	220-2214	-	48-549	1-19			ND -134
	2.4	220-2214	-	48-549	1-191	5-202	1-191	ND-187
Cor Verdadeira (uH)	1.3	5-12	-	1	ND-8			ND -5
	2.4	5-12	-	1	ND-8	ND-5	ND-1	ND-1
Absorbância (UV-254nm)	1.3	0,062-0,088	-	0,024-0,035	0,020-0,029			0,018-0,026
	2.4	0,062-0,088	-	0,024-0,035	0,020-0,029	0,019-0,025	0,004-0,014	0,011-0,020
2,4-D (µg.L <sup>-1</sup> )	1.3	70-76	-	48-70	44-69			18-62
	2.4	70-76	-	48-70	44-69	31-178	2-4	2-3
2,4-DCP (µg.L <sup>-1</sup> )	1.3 e 2.4	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD

ABC=água bruta contaminada; ND=não detectado e ALD = abaixo do limite de detecção

Considerando os valores da ABC para a cor aparente (220-2214uH), cor verdadeira (5-12uH) e absorvância UV 254nm (0,062-0,088), a concentração de MO estava bastante elevada.

Uma vez que a MON pode atuar como agente complexador de diversos agrotóxicos, maximizando sua remoção no tratamento convencional, mas que as etapas de coagulação, floculação e decantação não foram eficientes, essa condição provavelmente contribuiu para a menor remoção do 2,4-D na decantação das rotas 1.3 e 2.4. Porém, considerando a associação do TC com a CCAG foi possível obter uma remoção média do 2,4-D de 96% na rota 2.4. Esse valor foi bem superior ao ensaio da rota 1.3 que foi de 16% (descartado o dado da primeira coleta da desinfecção).

No ensaio 2.4, a concentração remanescente média do 2,4-D no ponto CAG15 apresentou um valor muito elevado na primeira coleta ( $177\mu\text{g.L}^{-1}$ ), em destaque no Gráfico 20. Esse valor foi atribuído à contaminação da amostra. Descartado esse primeiro ponto, a remoção média acumulada até o ponto parcial da coluna - CAG15 foi de 55%, um incremento de 38% com relação à remoção obtida até os filtros rápidos.

Os resultados obtidos para a remoção do 2,4-D nos ensaios das rotas 1.3 e 2.4, são apresentados conforme os Gráficos 19 e 20. A concentração remanescente é apresentada segundo os valores máximo, mínimo e médio e a remoção média acumulada em porcentagem, em função das coletas e etapas do tratamento.

Considerando a concentração afluyente utilizada na ordem de  $\mu\text{g}$  de  $2,4\text{-D.L}^{-1}$  e as capacidades de adsorção do CAG obtidas por Rozário (2012), não seria possível atingir a exaustão do leito de CAG. Porém, foi atingida a exaustão no ponto de coleta parcial, CAG15 (Rota 2.4). Descartada a primeira coleta do CAG15; a concentração remanescente média do 2,4-D permaneceu constante na segunda (T2) e terceira (T3) coletas ( $33\mu\text{g.L}^{-1}$ ), e próxima ao VMP de  $30\mu\text{g.L}^{-1}$ . Foi observada uma pequena variação na concentração afluyente à CCAG nos dois tempos (67 e...  $64\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Organizando de forma sequencial os dados da segunda e terceira coletas do CAG15, foram observadas remoções iguais a 51% e 49%, respectivamente. Remoções essas relativas às concentrações afluentes à CCAG (Gráfico 21).

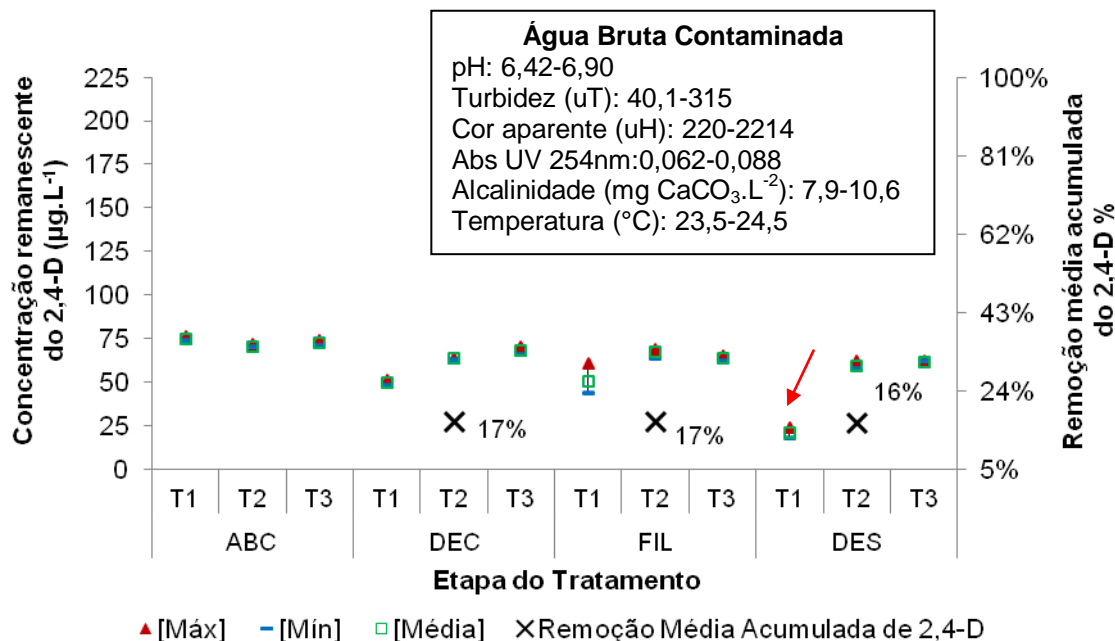


Gráfico 19 - Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo os tempos de coleta (T1=2h, T2=4h e T3=6h) e etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração e DES=desinfecção) na Rota 1.3 (Tratamento convencional – Carreira de filtração de 6h). Obs.: O valor de remoção média acumulada em porcentagem para o ponto de coleta DES foi calculado descartando o T1 que, se considerado, o valor de remoção seria 35%

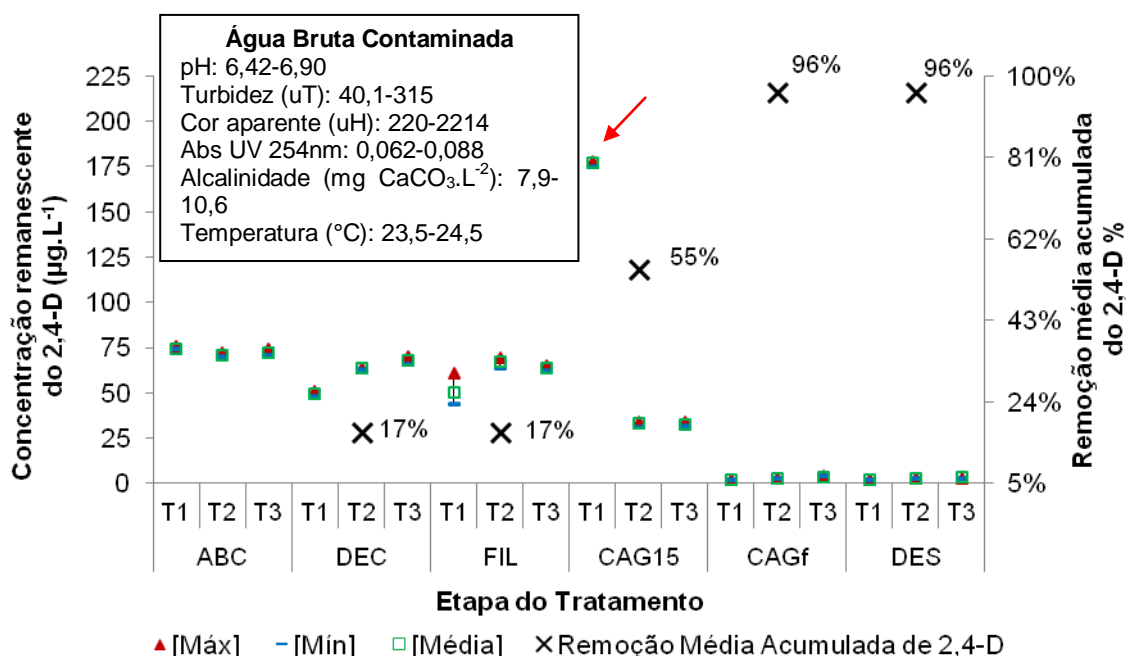


Gráfico 20 - Concentração remanescente do 2,4-D e remoção média acumulada do 2,4-D em porcentagem segundo os tempos de coleta (T1=2h, T2=4h e T3=6h) e etapas do tratamento (ABC=água bruta contaminada, DEC=decantação, FIL=filtração, CAG15=adsorção parcial a 15cm do leite, CAGf=adsorção no final da coluna e DES=desinfecção) na Rota 2.4 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG – Carreira de filtração de 6h). Obs.: O valor de remoção média acumulada em porcentagem para o ponto de coleta CAG15 foi calculado descartando o T1, se considerado o valor seria de -12%

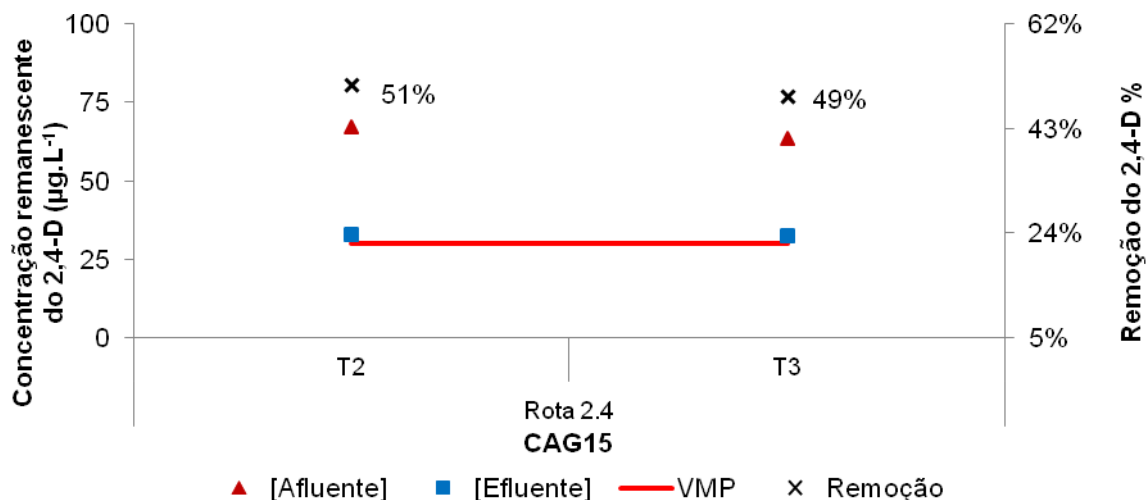


Gráfico 21 - Concentrações afluentes e efluentes do 2,4-D e a porcentagem de remoção do 2,4-D segundo os tempos de coleta na etapa CAG15 (adsorção parcial a 15cm do leito) na Rota 2.4 (Carreiras de filtração de 6h). Obs.: A linha contínua corresponde ao VMP da Portaria MS 2914/2011 ( $30\mu\text{g.L}^{-1}$ )

A Tabela 25 apresenta os resultados de remoção do 2,4-D, em porcentagem, obtidos no TC (Rotas 1.1 a 1.3) e TC+CAG (Rotas 2.1 a 2.4) segundo as etapas do tratamento.

Tabela 25 – Resultados de remoção do 2,4-D em % no TC (Rotas 1.1 a 1.3) e TC+CAG (Rotas 2.1 a 2.4), segundo as etapas do tratamento

Etapa do tratamento	Remoção mín e máx acumulada do 2,4-D %		Remoção mín e máx do 2,4-D %	
	TCV	TCV+CAG	TCV	TCV+CAG
Decantação	17-52	17-47	17-52	17-47
Filtração	17-54	17-48	(4)-2	0-1
	CAG5	-	33-61	-
CAG	CAG15	-	55	-
	CAGf	-	96-99	-
Desinfecção	16-59	96-99	(1)-9	0

Os valores de concentração média remanescente do 2,4-D ( $33\mu\text{g.L}^{-1}$ ) nos tempos 2 e 3 da rota 2.4, na coleta parcial CAG15, demonstraram que a coluna demora um tempo para atingir o equilíbrio. Considerando a concentração média afluente à coluna no decorrer de todos os ensaios realizados (78h) igual a  $67\mu\text{g.L}^{-1}$ , a quantidade de 2,4-D adsorvida até o T3, no ponto CAG15, foi de 0,25mg de 2,4-D/g



de CAG. Esse valor de capacidade adsortiva poderia ser maior se na continuidade do teste a concentração efluente permanecesse igual a  $33\mu\text{g.L}^{-1}$ , e ou o tratamento da rota 2.4 tivesse sido eficiente na remoção da turbidez retardando a exaustão do CAG15.

Comparando o valor de adsorção obtido em escala piloto, 0,25mg de 2,4-D/g de CAG, com os valores estimados em função da isoterma de Freundlich, 2,18mg de 2,4-D/g de CAG (LOUREIRO, 2012), e, em escala de bancada, 6,93 e 6,41mg de 2,4-D/g de CAG (ROZÁRIO, 2012); a capacidade adsortiva do CAG apresentou-se inferior ao esperado.

Alguns fatores que podem ter influenciado a menor capacidade adsortiva são: a ocorrência de diferentes interações nos ensaios em instalação piloto com relação ao ambiente controlado do laboratório, além da granulometria do CAG e o emprego de vácuo na sua preparação e a concentração afluente superior de 2,4-D utilizada nos ensaios em escala laboratorial; realizados por Loureiro (2012) e Rozário (2012). A natureza da fase líquida, como o pH e viscosidade, a temperatura e o tempo de contato também podem ter afetado a adsorção de modo significativo (MUCCIACITO, 2006). Portanto, para se estabelecer uma relação entre os valores mais testes precisam ser realizados. Ainda assim, os resultados apontam para a necessidade de cautela na extrapolação dos dados de literatura e escala laboratorial para a Instalação Piloto e Escala Real.

A tabela 26 apresenta os resultados da capacidade adsortiva, fator de correção, taxa de uso do CAG e previsão do tempo de exaustão do CAG obtidos no presente estudo e a partir dos dados de Loureiro (2012) e Rozário (2012).

Tabela 26– Resultados da capacidade adsortiva, fator de correção, taxa de uso do CAG e previsão do tempo de exaustão do CAG obtidos no presente estudo e a partir dos estudos referenciados

Referência	Método	Capacidade adsortiva (mg de 2,4-D/g de CAG)		Fator de correção	Taxa de uso (g/L)	Tempo para Exaustão	
		ADD*	AF*			horas	dias
Loureiro (2012)	Isoterma de adsorção de Freundlich	11,3	2,18	1,0	0,02	3982	166
Rozário (2012)	Teste rápido de colunas em pequena escala	22,05	6,67	0,3	0,01	12183	508
CAG15	Coluna de adsorção - IP	-	0,25	8,7	0,15	457	19

\*ADD – água destilada deionizada e AF – água filtrada

APÊNDICE C - Curva de calibração externa da cor realizada em espectrofotômetro (465nm)

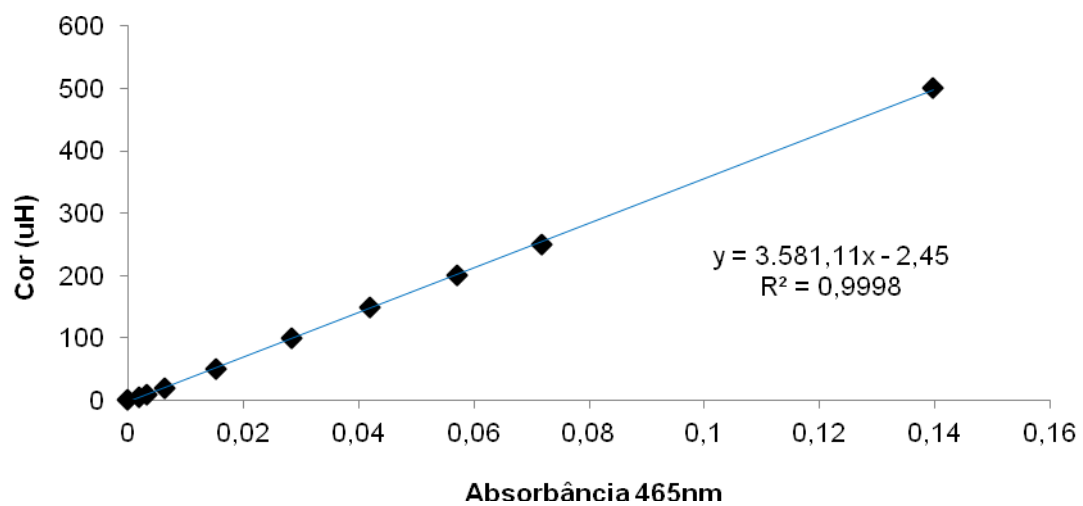
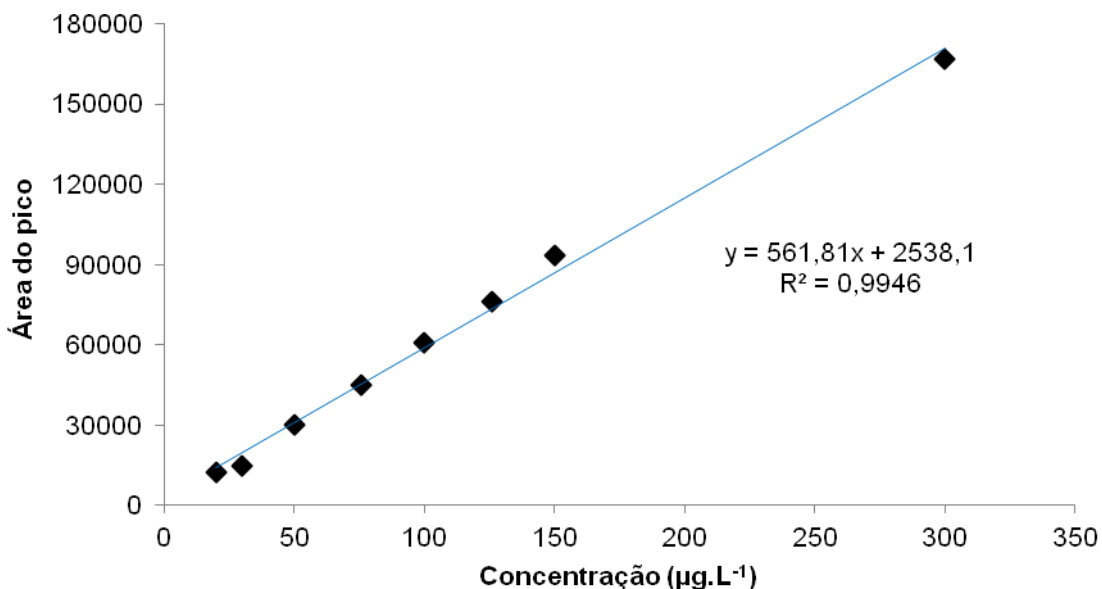
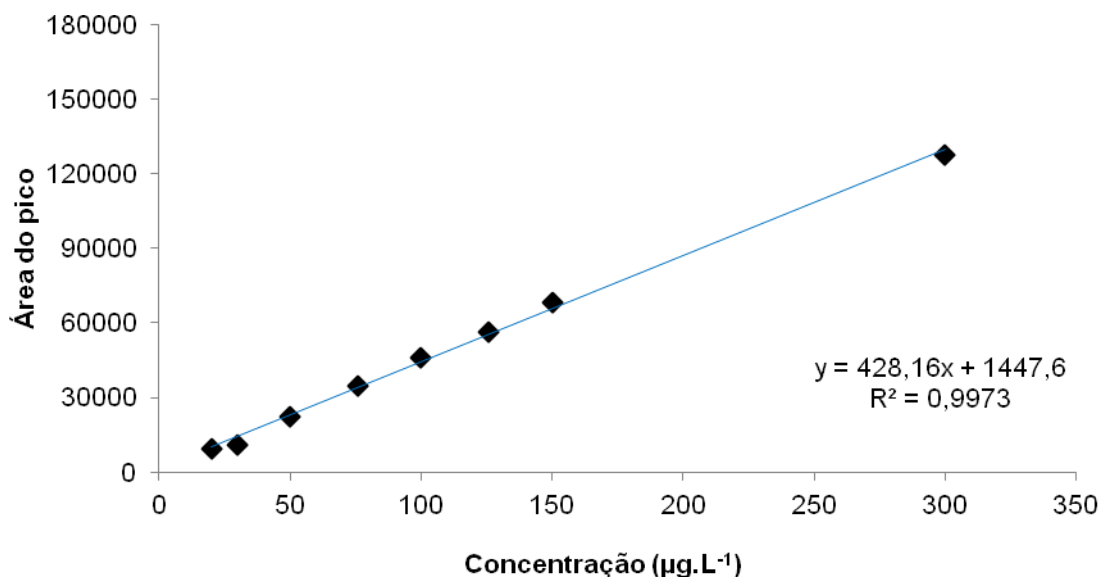


Gráfico 22 - Curva de calibração externa da cor

APÊNDICE D - Resultados das análises do processo de validação do método cromatográfico



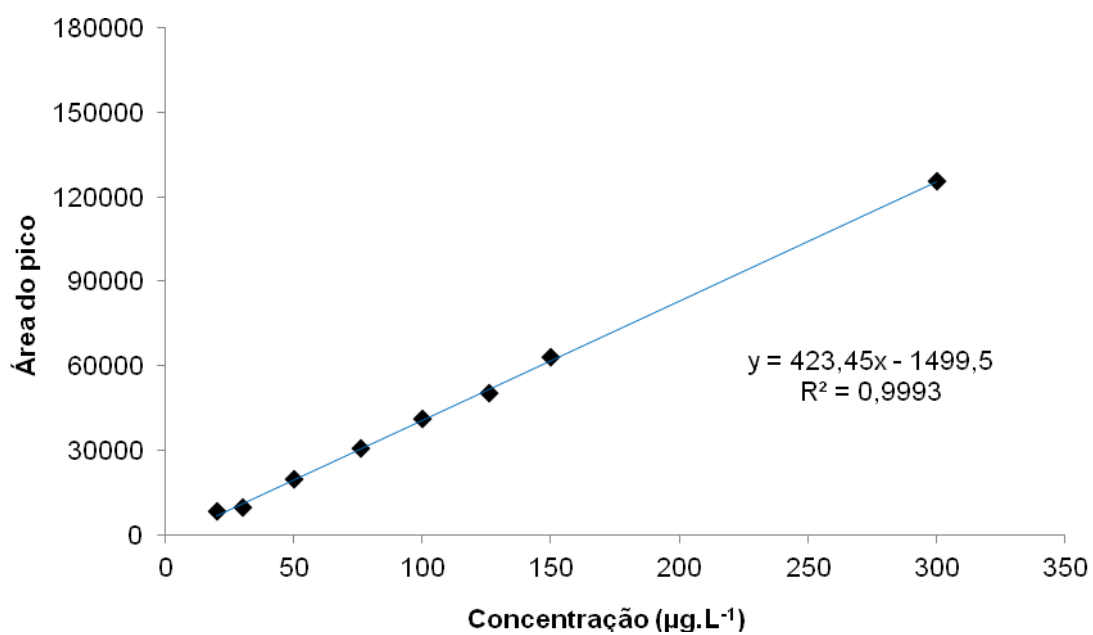


Gráfico 25 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4,5-T (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação ( $r$ ) = 0,9996

Tabela 27 – Valores obtidos das respectivas áreas dos sinais cromatográficos, áreas médias, desvio padrão (DP%) e coeficiente de variância (CV%) em função das concentrações de 2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) empregadas no ensaio da linearidade

2,4-D( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6	Área 7	Área média	DP (%)	CV (%)
20	9390,10	9208,00	9235,40	9493,80	9454,80	10078,30	9340,90	9457,33	2,93	3,10
30	11654,90	10831,10	9860,70	11032,20	10697,20	11231,80	11110,30	10916,89	5,58	5,11
50	22708,00	22015,10	23079,10	22802,90	22499,30	22092,60	22295,20	22498,89	3,90	1,73
76	35111,20	34166,40	34814,80	35973,10	35598,20	33993,20	34521,50	34882,63	7,29	2,09
100	45110,70	46064,10	47311,70	46835,50	46019,70	45863,20	45212,30	46059,60	7,99	1,73
126	56373,40	55829,70	55484,80	56284,90	57445,30	58003,00	56697,90	56588,43	8,83	1,56
150	68164,60	69533,40	68163,40	68231,80	66675,90	67960,10	69091,50	68260,10	9,07	1,33
300	126212,00	129046,40	129927,10	126618,50	127371,90	128654,40	126130,50	127708,69	15,08	1,18

Tabela 28 - Valores obtidos das respectivas áreas dos sinais cromatográficos, áreas médias, desvio padrão (DP%) e coeficiente de variância (CV%) em função das concentrações de 2,4-DCP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) empregadas no ensaio da linearidade

2,4-DCP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6	Área 7	Área média	DP (%)	CV (%)
20	12749,10	12344,00	12523,20	11906,90	11720,20	12245,90	12146,40	12233,67	3,51	2,87
30	14742,90	14381,90	15736,50	15271,30	14698,00	14389,90	13947,00	14738,21	6,00	4,07
50	30590,20	31156,90	30623,60	29724,60	30080,80	29441,20	29431,60	30149,84	6,63	2,20
76	43900,00	44037,70	46870,30	46416,30	45444,50	44239,60	44339,90	45035,47	12,14	2,70
100	60641,80	60702,30	63858,00	59927,50	60512,00	59516,60	58861,90	60574,30	15,96	2,63
126	78487,20	75944,40	75122,80	75635,00	75786,80	75399,40	77514,50	76270,01	12,44	1,63
150	96671,40	93087,30	91542,90	93159,80	91713,80	92817,50	93888,80	93268,79	17,13	1,84
300	165628,30	167370,70	167272,70	166256,50	165642,10	168444,00	166239,80	166693,44	10,40	0,62

Tabela 29 - Valores obtidos das respectivas áreas dos sinais cromatográficos, áreas médias, desvio padrão (DP%) e coeficiente de variância (CV%) em função das concentrações de 2,4,5-T ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) empregadas no ensaio da linearidade

2,4,5-T ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6	Área 7	Área média	DP (%)	CV (%)
20	8278,10	8787,90	8124,90	8314,70	8297,70	7591,90	8097,10	8213,19	3,56	4,33
30	9739,30	10371,00	10122,10	9455,90	9060,10	9869,60	9699,70	9759,67	4,29	4,39
50	19555,80	20904,00	19741,60	18779,90	19051,70	19592,80	20216,30	19691,73	7,09	3,60
76	31524,30	31450,60	31118,11	30789,20	30575,50	31034,40	29449,50	30848,80	7,03	2,28
100	41041,20	40173,80	41068,00	42084,80	41755,60	42381,60	39897,10	41200,30	9,38	2,28
126	50431,90	50827,60	50409,40	50698,90	48634,10	51416,90	50058,50	50353,90	8,69	1,73
150	66909,70	62035,80	63668,40	64514,40	61409,10	62537,40	61906,30	63283,01	19,29	3,05
300	126967,00	124733,90	125361,90	125293,90	125428,60	125406,10	124819,20	125430,09	7,35	0,59

Tabela 30 - Concentrações adicionadas e obtidas, concentrações médias, desvio padrão (DP%) e coeficiente de variância (CV%) referentes à avaliação da precisão do método cromatográfico, para os analitos 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T

Analito	Concentração Adicionada ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Concentração Obtida ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )			Concentração Média ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	DP	CV(%)
		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3			
2,4-D	20	19,45	19,55	18,15	19,05	0,78	4,09
	150	157,92	154,93	159,98	157,61	2,54	1,61
	300	291,79	284,57	283,01	286,46	4,68	1,64
2,4-DCP	20	16,41	16,56	16,57	16,52	0,09	0,54
	150	147,46	147,94	147,79	147,73	0,25	0,17
	300	270,06	282,43	256,76	269,75	12,84	4,76
2,4,5-T	20	23,09	24,48	23,79	23,79	0,69	2,91
	150	155,07	155,15	153,47	154,56	0,95	0,61
	300	297,60	297,06	287,49	294,05	5,68	1,93

## APÊNDICE E - Caracterização das amostras de água da Rota 1

Tabela 31 - Caracterização das amostras de água da Rota 1 (Tratamento convencional)

Parâmetro	Rota	Valores (mínimo e máximo)				
		ETAPA				
		ABC	Coagulação	Decantação	Filtração	Desinfecção
pH (adimensional)	1.1	6,76-6,89	6,41-6,53	-	6,61-6,75	6,57-6,80
	1.2	6,70-6,90	6,27-6,57	-	6,50-6,60	6,57-6,69
Temperatura (°C)	1.1	22,0-23,5	-	-	-	-
	1.2	22,5-24,0	-	-	-	-
Turbidez (uT)	1.1	7,48-10,5	-	3,76-5,18	0,14-0,33	0,18-0,26
	1.2	7,94-9,99	-	3,96-5,16	0,18-0,36	0,21-0,38
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-2</sup> )	1.1	10,8-11,9	-	-	-	-
	1.2	10,1-11,3	-	-	-	-
Condutividade Elétrica (µS.cm <sup>-2</sup> )	1.1	48,50-49,78	-	-	-	-
	1.2	45,77-49,47	-	-	-	-
CRL (mg.L <sup>-1</sup> )	1.1	-	-	-	-	0,98-1,46
	1.2	-	-	-	-	0,20-2,03
Cor Aparente (uH)	1.1	51-55	-	30-37	ND-5	ND-1
	1.2	55-69	-	26-41	1-5	ND -5
Cor Verdadeira (uH)	1.1	5-8	-	ND -1	0-1	ND
	1.2	5-8	-	1-12	1-5	ND -5
COT (mg.L <sup>-1</sup> )	1.1	2,151-8,024	-	1,677-1,887	2,676-4,067	2,298-4,295
	1.2	1,454-1,510	-	1,259-1,412	1,068-1,293	1,567-1,705
Absorbância (UV 254 nm)	1.1	0,047-0,056	-	0,020-0,026	0,018-0,021	0,017-0,020
	1.2	0,046-0,050	-	0,020-0,026	0,018-0,022	0,016-0,020
2,4-D (µg.L <sup>-1</sup> )	1.1	76-139	-	65-71	67-81	59-65
	1.2	68-202	-	51-99	60-74	53-69
2,4-DCP (µg.L <sup>-1</sup> )	1.1 a 1.2	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD

ABC=água bruta contaminada; ND= Não detectado; ALD=Abaixo do limite de detecção.

Tabela 32 - Resultados da turbidez (uT), Abs. UV 254nm e cor aparente (uH) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 1.1 (Tratamento convencional, carreira de filtração de 10h e 4 coletas)

Etapa	Tempo	Turbidez					Abs. UV 254nm					Cor Aparente							
					Média	DP	CV(%)				Média	DP	CV(%)				Média	DP	CV(%)
		1ª	réplica	tréplica				1ª	réplica	tréplica				1ª	réplica	tréplica			
ABC	T1	9,08	7,55	7,56	8,06	0,88	10,92	0,048	0,048	0,047	0,048	0,00	1,21	51	51	51	51	0,00	0,00
	T2	9,90	9,86	10,50	10,09	0,36	3,55	0,050	0,050	0,049	0,050	0,00	1,16	51	55	55	54	2,07	3,85
	T3	8,21	7,81	7,48	7,83	0,37	4,67	0,055	0,056	0,055	0,055	0,00	1,04	55	55	55	55	0,00	0,00
	T4	8,80	8,81	7,99	8,53	0,47	5,51	0,053	0,054	0,054	0,054	0,00	1,08	51	51	55	52	2,07	3,94
DEC	T1	4,30	5,18	4,25	4,58	0,52	11,43	0,022	0,023	0,022	0,022	0,00	2,59	33	30	33	32	2,07	6,43
	T2	3,76	3,66	3,82	3,75	0,08	2,16	0,021	0,020	0,020	0,020	0,00	2,84	33	33	33	33	0,00	0,00
	T3	4,20	4,66	4,08	4,31	0,31	7,10	0,020	0,020	0,020	0,020	0,00	0,00	30	33	33	32	2,07	6,43
	T4	4,14	4,07	4,14	4,12	0,04	0,98	0,023	0,026	0,026	0,025	0,00	6,93	37	37	37	37	0,00	0,00
FIL	T1	0,33	0,22	0,22	0,26	0,06	24,74	0,020	0,021	0,021	0,021	0,00	2,79	5	ND	ND	2	2,72	173,21
	T2	0,23	0,27	0,24	0,25	0,02	8,44	0,020	0,020	0,019	0,020	0,00	2,94	1	5	1	2	2,07	88,93
	T3	0,21	0,28	0,18	0,22	0,05	22,98	0,019	0,019	0,019	0,019	0,00	0,00	ND	1	ND	ND	0,65	173,21
	T4	0,26	0,14	0,14	0,18	0,07	38,49	0,018	0,018	0,018	0,018	0,00	0,00	ND	1	1	1	0,65	86,60
DES	T1	0,24	0,26	0,26	0,25	0,01	4,56	0,019	0,019	0,020	0,019	0,00	2,99	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00
	T2	0,18	0,18	0,24	0,20	0,03	17,32	0,019	0,020	0,019	0,019	0,00	2,99	1	1	1	1	0,00	0,00
	T3	0,23	0,23	0,20	0,22	0,02	7,87	0,019	0,019	0,017	0,018	0,00	6,30	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00
	T4	0,24	0,22	0,19	0,22	0,03	11,62	0,019	0,018	0,018	0,018	0,00	3,15	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00

ABC=água bruta contaminada; DEC=decantação; FIL=filtração; DES=desinfecção e ND= Não detectado



Tabela 33 - Resultados da cor verdadeira (uH) e concentração de 2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 1.1 (Tratamento convencional, carreira de filtração de 10h e 4 coletas)

Etapa	Tempo	Cor Verdadeira			Média	DP	CV(%)	2,4-D			Média	DP	CV(%)
		1 <sup>a</sup>	réplica	tréplica				1 <sup>a</sup>	réplica	tréplica			
ABC	T1	8	8	5	7	2,07	29,12	128	130	139	132	5,82	4,39
	T2	5	5	5	5	0,00	0,00	104	80	78	87	14,40	16,46
	T3	8	8	8	8	0,00	0,00	88	76	76	80	6,98	8,75
	T4	8	8	8	8	0,00	0,00	87	88	86	87	1,28	1,48
DEC	T1	1	ND	ND	ND	0,65	173,21	71	69	65	68	2,55	3,74
	T2	1	ND	ND	ND	0,65	173,21	67	70	68	68	1,15	1,69
	T3	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00	67	69	68	68	1,16	1,70
	T4	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00	69	69	65	68	2,15	3,17
FIL	T1	ND	1	1	1	0,65	86,60	68	70	72	70	1,88	2,68
	T2	1	ND	1	1	0,65	86,60	73	69	72	71	2,29	3,21
	T3	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00	67	69	74	70	3,29	4,71
	T4	1	1	1	1	0,00	0,00	81	72	73	75	5,09	6,75
DES	T1	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00	59	62	64	61	2,31	3,77
	T2	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00	64	63	62	63	1,02	1,62
	T3	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00	65	65	64	65	0,95	1,47
	T4	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00	63	62	64	63	1,12	1,78

ABC=água bruta contaminada; DEC=decantação; FIL=filtração; DES=desinfecção e ND= Não detectado

Tabela 34 - Resultados da turbidez (uT), Abs. UV 254nm e cor aparente (uH) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 1.2 (Tratamento convencional, carreira de filtração de 30h e 4 coletas)

Etapa	Tempo	Turbidez						Abs. UV 254nm						Cor Aparente					
					Média	DP	CV(%)				Média	DP	CV(%)				Média	DP	CV(%)
		1ª	réplica	tréplica				1ª	réplica	tréplica				1ª	réplica	tréplica			
ABC	T1	9,18	9,81	9,99	9,66	0,43	4,40	0,048	0,048	0,047	0,048	0,00	1,21	66	69	69	68	2,07	3,04
	T2	8,67	9,44	9,37	9,16	0,43	4,65	0,047	0,047	0,047	0,047	0,00	0,00	62	66	66	64	2,07	3,21
	T3	7,94	8,65	8,26	8,28	0,36	4,29	0,046	0,046	0,047	0,046	0,00	1,25	58	58	55	57	2,07	3,61
	T4	8,41	9,09	8,52	8,67	0,37	4,21	0,050	0,049	0,049	0,049	0,00	1,17	62	69	69	67	4,14	6,19
DEC	T1	4,11	4,37	4,18	4,22	0,13	3,19	0,020	0,020	0,020	0,020	0,00	0,00	37	41	37	38	2,07	5,42
	T2	4,80	4,49	5,16	4,82	0,34	6,96	0,021	0,020	0,020	0,020	0,00	2,84	41	37	41	39	2,07	5,26
	T3	3,96	4,55	4,47	4,33	0,32	7,40	0,021	0,021	0,021	0,021	0,00	0,00	26	26	26	26	0,00	0,00
	T4	5,01	4,73	4,95	4,90	0,15	3,01	0,025	0,026	0,026	0,026	0,00	2,25	37	37	33	36	2,07	5,78
FIL	T1	0,36	0,20	0,23	0,26	0,09	32,30	0,019	0,019	0,019	0,019	0,00	0,00	1	1	1	1	0,00	0,00
	T2	0,25	0,36	0,25	0,29	0,06	22,15	0,019	0,019	0,018	0,019	0,00	3,09	1	1	1	1	0,00	0,00
	T3	0,18	0,21	0,19	0,19	0,02	7,90	0,019	0,019	0,018	0,019	0,00	3,09	1	1	1	1	0,00	0,00
	T4	0,25	0,27	0,24	0,25	0,02	6,03	0,022	0,022	0,021	0,022	0,00	2,66	5	5	5	5	0,00	0,00
DES	T1	0,28	0,21	0,29	0,26	0,04	16,76	0,017	0,017	0,016	0,017	0,00	3,46	1	1	1	1	0,00	0,00
	T2	0,32	0,38	0,36	0,35	0,03	8,65	0,017	0,017	0,017	0,017	0,00	0,00	1	1	1	1	0,00	0,00
	T3	0,23	0,26	0,21	0,23	0,03	10,79	0,018	0,018	0,019	0,018	0,00	3,15	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00
	T4	0,25	0,23	0,21	0,23	0,02	8,70	0,019	0,020	0,020	0,020	0,00	2,94	1	5	1	2	2,07	88,93

ABC=água bruta contaminada; DEC=decantação; FIL=filtração; DES=desinfecção e ND= Não detectado

Tabela 35 - Resultados da cor verdadeira (uH) e concentração de 2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 1.2 (Tratamento convencional, carreira de filtração de 30h e 4 coletas)

Etapa	Tempo	Cor Verdadeira			Média	DP	CV(%)	2,4-D			Média	DP	CV(%)
		1ª	réplica	tréplica				1ª	réplica	tréplica			
ABC	T1	8	8	5	7	2,07	29,12	95	68	74	79	13,95	17,68
	T2	8	8	8	8	0,00	0,00	122	126	121	123	2,95	2,40
	T3	8	8	8	8	0,00	0,00	189	183	200	191	8,48	4,44
	T4	8	8	8	8	0,00	0,00	202	181	175	186	14,27	7,68
DEC	T1	1	1	1	1	0,00	0,00	65	64	51	60	7,68	12,81
	T2	1	1	1	1	0,00	0,00	63	60	61	62	1,36	2,22
	T3	1	1	1	1	0,00	0,00	63	73	70	69	5,09	7,40
	T4	8	12	8	9	2,07	21,79	89	99	78	89	10,56	11,93
FIL	T1	1	1	1	1	0,00	0,00	64	63	63	64	0,55	0,86
	T2	1	1	1	1	0,00	0,00	72	62	65	66	4,78	7,22
	T3	1	1	1	1	0,00	0,00	60	64	62	62	2,07	3,33
	T4	1	5	5	4	2,07	58,76	74	70	73	72	2,08	2,88
DES	T1	1	1	1	1	0,00	0,00	54	53	55	54	1,08	2,01
	T2	1	1	1	1	0,00	0,00	56	59	59	58	1,62	2,80
	T3	1	ND	ND	ND	0,65	173,21	58	58	57	58	0,56	0,96
	T4	5	5	1	4	2,07	58,76	69	68	67	68	0,93	1,37

ABC=água bruta contaminada; DEC=decantação; FIL=filtração; DES=desinfecção e ND= Não detectado

APÊNDICE F - Caracterização da água de lavagem do CAG para início de operação da IP

Tabela 36 – Caracterização da água de lavagem do CAG para início de operação da IP

<b>Parâmetro</b>	<b>Valores (mínimo e máximo)</b>
pH (adimensional)	6,39 – 7,10
Temperatura (°C)	24
Turbidez (uT)	0,23 - 0,25
Cor Aparente (uH)	ND - 1
Cor Verdadeira (uH)	ND - 1
Absorbância (UV 254nm)	0,018 - 0,022

ND= Não detectado



Tabela 37 - Caracterização das amostras de água da Rota 2 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG) (conclusão)

Parâmetro	Rota	Valores (mínimo e máximo)						
		ETAPA						
		ABC	Coagulação	Decantação	Filtração	CAG5	CAGf	Desinfecção
Cor Aparente (uH)	2.1	55-112	-	26-41	1-5	ND -5	ND-5	ND -5
	2.2	241-245	-	-	ND-1	1	ND-1	1
	2.3	*	-	-	ND-1	5	*	ND-1
Cor Verdadeira (uH)	2.1	5-15	-	1-12	ND-5	ND-1	ND-1	ND-0-5
	2.2	1	-	-	ND-1	ND-1	ND-1	ND
	2.3	*	-	-	1	1	*	ND
COT (mg.L <sup>-1</sup> )	2.1	1,454-1,510	-	1,259-1,412	1,068-1,506	1,139-1,272	0,260-0,374	0,975-1,029
	2.2	-	-	-	2,216	2,613	0,990	-
	2.3	*	-	-	1,614	2,010	*	2,116
Absorbância (UV 254nm)	2.1	0,046-0,059	-	0,020-0,026	0,018-0,023	0,016-0,023	ND-0,010	0,001-0,010
	2.2	0,064-0,065	-	-	0,025	0,023	0,005	0,006-0,007
	2.3	*	-	-	0,025-0,026	0,024	*	0,004-0,005
2,4-D (µg.L <sup>-1</sup> )	2.1	68-202	-	51-99	60-74	42-64	1-2	1-2
	2.2	83-88	-	-	67-69	56-58	1	1
	2.3	*	-	-	70-72	62-67	*	1
2,4-DCP (µg.L <sup>-1</sup> )	2.1 a 2.3	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD

\* Amostra perdida (frasco quebrou)

ABC=água bruta contaminada; CAG5= adsorção parcial a 5cm do leito; CAGf=adsorção no final da coluna; ND= Não detectado; ALD=Abaixo do limite de detecção

Tabela 38 - Resultados da turbidez (uT), Abs. UV 254nm e cor aparente (uH) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 2.1 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG, carreira de filtração de 48h e 5 coletas)

Etapa	Tempo	Turbidez			Média	DP	CV(%)	Abs. UV 254nm			Média	DP	CV(%)	Cor Aparente			Média	DP	CV(%)
		1ª	réplica	tréplica				1ª	réplica	tréplica				1ª	réplica	tréplica			
ABC	T1	9,18	9,81	9,99	9,66	0,43	4,40	0,048	0,048	0,047	0,048	0,00	1,21	66	69	69	68	2,07	3,04
	T2	8,67	9,44	9,37	9,16	0,43	4,65	0,047	0,047	0,047	0,047	0,00	0,00	62	66	66	64	2,07	3,21
	T3	7,94	8,65	8,26	8,28	0,36	4,29	0,046	0,046	0,047	0,046	0,00	1,25	58	58	55	57	2,07	3,61
	T4	8,41	9,09	8,52	8,67	0,37	4,21	0,050	0,049	0,049	0,049	0,00	1,17	62	69	69	67	4,14	6,19
	T5	12,90	14,00	13,30	13,40	0,56	4,16	0,059	0,058	0,058	0,058	0,00	0,99	109	112	109	110	2,07	1,88
DEC	T1	4,11	4,37	4,18	4,22	0,13	3,19	0,020	0,020	0,020	0,020	0,00	0,00	37	41	37	38	2,07	5,42
	T2	4,80	4,49	5,16	4,82	0,34	6,96	0,021	0,020	0,020	0,020	0,00	2,84	41	37	41	39	2,07	5,26
	T3	3,96	4,55	4,47	4,33	0,32	7,40	0,021	0,021	0,021	0,021	0,00	0,00	26	26	26	26	0,00	0,00
	T4	5,01	4,73	4,95	4,90	0,15	3,01	0,025	0,026	0,026	0,026	0,00	2,25	37	37	33	36	2,07	5,78
	T5	6,46	6,76	7,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FIL	T1	0,36	0,20	0,23	0,26	0,09	32,30	0,019	0,019	0,019	0,019	0,00	0,00	1	1	1	1	0,00	0,00
	T2	0,25	0,36	0,25	0,29	0,06	22,15	0,019	0,019	0,018	0,019	0,00	3,09	1	1	1	1	0,00	0,00
	T3	0,18	0,21	0,19	0,19	0,02	7,90	0,019	0,019	0,018	0,019	0,00	3,09	1	1	1	1	0,00	0,00
	T4	0,25	0,27	0,24	0,25	0,02	6,03	0,022	0,022	0,021	0,022	0,00	2,66	5	5	5	5	0,00	0,00
	T5	0,31	0,38	0,43	0,37	0,06	16,15	0,022	0,023	0,022	0,022	0,00	2,59	1	1	1	1	0,00	0,00
CAG5	T1	0,24	0,50	0,43	0,39	0,13	34,50	0,016	0,017	0,018	0,017	0,00	5,88	5	1	1	2	2,07	88,93
	T2	0,22	0,26	0,31	0,26	0,05	17,12	0,016	0,016	0,016	0,016	0,00	0,00	1	1	ND	1	0,65	86,60
	T3	0,19	0,18	0,21	0,19	0,02	7,90	0,017	0,018	0,018	0,018	0,00	3,27	1	5	1	2	2,07	88,93
	T4	0,26	0,22	0,29	0,26	0,04	13,68	0,023	0,020	0,020	0,021	0,00	8,25	1	1	1	1	0,00	0,00
	T5	0,41	0,42	0,47	0,43	0,03	7,42	0,023	0,023	0,022	0,023	0,00	2,55	ND	1	ND	ND	0,65	173,21
CAGf	T1	0,36	0,28	0,32	0,32	0,04	12,50	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	5	5	5	5	0,00	0,00
	T2	0,22	0,23	0,22	0,22	0,01	2,59	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	1	1	5	2	2,07	88,93
	T3	0,29	0,19	0,23	0,24	0,05	21,27	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	1	1	5	2	2,07	88,93
	T4	0,23	0,24	0,25	0,24	0,01	4,17	0,001	0,001	0,001	0,001	0,00	0,00	1	1	5	2	2,07	88,93
	T5	0,23	0,22	0,23	0,23	0,01	2,55	0,010	0,010	0,009	0,010	0,00	5,97	ND	1	ND	ND	0,65	173,21
DES	T1	0,29	0,32	0,26	0,29	0,03	10,34	0,003	0,004	0,003	0,003	0,00	17,32	1	5	5	4	2,07	58,76
	T2	0,23	0,24	0,26	0,24	0,02	6,28	0,003	0,004	0,004	0,004	0,00	15,75	1	5	5	4	2,07	58,76
	T3	0,23	0,33	0,26	0,27	0,05	18,77	0,002	0,002	0,002	0,002	0,00	0,00	1	1	1	1	0,00	0,00
	T4	0,27	0,25	0,29	0,27	0,02	7,41	0,002	0,002	0,001	0,002	0,00	34,64	ND	1	ND	ND	0,65	173,21
	T5	0,26	0,31	0,24	0,27	0,04	13,35	0,010	0,009	0,009	0,009	0,00	6,19	1	ND	ND	ND	0,65	173,21

ABC=água bruta contaminada; DEC=decantação; FIL=filtração; CAG5= adsorção parcial a 5cm do leite; CAGf=adsorção no final da coluna; DES=desinfecção e ND= Não detectado

Tabela 39 - Resultados da cor verdadeira (uH) e concentração de 2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 2.1 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG, carreira de filtração de 48h e 5 coletas)

Etapa	Tempo	Cor Verdadeira			Média	DP	CV(%)	2,4-D			Média	DP	CV(%)
		1ª	réplica	tréplica				1ª	réplica	tréplica			
ABC	T1	8	8	5	7	2,07	29,12	95	68	74	79	13,95	17,68
	T2	8	8	8	8	0,00	0,00	122	126	121	123	2,95	2,40
	T3	8	8	8	8	0,00	0,00	189	183	200	191	8,48	4,44
	T4	8	8	8	8	0,00	0,00	202	181	175	186	14,27	7,68
	T5	15	15	15	15	0,00	0,00	73	76	71	73	2,20	3,01
DEC	T1	1	1	1	1	0,00	0,00	65	64	51	60	7,68	12,81
	T2	1	1	1	1	0,00	0,00	63	60	61	62	1,36	2,22
	T3	1	1	1	1	0,00	0,00	63	73	70	69	5,09	7,40
	T4	8	12	8	9	2,07	21,79	89	99	78	89	10,56	11,93
	T5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FIL	T1	1	1	1	1	0,00	0,00	64	63	63	64	0,55	0,86
	T2	1	1	1	1	0,00	0,00	72	62	65	66	4,78	7,22
	T3	1	1	1	1	0,00	0,00	60	64	62	62	2,07	3,33
	T4	1	5	5	4	2,07	58,76	74	70	73	72	2,08	2,88
	T5	1	ND	ND	ND	0,65	173,21	72	74	72	73	1,43	1,96
CAG5	T1	1	1	1	1	0,00	0,00	46	48	47	47	1,12	2,38
	T2	1	1	1	1	0,00	0,00	44	45	42	43	1,46	3,37
	T3	ND	ND	1	ND	0,65	173,21	50	46	47	48	1,83	3,86
	T4	1	ND	1	1	0,65	86,60	54	57	57	56	1,95	3,47
	T5	1	1	1	1	0,00	0,00	57	64	56	59	4,61	7,80
CAGf	T1	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00	1	2	1	1	0,31	25,21
	T2	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00	2	2	1	2	0,44	25,80
	T3	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00	1	1	1	1	0,03	3,53
	T4	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00	2	1	2	2	0,18	11,00
	T5	1	ND	ND	ND	0,65	173,21	1	1	1	1	0,07	6,84
DES	T1	1	ND	ND	ND	0,65	173,21	2	1	2	2	0,22	13,29
	T2	1	1	1	1	0,00	0,00	1	1	1	1	0,01	0,62
	T3	ND	1	1	1	0,65	86,60	1	1	1	1	0,03	2,61
	T4	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00	1	1	1	1	0,09	9,26
	T5	1	1	5	2	2,07	88,93	1	1	1	1	0,03	4,26

ABC=água bruta contaminada; DEC=decantação; FIL=filtração; CAG5= adsorção parcial a 5cm do leito; CAGf=adsorção no final da coluna; DES=desinfecção e ND= Não detectado



Tabela 40 - Resultados da turbidez (uT), Abs. UV 254nm e cor aparente (uH) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 2.2 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG, carreira de filtração de 24h e 1 coleta)

Etapa	Turbidez			Média	DP	CV(%)	Abs. UV 254nm			Média	DP	CV(%)	Cor Aparente			Média	DP	CV(%)
	1ª	réplica	tréplica				1ª	réplica	tréplica				1ª	réplica	tréplica			
ABC	39,10	39,00	40,30	39,47	0,72	1,83	0,065	0,064	0,064	0,064	0,00	0,90	241	245	245	243	2,07	0,85
FIL	0,31	0,50	0,34	0,38	0,10	26,65	0,025	0,025	0,025	0,025	0,00	0,00	ND	1	1	1	0,65	86,60
CAG5	0,26	0,34	0,36	0,32	0,05	16,54	0,023	0,023	0,023	0,023	0,00	0,00	1	1	1	1	0,00	0,00
CAGf	0,26	0,25	0,29	0,27	0,02	7,81	0,005	0,005	0,005	0,005	0,00	0,00	1	ND	ND	ND	0,65	173,21
DES	0,28	0,31	0,29	0,29	0,02	5,21	0,006	0,006	0,007	0,006	0,00	9,12	1	1	1	1	0,00	0,00

ABC=água bruta contaminada; FIL=filtração; CAG5=adsorção parcial a 5cm do leito; CAGf=adsorção no final da coluna; DES=desinfecção e ND= Não detectado

Tabela 41 - Resultados da cor verdadeira (uH) e concentração de 2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 2.2 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG, carreira de filtração de 24h e 1 coleta)

Etapa	Cor Verdadeira			Média	DP	CV(%)	2,4-D			Média	DP	CV(%)
	1ª	réplica	tréplica				1ª	réplica	tréplica			
ABC	12	12	8	11	2,07	19,36	83	83	88	85	3,19	3,76
FIL	ND	1	1	1	0,65	86,60	68	67	69	68	1,19	1,74
CAG5	1	1	ND	1	0,65	86,60	57	58	56	57	1,32	2,31
CAGf	ND	1	ND	ND	0,65	173,21	1	1	1	1	0,05	6,75
DES	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00	1	1	1	1	0,09	13,52

ABC=água bruta contaminada; FIL=filtração; CAG5=adsorção parcial a 5cm do leito; CAGf=adsorção no final da coluna; DES=desinfecção e ND= Não detectado

Tabela 42 - Resultados da turbidez (uT), Abs. UV 254nm e cor aparente (uH) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 2.3 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG, carreira de filtração de 24h e 1 coleta)

Etapa	Turbidez			Média	DP	CV(%)	Abs. UV 254nm			Média	DP	CV(%)	Cor Aparente			Média	DP	CV(%)
	1ª	réplica	tréplica				1ª	réplica	tréplica				1ª	réplica	tréplica			
ABC	25,00	26,50	25,70	25,73	0,75	2,92	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
FIL	0,20	0,22	0,30	0,24	0,05	22,05	0,026	0,025	0,026	0,026	0,00	2,25	ND	ND	1	ND	0,65	173,21
CAG5	0,25	0,23	0,25	0,24	0,01	4,75	0,024	0,024	0,024	0,024	0,00	0,00	5	5	5	5	0,00	0,00
CAGf	0,32	0,28	0,30	0,30	0,02	6,67	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DES	0,28	0,30	0,30	0,29	0,01	3,94	0,004	0,004	0,005	0,004	0,00	13,32	1	ND	1	1	0,65	86,60

\* Amostra perdida (frasco quebrou)

ABC=água bruta contaminada; FIL=filtração; CAG5=adsorção parcial a 5cm do leito; CAGf=adsorção no final da coluna; DES=desinfecção e ND= Não detectado

Tabela 43 - Resultados da cor verdadeira (uH) e concentração de 2,4-D ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e respectivas médias, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV%) segundo os tempos de coleta e etapas do tratamento para a Rota 2.3 (Tratamento convencional associado à adsorção em CAG, carreira de filtração de 24h e 1 coleta)

Etapa	Cor Verdadeira			Média	DP	CV(%)	2,4-D			Média	DP	CV(%)
	1ª	réplica	tréplica				1ª	réplica	tréplica			
ABC	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
FIL	1	1	1	1	0,00	0,00	72	72	70	71	1,15	1,62
CAG5	1	1	1	1	0,00	0,00	67	65	62	65	2,34	3,62
CAGf	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DES	ND	ND	ND	ND	0,00	0,00	1	1	1	1	0,03	3,16

\* Amostra perdida (frasco quebrou)

ABC=água bruta contaminada; FIL=filtração; CAG5= adsorção parcial a 5cm do leito; CAGf=adsorção no final da coluna; DES=desinfecção e ND= Não detectado

## ANEXO

## Laudo técnico de análise do CAG



## LAUDO TÉCNICO DE ANÁLISES

ANÁLISE DO PRODUTO: CARVÃO ATIVADO BCARBON 350 08X30 MESH

CLIENTE: RENATA SANTOS BREGA

DATA: 27/05/2013

QUANTIDADE: 75Kg.

NF : 000.001.964

iodo (mg/g)	830
DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> )	0,64
UMIDADE # ( % )	10
RETIDO # 08 mesh (%)	1,44
PASSANTE # 30 mesh(%)	0,17
DIÂMETRO MÉDIO	1,80
DIÂMETRO EFETIVO	1,19
COEFICIENTE DE UNIFORMIDADE	1,68

TATIANE DE J. SANTOS  
ANALISTA RESPONSÁVEL