Márcia Cristina Martins Campos Cardoso

Avaliação da remoção do herbicida 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4D) e do seu principal metabólito 2,4 Diclorofenol (2,4 DCP) no sistema convencional de tratamento de água associado à pré-oxidação

Márcia Cristina Martins Campos Cardoso

Avaliação da remoção do herbicida 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4D) e do seu principal metabólito 2,4 Diclorofenol (2,4 DCP) no sistema convencional de tratamento de água associado à pré-oxidação

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo.

Orientador: Edumar Ramos Cabral Coelho

Co-orientador: Claudia Masrouah Jamal

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL CENTRO TECNOLÓGICO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO Dissertação de mestrado sob o título "Avaliação da remoção do herbicida 2,4 Dicloro-fenoxiacético (2,4D) e do seu principal metabólito 2,4 Diclorofenol (2,4 DCP) no sistema convencional de tratamento de água associado à pré-oxidação", defendida por Márcia Cristina Martins Campos Cardoso e aprovada em 2009, em Vitória, Estado do Espírito Santo, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Msc. Dr^a. Edumar Ramos Cabral Coelho Orientador

Prof. Msc. Dr^a. Claudia Masrouah Jamal Co-orientador

Prof. Dr. Antônio Sérgio Ferreira Mendonça Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr^a. Cristina Filomêna Pereira Rosa Paschoalato Universidade de Ribeirão Preto

Resumo

Através do uso de agrotóxicos tem sido possível aumentar a capacidade de se produzir e colher maiores quantidades de alimentos em menor espaço e tempo. Por outro lado, a agricultura é o setor que causa maior impacto nos recursos hídricos, e a sua intensificação tem concorrido para a degradação da qualidade desses recursos. O ácido 2.4-diclorofenoxiacético (2.4-D) é um dos herbicidas mais aplicados em todo o mundo para controlar uma ampla variedade de ervas em diferentes culturas. E tem sido frequentemente detectado e quantificado em mananciais de superfície, que são geralmente utilizados como fonte de abastecimento público. No Brasil o controle de agrotóxicos em água de abastecimento é regulamentado pela Portaria 518/2004 e o limite máximo permitido para o 2,4 D é de 30 $\mu g.L^{-1}$. O processo mais utilizado para o tratamento de água é o tratamento convencional (coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção). Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do tratamento convencional de água, associado ou não à etapa de pré-oxidação, na remoção do herbicida ácido 2,4 Diclorofenoxiacético e seu principal metabólito 2,4 Diclorofenol. Para a realização dessa pesquisa, foi usada água bruta coletada no Rio Santa Maria da Vitória - E.S. Foram realizados estudos preliminares para a determinação da dosagem do coagulante e do oxidante em relação ao tempo de contato para otimizar a remoção de cor. Os ensaios foram realizados para o hipoclorito de cálcio e o permanganato de potássio, também foram realizados ensaios em água destilada para avaliar a influência na matéria orgânica na remoção dos herbicidas. A partir destes ensaios foram estabelecidas as condições para avaliar a remoção dos herbicidas nas etapas de sedimentação, filtração e desinfecção no tratamento convencional e posteriormente da associação da pré-oxidação na remoção dos herbicidas, considerando os diferentes oxidantes, para os dois compostos estudados. Os resultados obtidos mostraram que a matéria orgânica presente na matriz estudada não influenciou na remoção dos herbicidas. O tratamento convencional, associado ou não à pré-oxidação não foi eficiente na remoção do herbicida 2,4 D, utilizando cloro ativo ou permanganato de potássio. Para o metabólito 2,4 DCP, o tratamento convencional não apresentou resultados relevantes, mas quando associado à pré-oxidação para os dois oxidantes, o herbicida não foi detectado após a etapa de desinfecção.

Abstract

Through the use of pesticides has been possible to increase the capacity to produce and harvest larger quantities of food in less space and time. In the other hand, agriculture causes greater impact in water resources and its intensification have contributed to stream degradation. Diclorophenoxiacetic acid (2,4-D) is one of the most used herbicides in the world to control a great variety of herbs in many cultures and has been frequently detected in surface water sources, wich are generally used as public water supply. In Brazil agrotoxic control in drinking water is established by law and 2,4-D's maximum allowable concentration is 30 $\mu g.L^{-1}$. The most used process in drinking water is the water conventional treatment (coagulation, flocculation, sedimentation, filtration and disinfection). Therefore this paper has been made to evaluate the efficiency of water conventional treatment associated or not with preoxidation to 2,4-D and 2,4 Diclorophenol, its main metabolite. To accomplish this research, the water was collected by the Santa Maria da Vitória river. Preview studies were made to determinate the coagulant's and oxidant's dosage as for the contact period to optimizate the color removal. The tests were performed for the calcium hypochlorite and potassium permanganate were also tested in distilled water to assess the influence on organic matter on removal of herbicides. The experiments's conditions had been established to evaluate herbicide removal in the sedimentation, filtration and disinfection in the conventional treatment and than the association with preoxidation in the herbicide's removal, considering differents oxidants to both compounds studied. According to the acquired results organic matter in the studied matrix had no influence in the herbicide removal. Conventional treatment in association or not with preoxidation was not efficient in the 2,4-D herbicide using ativated chlorine or potassium permanganate. To 2,4D, conventional treatment had no relevant results, but in association with preoxidation to both oxidants, the herbicide was not detected after disinfection.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, que tem me abençoado grandemente em todas as áreas da minha vida.

Agradeço a meus pais, Agostinho e Tereza, por todo amor e por acreditarem em mim sempre.

Ao meu esposo Fernando, pela paciência neste período de ausência, pelo incentivo e apoio prestado.

À minha sogra e amiga Rosa, por todo incentivo e dedicação, e ao meu sogro Duca, por todo carinho.

Às minhas queridas irmãs Nilza, Neusa, Lúcia e Dú, pelo amor, amizade e incentivo, mesmo que a distância, e aos meus irmãos, cunhados e sobrinhos.

À minha amiga Sabrina, por todo companheirismo nessa jornada.

Às minhas amigas chegadas como irmãs, Mariana, Marcela, Guerlinde, Sueli e Vera, que me sustentaram com suas orações durante todo esse período.

À professora Edumar, pela orientação, amizade e viabilização desse projeto.

À Claudia Jamal, pela amizade e por seus ensinamentos.

"De boas palavras transborda meu coração.

Ao Rei consagro o que compus;
a minha língua é como pena de habilidoso escritor."

Salmos 45:1

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de abreviaturas e siglas

Lista de símbolos

1	Intr	odução		p. 18		
2	Objetivos					
	2.1	Objeti	vo Geral	p. 20		
		2.1.1	Objetivos Específicos	p. 20		
3	Revi	isão Bib	liográfica	p. 21		
	3.1	Qualid	lade da água	p. 21		
	3.2	O uso	de Agrotóxicos	p. 22		
		3.2.1	Ácido 2,4 diclorofenoxiacético	p. 23		
		3.2.2	2,4 Diclorofenol	p. 26		
		3.2.3	Determinação de agrotóxicos em água	p. 27		
	3.3	Valida	ção de metodologia	p. 30		
	3.4	Sistem	as de tratamento de água	p. 32		
		3.4.1	Coagulação	p. 32		
		3.4.2	Floculação	p. 33		
		3 4 3	Decantação /Flotação	p. 33		

	3.4.4	Filtração	p. 33
	3.4.5	Desinfecção	p. 34
	3.4.6	Pré-Oxidação	p. 34
		3.4.6.1 Cloro	p. 34
		3.4.6.2 Permanganato de potássio	p.35
		3.4.6.3 Remoção de 2,4 D em ETA's	p.37
4 Mat	eriais e	Métodos	p. 38
4.1	Metoc	dologia	p. 38
4.2	Anális	ses físico-químicas	p. 41
4.3	Diagra	ama de Coagulação	p. 41
4.4	Ensaid	os de Demanda dos Oxidantes	p. 42
	4.4.1	Demanda de Permanganato de Potássio	p. 44
		4.4.1.1 Avaliação da influência do pH na Demanda de Permanganato de Potássio	p. 44
	4.4.2	Demanda de Cloro Residual Livre	p. 44
4.5	Anális	ses cromatográficas	p. 45
	4.5.1	Preparo da fase móvel	p. 46
	4.5.2	Condições de análises	p. 46
	4.5.3	Preparo dos padrões	p. 47
	4.5.4	Obtenção dos Espectros de Absorção no UV dos Herbicidas	p. 47
	4.5.5	Validação do método de determinação do 2,4 D e 2,4 DCP por HPLC	p. 47
		4.5.5.1 Curva de calibração	p. 47
		4.5.5.2 Seletividade	p. 47
		4.5.5.3 Precisão	p. 48
		4.5.5.4 Limite de Detecção e Limite de Quantificação	p. 48

	4.6	Avalia	ação da remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP	p. 48
		4.6.1	Avaliação da remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP no tratamento convencional	p. 49
		4.6.2	Avaliação da remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP no tratamento convencional associado à pré-oxidação	p. 51
			4.6.2.1 Avaliação da pré-oxidação na remoção dos herbicidas, utilizando água destilada	p. 51
5	Resi	ultados	e Discussão	p. 52
	5.1	Diagra	ama de Coagulação	p. 52
	5.2	Pré-O	xidação	p. 53
		5.2.1	Estudo da Demanda de Permanganato de Potássio	p. 53
		5.2.2	Avaliação da influência do pH na Demanda de Permanganato de	
			Potássio	p. 55
		5.2.3	Estudo da Demanda de Cloro Ativo	p. 56
		5.2.4	Análises cromatográficas	p. 58
			5.2.4.1 Condições de análises	p. 58
		5.2.5	Preparo da fase móvel	p. 59
		5.2.6	Obtenção dos Espectros de Absorção no UV dos Herbicidas	p.61
		5.2.7	Validação do método de determinação do 2,4 D e 2,4 DCP por	
			HPLC	p. 61
			5.2.7.1 Seletividade	p. 62
			5.2.7.2 Precisão	p. 62
	5.3	Avalia	ação da remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP	p.62
		5.3.1	Avaliação da remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP no tratamento convencional	p. 63
		5.3.2	Avaliação da remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP no tratamento convencional associado à pré-oxidação	p.65

	5.3.2.1	Avaliação da pré-oxidação na remoção dos herbicidas,	
		utilizando água destilada.	p. 65
	5.3.2.2	Avaliação da pré-oxidação na remoção dos herbicidas,	
		utilizando água bruta	p. 69
6 Cor	nclusões e Recom	endações	n 80
	nclusões e Recom	•	p. 80
6 Cor 6.1		endações	p. 80 p. 80

Lista de Figuras

1	Estrutura química 2,4 D	p. 24
2	Estrutura química 2,4 DCP	p. 26
3	Fluxograma geral das etapas avaliadas na remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP	p. 40
4	Fluxograma do estudo da demanda de oxidantes	p. 43
5	Etapas avaliadas na remoção dos herbicidas	p. 50
6	Fluxograma da avaliação da pré-oxidação utilizando água destilada	p. 51
7	Variação da cor real em função da concentração do oxidante e do tempo de contato	p. 54
8	Residual de Permanganato em relação ao tempo de contato	p. 54
9	Variação da cor real em função da concentração de cloro ativo e em relação ao tempo de contato	p. 57
10	Residual de cloro ativo em relação ao tempo de contato	p. 57
11	Cromatograma característico do 2,4 D sem a acidificação da FM	p. 59
12	Cromatograma característico de matriz com ácidos húmicos	p. 59
13	Cromatograma característico do 2,4 D em FM acidificada	p. 60
14	Espectro UV dos herbicidas estudados	p. 61
15	Comparação entre as diferentes condições de análise de oxidação do herbicida 2,4 D em água destilada	p. 67
16	Comparação entre as diferentes condições de análise de oxidação do herbicida 2,4 DCP	p. 69
17	Comparação entre as diferentes condições de análise de oxidação do herbicida 2,4 D na concentração de 100 ppb	p. 74

18	Comparação entre as diferentes condições de análise de oxidação do her-	
	bicida 2,4 D na concentração de 1000 ppb	p. 74
19	Comparação entre as diferentes condições de análise de oxidação do her-	
	bicida 2,4 DCP	p. 79

Lista de Tabelas

1	Metodologia utilizada para determinação dos parâmetros físico-químicos	p. 41
2	Parâmetros e reagentes utilizados para construção do diagrama de coagulação	p. 41
3	Características físico-química da água bruta estudada	p. 52
4	Variação da cor real em função da concentração do oxidante e do tempo de contato	p. 53
5	Influência do pH na remoção de cor real utilizando $KMnO_4$ no tempo de contato igual a 10 minutos	p. 55
6	Estudo da pré-oxidação da água bruta do rio Santa Maria da Vitória utilizando cloro ativo	p. 56
7	Parâmetros de validação obtidos para o método de análise dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP	p. 61
8	Repetibilidade expressa por meio do coeficiente de variação (CV)	p. 62
9	Tratamento convencional sem a etapa de pré-oxidação para os ensaios utilizando 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 D	p. 63
10	Tratamento convencional sem a etapa de pré-oxidação para os ensaios utilizando 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 DCP	p. 65
11	Avaliação da pré-oxidação na remoção de 2,4 D em água destilada	p. 66
12	Avaliação da pré-oxidação na remoção de 2,4 DCP em água destilada .	p. 68
13	Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando hipoclorito de cálcio em meio neutro para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 D	p. 70
14	Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando permanga- nato de potássio em meio neutro para as concentrações de 100 e 1000	r
	$\mu g.L^{-1}$ de 2,4 D	p. 71

Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio ácido para as concentrações de 100 e 1000	70
$\mu g.L^{-2}$ de 2,4 D	p. 72
Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando permanga- nato de potássio em meio básico para as concentrações de 100 e 1000	
$\mu g.L^{-1}$ de 2,4 D	p. 73
Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando hipoclorito de cálcio em meio neutro para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de	
2,4 DCP	p. 75
Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio neutro para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 DCP	p. 76
Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio ácido para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 DCP	p. 77
Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando permanga- nato de potássio em meio básico para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 DCP	p. 78
	ganato de potássio em meio ácido para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 D

Lista de abreviaturas e siglas

ANVISA Agencia Nacional de Vigilância Sanitária

CE Comunidade Européia CG Cromatografia Gasosa

CLAE Cromatografia líquida de alta eficiência

C 18 Grupo Octadecil

FM Fase Móvel

DPD N,N Dietil p-phenilenodiamina

PTFE Politetrafluoretileno

MeOH Metanol

OMS Organização Mundial de Saúde EPA Environmental Protection Agengy

INMETRO Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade

Industrial

POA's Processos Oxidativos Avançados

THM Trialometanos

pka Constante de Dissociação
koc Fração de carbono orgânico
COT Carbono Orgânico Total
VMA Valor Máximo Admissível

ELISA Enzyme Linked Immunosorbent Assay

DCE Detecção por Captura de Elétrons

EM Espectrometria de massas
USP United States Pharmacopeia
IPT Instituto Pesquisas Tecnológicas

CESAN Companhia Espírito santense de Saneamento

ACN Acetonitrila

SPE Extração Fase Sólida

DAD Detector por Arranjo de Diodos EFS Extração em Fluído Supercrítico

Lista de símbolos

1 Introdução

Desde a antiguidade é uma preocupação para o homem obter água em quantidade suficiente e com qualidade adequada para o seu consumo. Com a explosão demográfica urbana e o intensivo desenvolvimento industrial no mundo, a demanda pelo consumo de água tratada vem aumentando, e se tornando motivo de grande preocupação devido também ao aumento de substâncias tóxicas orgânicas e inorgânicas presentes nos mananciais.

Um fator de grande influência na qualidade da água é a presença de agrotóxicos que, devido a sua persistência, podem ser encontrados nos diferentes compartimentos ambientais. No ar, são originários dos procedimentos de pulverização na forma de aerossóis. No solo, são encontrados devido a derramamentos ou descartes inadequados, que por percolação podem atingir lençóis de águas subterrâneas. Em águas superficiais são originários pelo carregamento através da percolação da chuva no solo, derramamentos ou usos em campanhas de saúde pública (Komatsu e Vaz, 2004)(1).

O emprego destes produtos na agricultura promoveu o aumento da produtividade e possibilitou o atendimento da demanda alimentícia na maioria dos países, porém, apesar da importância dos benefícios trazidos pelos agrotóxicos, há a preocupação com os sérios problemas acarretados ao meio ambiente e à saúde humana, principalmente quando são usados de forma indiscriminada.

Há uma variedade química muito grande de agrotóxicos, dentre elas estão os organoalogenados, os carbamatos, as triazinas, os derivados de fenóis, etc. Os organoalogenados tem sido muito estudados, pois a maioria destes compostos apresentam alta toxicidade e baixa biodegradabilidade. Neste trabalho foram estudados o herbicida ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D) e o seu principal metabólito 2,4 diclorofenol (2,4 DCP). O 2,4 D é um dos herbicidas mais usados no Estado do Espírito Santo, (Rodrigues e Castro, 2003) (2), no Brasil e no mundo.

No Brasil o controle de agrotóxicos em água de abastecimento é regulamentado pela Portaria 518/2004(3) do Ministério da Saúde, sendo o limite máximo permitido para o 2,4 $1 \quad Introdução$

D de 30 $\mu g.L^{-1}$. Para a Comunidade Européia (CE) o níveis permitidos são determinados pela Drinking Water Directive (80/778/EEC) que estabeleceu que a concentração máxima tolerável (Maximum Adimissible concentration, MAC) de um agrotóxico individual não deve exceder 0,1 $\mu g.L^{-1}$ e que a concentração total de agrotóxicos não deve exceder 0,5 $\mu g.L^{-1}$ em água potável (OMS)(4).

Por não ser raro a detecção de traços destes herbicidas e outras substâncias orgânicas na água (Kundua, Pala e Dikshit, 2005)(5), que além de apresentarem potencial carcinogênico, podem causar problemas de sabor e odor, muitos estudos tem sido realizados visando monitoramento e controle destes compostos na água para abastecimento público.

Diante do interesse público em conhecer e resolver problemas que se referem à qualidade da água de consumo humano, há necessidade de serem feitas investigações e avaliações referentes às atuais tecnologias usadas para o tratamento de águas de abastecimento público, objetivando questões de tratatabilidade e de planejamento na utilização dos recursos hídricos disponíveis.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da tecnologia de tratamento convencional, que é a mais utilizada no Estado do Espírito Santo, associada ou não a préoxidação na remoção do herbicida ácido 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4 D) e seu principal metabólito 2,4 Diclorofenol (2,4 DCP).

2.1.1 Objetivos Específicos

- 1. Adaptar e validar metodologia de cromatografia líquida para determinar e quantificar o 2,4 D e seu metabólito 2,4 DCP;
- 2. Avaliar a eficiência dos processos de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção na remoção do 2,4 D e 2,4 DCP em escala laboratorial.
- 3. Avaliar a pré-oxidação associada ao tratamento convencional, utilizando o hipoclorito de cálcio na remoção do 2,4 D e 2,4 DCP em escala laboratorial;
- 4. Avaliar a pré-oxidação associada ao tratamento convencional, utilizando o permanganato de potássio na remoção do 2,4 D e 2,4 DCP em escala laboratorial;
- Avaliar a interferência da matéria orgânica sujeita a oxidação na remoção do 2,4 D
 e 2,4 DCP.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Qualidade da água

O Brasil possui uma das maiores reservas de água do planeta, mas ainda assim nem todos os brasileiros têm acesso à água com qualidade e em quantidade suficiente. A água é utilizada para abastecer populações, atender indústrias e irrigar áreas agrícolas, mas esta tarefa tem se tornado cada vez mais difícil devido a alguns fatores como a poluição e contaminação dos mananciais, e a concentração de atividades econômicas e populacional em áreas com pequena disponibilidade hídrica.

A temática disponibilidade versus demanda tem causado constantes discussões entre organizações, instituições acadêmicas e científicas e autoridades governamentais sobre a escassez iminente dos recursos hídricos em nosso planeta.

O homem, além de consumir os recursos naturais em ritmo mais acelerado do que eles podem ser renovados pelo sistema ecológico, ainda produz os resíduos em quantidades maiores do que as que podem ser integradas ao ciclo natural e introduz substâncias tóxicas ao organismo humano (Moraes e Jordão, 2002)(6).

A qualidade da água se tornou uma questão de interesse para a saúde pública a partir do final do século 19 e início do século 20. Anteriormente, a qualidade era associada apenas a aspectos estéticos e sensoriais, tais como a cor, o gosto e o odor. A partir de meados do século 19 começam a ocorrer avanços na compreensão da relação entre doenças e a água, destacando-se o trabalho do epidemiologista John Snow, que em 1855, provou que um surto de cólera em Londres estava associado a poços de abastecimento público contaminados por esgoto. Nessa mesma época, cientistas descobriram que a turbidez não estava somente relacionada a aspectos estéticos. O material particulado em água poderia conter organismos patogênicos e material fecal (Freitas e Freitas, 2005)(7).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) é a instituição que determina os padrões de potabilidade, a partir dos estudos toxicológicos realizados em todo o mundo. No

Brasil, as normas de potabilidade são determinadas pela Portaria 518/2004 (3), que segue basicamente os padrões recomendados pela Organização Mundial de Saúde no Guidelines for Drinking Water Quality (OMS, 1996)(4).

3.2 O uso de Agrotóxicos

A capacidade dos países desenvolvidos em produzir e colher grandes quantidades de alimentos em áreas relativamente pequenas, com participação reduzida de trabalho humano tem sido possível graças ao uso dos agrotóxicos.

Mas, apesar dos benefícios obtidos pelo uso destes produtos, o problema de intoxicações e degradação ambiental pelos agrotóxicos preocupa as autoridades. O uso de muitos destes compostos foi proibido devido à constatação do efeito cumulativo e prejudicial, que ocorre pela transferência de pequenas quantidades ao longo das cadeias alimentares(Rissato, 2004)(8).

A agricultura é o setor que causa maior impacto nos recursos hídricos, e a sua intensificação tem concorrido para a degradação da qualidade desses recursos, em especial provocada pelo escoamento de resíduos, efluentes e insumos agrícolas que podem alcançar as águas superficiais e, também, em menor grau, as águas subterrâneas (Ludovice, Roston e Filho, 2003)(9).

Existem no mundo cerca de 20 grandes indústrias com um volume de vendas da ordem de 20 bilhões de dólares por ano e uma produção de 2,5 milhões de toneladas de agrotóxicos, sendo 39% de herbicidas, 33% de inseticidas, 22% de fungicidas e 6% de outros grupos químicos. No Brasil, o volume de vendas é de 2,5 bilhões de dólares por ano, com uma produção de 250 mil toneladas de agrotóxicos (Sindag, 2005)(10).

O Brasil está entre os principais consumidores mundiais de agrotóxicos. A maior utilização dessas substâncias concentra-se na agricultura, especialmente nos sistemas de monocultura, em grandes extensões. São também utilizados em saúde pública, na eliminação e controle de vetores transmissores de doenças endêmicas. E ainda, no tratamento de madeira para construção, no armazenamento de grãos e sementes, na produção de flores, no combate a piolhos e outros parasitas, na pecuária, etc.

Os agrotóxicos se tornam uma importante preocupação para o meio ambiente e a saúde pública, devido às características da maioria destes produtos. Eles podem persistir por vários anos no solo, e também alcançar o interior dos mananciais por meio do processo

de lixiviação, bem como pelo lançamento de efluentes industriais, de sedimentos, pela atmosfera e por contaminação direta durante a aplicação. Traços de agrotóxicos podem ser encontrados, tanto no solo como na água, a depender das suas propriedades físicas e químicas, da sua forma de aplicação e dosagem, bem como das características ambientais do local, como pH, presença de matéria orgânica, microorganismos (Menezes e Heller, 2005)(11).

Os níveis de concentrações dos agrotóxicos detectados em água são geralmente baixos, mas é possível que concentrações altas venham a ocorrer após intensas chuvas, especialmente quando as áreas em torno de pequenos corpos d'água tenham sido realizadas aplicações de agrotóxicos (Dores e De-Lamonica-Freire, 2001)(12).

Os agrotóxicos podem ser divididos utilizando diferentes critérios, como finalidade de uso, modo de ação, classe química, toxicidade e outras. Os mais utilizados são os herbicidas, inseticidas, fungicidas (Komatsu e Vaz, 2004)(1).

Os herbicidas apresentam um problema especial de resíduos no meio ambiente, pois são aplicados diretamente no solo. A produção e o uso dos herbicidas tem aumentado mais rapidamente que qualquer outro agrotóxico.

Entre os numerosos agrotóxicos em uso, o herbicida ácido 2,4 D, tem sido amplamente usado em todo do mundo, e como consequência, tem sido frequentemente detectado em corpos d'água (Mangat e Elefsiniotis, 1999)(13). Portanto, há a necessidade de se conhecer melhor o comportamento deste herbicida em relação ao processos de tratamento de água.

3.2.1 Ácido 2,4 diclorofenoxiacético

O herbicida ácido 2,4 diclorofenóxiacético, é um herbicida hormonal do grupo dos fenoxiacéticos. O 2,4 D foi desenvolvido há mais de 60 anos, durante o programa da guerra química e biológica no período da segunda Guerra Mundial (1939-1945), sendo também utilizado na guerra do Vietnã (1954-1975), fazendo parte, juntamente com o herbicida ácido 2,4,5-Triclorofenoxiacético (2,4,5-T), de um composto conhecido como agente laranja, que era utilizado como desfolhante das florestas Vietnamitas (Faria, 2004)(14),(Walters, 1998)(15). Embora estudos farmacológicos demonstrem que ele não é acumulado no corpo humano, em 1982 a Organização Mundial da Saúde (OMS) considerou o 2,4 D como moderadamente tóxico (classe II) e recomendou uma concentração máxima na água de abastecimento de 30 $\mu g.L^{-1}$ (Bremner et al, 2007)(16), mesmo valor recomendado pela Portaria 518; em outros países como EUA (USEPA, 1991)(17) e Canadá são tolerados

valores máximos de 100 $\mu g.L^{-1}$ (Environment Canada, 1987) (18).

O 2,4 D é amplamente usado no Brasil e no mundo (Hiradate, 2007)(19), (Mangat e Elefsiniotis, 1999)(13), (De Amarante, Santos e Nunes, 2003)(20), principalmente devido ao seu baixo custo. Seus sais e ésteres são os mais conhecidos agentes químicos utilizados como herbicida desta classe. Eles são usados pelos agricultores como herbicidas seletivos para controlar ervas daninhas de folhas largas nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagens, soja, sorgo e trigo (Faria, 2004) (14), (Hiradate, 2007)(19), (ANVISA, 2003)(21). É usado também para controlar o mesmo tipo de ervas em acostamentos de estradas e sob linhas de transmissão elétrica, (De Amarante, Santos e Nunes, 2003)(20), e ainda é utilizado no controle de plantas aquáticas sendo aplicado diretamente em corpos d água, como lagos e represas.

O 2,4 D se apresenta como pó cristalino branco, com ligeiro odor fenólico, tem peso molecular igual 221,0 $g.mol^{-1}$ e fórmula molecular $C_8H_6Cl_2O_3$, sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 1.

Figura 1: Estrutura química 2,4 D.

Na forma de ácido livre, é solúvel em solventes orgânicos (Walters, 1998)(15) e pouco solúvel em água, entretanto, o aumento do pH no meio varia consideravelmente aumentando sua solubilidade (EC, 2001) (22), mas segundo Que Hee e Sutherland, 1981 (23), após uma revisão da literatura sobre solubilidade do 2,4 D, o valor mais confiável encontrado foi de $522 \ mg.L^{-1}$ em meio neutro. A constante de dissociação (pka) igual a 2,8.

O 2,4 D é pouco utilizado sob a forma de ácido, as formulações comerciais do herbicida 2,4 D são geralmente constituídas em forma de sais alcalinos, sais amina, ou ésteres (OMS, 1989)(4), (Walters, 1998) (15), (24). Estes são combinados com solventes ou com tensoativos e são comercializadas sob a forma de pó, grânulos e emulsões, óleo e água ou soluções em diferentes faixas de concentração (OMS, 1989)(4).

O 2,4 D pode entrar no meio ambiente através de efluentes e derrames resultantes de sua fabricação e transporte, através da aplicação direta no controle de plantas aquáticas e através da enxurrada ou deriva a partir de áreas tratadas ou lixiviação. Ésteres de 2,4

D são facilmente hidrolisados à ácido livre que, por sua vez, são rapidamente degradados no solo. O 2,4 D é removido do ambiente principalmente através da biodegradação por diferentes percursos possíveis, com a formação de 2,4 DCP como principal intermediário (Loos, 1975)(25).

A meia-vida do 2,4 D em solo é relatada a um intervalo de quatro a sete dias na maioria dos solos e um máximo de seis semanas em solos ácidos (Thompson et al, 1984) (26). Fatores que influenciam a taxa de biodegradação incluem a concentração do herbicida aplicado, tipo de solo, a concentração e a aclimatação de microrganismos, umidade, temperatura, concentração de oxigênio e pH (Environment Canada, 1986)(27).

No solo, o 2,4 D é degradado principalmente por microorganismos. O destino do 2,4 D no ambiente é largamente dependente do pH do meio (Aly e Faust, 1980)(28). Em pH acima de 7, o 2,4 D é convertido rapidamente para a forma iônica, que é mais suscetível a fotodegradação e ao metabolismo microbiológico, e menos provável de adsorção às partículas do solo. Em pH abaixo de 4, a degradação microbiológica é inibida, e o 2,4-D mantêm sua forma molecular e resiste à degradação (Johnson, 1995)(29).

O tipo de formulação química do 2,4-D não afeta significativamente a taxa de degradação (Wilson, Geronimo e Armbruster, 1997)(30). O 2,4 D pode ser aplicado na forma ácida, de sal ou de éster, mas na maioria dos casos, cada uma destas formulações são, aparentemente, convertidas rapidamente para a forma ácida, uma vez em contato com o solo (Smith, 1988)(31), (Wilson, Geronimo e Armbruster, 1997)(30).

A persistência do 2,4 D em sistemas aquáticos é dependente do tipo de água, níveis de nutrientes, chuva, luz solar,concentração de oxigênio, temperatura, população microbiológica e de uma exposição anterior a microrganismos (Que Hee e Sutherland, 1981) (23).

Na água o 2,4 D pode mudar a forma e a função com as alterações do pH da água (Que Hee e Sutherland, 1981) (23). Em águas alcalinas (pH elevado; pH> 7), o 2,4 D permanece na forma ionizada que é a forma solúvel em água e mantém-se na coluna de água. Teoricamente, em água com baixo pH, o 2,4 D permanecerá na forma neutra, molecular, podendo aumentar o seu potencial de adsorção em partículas orgânicas na água, e a sua persistência (Wang et al) (32). Apesar de pouca adsorção ter sido observada em trabalhos realizados no campo (Halter, 1980)(33).

Vários processos químicos, físico-químicos e biológicos tem sido estudados na remoção de herbicidas, através de processos de oxidação (POA's processos oxidativos avançados,

ozônio, UV, reagente de fenton, fotocatálise a partir de diferentes compostos, dentre outros), processos de degradação biológica (avaliação de diferentes microorganismos na degradação, diferentes tipos de reatores). O uso de carvão ativado também tem sido relatado como eficiente na remoção de vários herbicidas. Porém, na maioria dos casos são processos caros e de difícil adaptação à uma estação de tratamento de água de grande e médio porte.

Embora o herbicida tenha sido sintetizado em 1942 e já comercializado na década de 40, existem, ainda hoje, lacunas de informações relativas aos efeitos à saúde humana, aos riscos ao ambiente.

O 2,4 D é um herbicida ácido de características polar, sendo quantificado analiticamente diretamente por CLAE, ou por cromatografia a gás (CG), após derivatização. Foi escolhido como objeto de estudo por ser um dos herbicidas mais utilizados no Espírito Santo (Rodrigues e Castro, 2003) (2).

3.2.2 2,4 Diclorofenol

O 2,4 Diclorofenol (2,4 DCP) pode ser utilizado como herbicida, conservante de madeira, desinfetante de sementes e na síntese do 2,4 D. É o principal metabólito do 2,4 D gerado principalmente a partir de degradação microbiológica.

O 2,4 DCP é um sólido cristalino, de fórmula empírica $C_6H_4Cl_2O$ e peso molecular de 163,0, sua densidade é de 1,383 (25°C) e a pressão de vapor de 1,0 mm Hg (53°C). O 2,4 DCP é pouco solúvel em água em pH neutro e dissolve facilmente em etanol e benzeno. 2,4 DCP se comporta como um ácido fraco e é altamente solúvel em soluções alcalinas (34). A estrutura química do 2,4 DCP está representada na Figura 2.

Figura 2: Estrutura química 2,4 DCP.

Poucos dados existem no que diz respeito à persistência do 2,4 DCP no ambiente. O 2,4 DCP é pouco solúvel em água, enquanto seus sais alcalinos são facilmente solúveis em soluções aquosas. Sua baixa pressão de vapor e não-volatilidade a partir de soluções alcalinas, leva a uma baixa remoção da superfície da água através de volatilização. Estudos têm indicado baixa sorção de 2,4 DCP de águas naturais superficiais em várias argilas (Aly e Faust, 1980)(28).

A Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde não prevê o Valor Máximo Permissível (VMP) para o metabólito 2,4 DCP, mas com base na literatura sobre os efeitos de ordem toxicológica e organoléptica relativos aos clorofenóis, pode-se concluir que os limites com base nos efeitos toxicológicos, para a maioria dos clorofenóis são superiores aos limites relativos ao sabor e odor da água. Os clorofenóis são reconhecidos pelos seus baixos valores de limiar de percepção gustativa e odorífera. O limiar de percepção gustativa para os compostos mais odoríferos (como os diclorofenóis) é tão baixo quanto $1 \ mg.L^{-1}$. No entanto, por razões de ordem organoléptica, os clorofenóis individuais, regra geral, não devem estar presentes numa água em níveis superiores a $0,1 \ mg.L^{-1}$; exceção a esta regra são o fenol e o pentaclorofenol que têm limiares de percepção gustativa em torno de $100 \ mg.L^{-1}$ (Almeida et al, 1998)(35)

O Decreto Lei 74/90 de 7 de Março de Portugal, estabelece para as águas de consumo Humano um Valor Máximo Permissível (VMP) para os fenóis de $0.5~mg.L^{-1}$. No que se refere às águas superficiais destinadas à produção de água para consumo humano estabelece um VMA de $1~mg.L^{-1}$ para as águas da classe A1, $5~mg.L^{-1}$ para as águas da classe A2 e $100~mg.L^{-1}$ para as águas da classe A3. Este Decreto Lei não especifica um valor limite para cada um dos compostos fenólicos, mas sim um valor limite total para todos os compostos que apresentem na sua estrutura o grupo fenol. Uma vez que estes compostos apresentam características organolépticas e tóxicas diferentes há a necessidade de desenvolver um método analítico capaz de identificar e quantificar cada um destes compostos fenólicos, nas concentrações em que eles se encontram na água (Almeida et al, 1998)(35)

3.2.3 Determinação de agrotóxicos em água

No passado utilizaram-se várias técnicas para a determinação da qualidade das águas, como técnicas espectrofotométricas, método de halogênio total e métodos biológicos. A introdução de métodos cromatográficos foi um avanço considerável. As análises de traços de pesticidas em amostras biológicas e do meio ambiente, desde meados de 1950,

basearam-se, primeiramente, na cromatografia a gás (CG), e em outras técnicas. O uso de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em determinações de resíduos é de ocorrência relativamente recente, a primeira publicação neste sentido foi em 1971, de Henry et al (Pinto, 2002)(35).

Existem vários métodos de determinação do 2,4 D em solo, água, cereais, frutas e outras matrizes (De Amarante et al, 2003)(36), empregando diferentes técnicas como imunoensaios, eletroforese, cromatografia a gás (CG) e cromatografia líquida (CLAE) (De Amarante, Santos e Nunes 2003)(20). Outros métodos estão sendo propostos, como o uso do método ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assay) (Walker, Holman e Leidy, 2000)(37). Mas, segundo De Amarante et al, 2003 (36), embora o herbicida 2,4 D venha sendo usado e analisado já há bastante tempo, o número de métodos que surgem para detecção do composto e seu principal produto de degradação ainda não resultou no aparecimento de um método que reúna todas as vantagens para a análise destes compostos em amostras de solo e água. No entanto, avanços têm sido obtidos.

As técnicas bioanalíticas apresentam as vantagens de grande seletividade e possibilidade de desenvolvimento de kits que podem ser usados *in loco*. Entretanto, estas técnicas possuem como desvantagens o uso de substratos biológicos que podem apresentar baixa estabilidade, resultando na baixa repetitividade dos sinais analíticos para longos intervalos de tempo entre as análises (De Amarante, Santos e Nunes 2003)(20).

Na análise do 2,4 D e do 2,4 DCP, as técnicas cromatográficas são as mais utilizadas. A Cromatografia a gás(CG) empregando detecção por captura de elétrons (DCE), é muito utilizada, visto que apresenta elevada sensibilidade, e que evita a interferência de ácidos húmicos e fúlvicos presentes em amostras ambientais. A detecção por espectrometria de massas (EM), é uma alternativa que alia sensibilidade à elevada seletividade, sendo possível obter fragmentogramas para cada pico do cromatograma, o que confirma a identificação do composto estudado. Ambos os métodos, porém, necessitam de prévia derivação para serem analisados por CG (Faria, 2004)(14),(De Amarante, Santos e Nunes 2003)(20)

Os métodos baseados em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) são mais simples que os por CG, uma vez que não necessitam de derivação, a qual aumenta o tempo de análise e introduz erros adicionais. Para amostras de águas naturais (rios, lagos, etc), a CLAE apresenta a desvantagem de ser muito sensível à presença dos ácidos húmicos e fúlvicos, e estes interferentes são eluídos bem no início do cromatograma, o que torna difícil a detecção dos analitos que eluem nesta mesma região do UV (Pinto,

2002)(35). Quando se utiliza a etapa de extração em fase sólida se torna ainda mais difícil a detecção dos analitos, pois os picos assimétricos se alargam. Porém, este problema pode ser resolvido acidificando a fase móvel (Faria, 2004)(14). Para estes métodos, os detectores mais usados são os baseados em absorção na região do ultravioleta (UV). A maior absorção de UV por 2,4-D tem sido registrada em 229 e 283 nm (De Amarante, Santos e Nunes 2003)(20). Pode-se utilizar, ainda, detector de varredura por arranjo de diodos (DAD), que proporciona espectros na região do UV-VIS.

Para os herbicidas estudados 2,4 D e 2,4 DCP, os métodos de CLAE-UV e CLAE-DAD são mais utilizados em relação a CG, e são rotineiramente utilizados para determinação destes compostos.

Faria, 2004(14) utilizou CLAE no desenvolvimento e validação de metodologia para avaliar diferentes sorventes na técnica de extração em fase sólida para pesticidas. E concluiu que os métodos desenvolvidos permitem a determinação destes pesticidas, inclusive de 2,4 D, em amostras de água que atendem a legislação vigente.

Pinto, 2002(35), realizou o desenvolvimento de metodologia para determinação de multirresíduos de herbicidas e seus metabólitos em água e em solo por CLAE. Os resultados comprovaram que os métodos desenvolvidos para determinação de multiresíduos, dentre eles o 2,4 D, são adequados e o limite de detecção está dentro do requerido pela legislação.

De Amarante et al, 2003(36) determinaram 2,4 D e o seu principal metabólito 2,4 DCP em amostras de solos por CLAE, obtendo níveis de recuperação de 85 a 111% para 2,4 D e de 95 a 98% para 2,4 DCP. Para ambos os compostos, os limites de quantificação foram de 0,1 $mg.kg^{-1}$.

Brito et al, 2002(38) discutiram a importância da exatidão e da precisão na validação de métodos de análise de resíduos de pesticidas como o 2,4 D e seu produto de degradação, 2,4 DCP em amostras de solo através de CLAE e também para a análise de pesticidas organoclorados e organofosforados em amostras de água de coco por CG. Os estudos evidenciaram que, os ensaios de recuperação são adequados para a avaliação dos critérios de exatidão e precisão para as mesmas matrizes.

Spadotto, Matallo e Gomes, 2003(39) utilizaram a técnica de CLAE para determinar 2,4 D no estudo de sorção deste herbicida em diferentes tipos de solos e concluíram que a contribuição da sorção da forma aniônica na sorção total de pesticidas ácidos, como o 2,4-D, ainda é questionável como regra geral.

Brondi e Lanças, 2005(40) determinaram a presença de multiresiduos de pesticidas utilizados na cultura da cana de açúcar (tebutiuron, hexazinona, diuron, 2,4D e ametrina), em fontes de água de abastecimento. Foram avaliadas três diferentes tipos de extração: líquido-líquido (LLE); extração em fase sólida (EFS); e extração com fluido supercrítico (EFS). A análise cromatográfica foi feita por CLAE com detector ultravioleta. Os melhores resultados foram obtidos com extração liquido-liquido e extração em fase sólida.

Cerdeira et al, 2002(41) desenvolveram método de análise de resíduo do herbicida 2,4-D para amostras de água coletadas na microbacia do Córrego do Espraiado, Ribeirão Preto - SP. O método analítico, utilizando cromatografia a gás, permitiu correlação de 99,9% entre a área dos picos e a concentração existente, indicando alta eficiência.

Hu, Aizawa e Magara, 1999(42) determinaram metodologia para análise de multiresíduos de pesticidas polares em água bruta e tratada, utilizando CLAE acoplada a EM (espectrômetro de massas). O método se mostrou efetivo para implementar a avaliação da qualidade de água, do ponto de vista da sensibilidade, facilidade de operação e disponibilidade de informação estrutural.

Rissato et al, 2004(8) avaliaram a presença de pesticidas organoclorados na água de abastecimento público da cidade de Bauru, Estado de São Paulo, através de CG acoplada a um detector de capturas de elétrons. O método utilizado para a determinação dos pesticidas organoclorados estudados apresentou eficiência com níveis de recuperação acima de 80% para as amostras de água e solo.

3.3 Validação de metodologia

A necessidade de se comprovar a qualidade de medições químicas através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida (Brito et al, 2002)(38). Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis.

Portanto, o desenvolvimento de um método analítico ou adaptação ou implementação de um método conhecido, envolve um processo de avaliação que estime sua eficiência na rotina do laboratório. Esse processo é denominado validação. A validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e transferência (Ribani et al, 2004)(43), várias definições estão descritas na literatura para validação.

Conforme definido no documento de orientação do INMETRO(44), validação é a comprovação, através do fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos para uma aplicação ou uso específicos pretendidos foram atendidos.

Segundo a ANVISA(45), a validação deve garantir, através de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados.

A OMS(46) conceitua validação como uma avaliação sistemática de um procedimento analítico para demonstrar que está sob as condições nas quais deve ser aplicado, e segundo a USP (United States Pharmacopeia,)(47) a validação de métodos assegura a credibilidade destes durante o uso rotineiro, sendo algumas vezes mencionado como o processo que fornece uma evidência documentada de que o método realiza aquilo para o qual é indicado fazer.

Determinado método é considerado validado se suas características estiverem de acordo com os pré-requisitos estabelecidos. Portanto, existe diferença entre a execução de experimentos que determinam os diversos parâmetros (coleta dos dados experimentais) e a validação (Brito et al, 2002)(38). Essa deve avaliar a relação entre os resultados experimentais e as questões que o método se propõe a responder.

A validação deve ser considerada quando se desenvolve ou efetua adaptações em metodologias já validadas, inclusão de novas técnicas ou uso de diferentes equipamentos (Brito et al, 2002)(38).

Dentro do âmbito geral de validação de métodos é possível distinguir dois tipos.

O primeiro, chamado de validação no laboratório (in house validation), consiste das etapas de validação dentro de um único laboratório, seja para validar um método novo que tenha sido desenvolvido localmente ou para verificar que um método adotado de outras fontes está bem aplicado. A validação no laboratório é utilizada nas etapas preliminares do desenvolvimento de uma metodologia e na publicação de artigos para revistas científicas, em que são avaliadas todas as características de desempenho da validação da metodologia, porém sem verificar a reprodutibilidade (Ribani et al, 2004)(43).

O segundo tipo, validação completa, envolve todas as características de desempenho e um estudo interlaboratorial que é utilizado para verificar como a metodologia se comporta com uma determinada matriz em vários laboratórios, estabelecendo a reprodutibilidade da metodologia e a incerteza expandida associada à metodologia como um todo. Só assim a metodologia pode ser aceita como uma metodologia oficial para uma determinada

aplicação (Ribani et al, 2004)(43).

No Brasil os estudos de comparações interlaboratoriais são coordenados pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), através do Programa Brasileiro de Metrologia em Química.

3.4 Sistemas de tratamento de água

A disponibilidade de água de qualidade é uma condição indispensável para a própria vida e mais que qualquer outro fator, a qualidade da água condiciona a qualidade de vida, sendo assim todas as pessoas, em quaisquer estágios de desenvolvimento e condições sócio-econômicas, têm o direito de ter acesso a um suprimento adequado e seguro de água potável (OPAS/OMS, 2007)(48).

A Organização Mundial da Saúde (4) define como água potável aquela que atende às seguintes exigências: apresenta aspecto límpido e transparente; não apresenta cheiro ou gosto objetáveis; não contém nenhum tipo de micro-organismo que possa causar doença no ser humano; não contém nenhuma substância em concentrações que possam causar qualquer tipo de prejuízo à saúde do ser humano. Com base nessa definição são estabelecidos os padrões de potabilidade para as águas destinadas ao abastecimento público.

Para o enquadramento da qualidade, a água de abastecimento público deve passar por algum tipo de tratamento, desde apenas uma desinfecção até tratamentos mais completos como o tratamento convencional. A definição dos processos de tratamento a serem utilizados vão depender das características da água bruta, incluindo presença de agrotóxicos e outros contaminantes.

A maioria das ETAs (Estações de Tratamento de Água) brasileiras tratam a água através do processo convencional de tratamento, compreendendo as etapas de coagulação, floculação, decantação ou flotação, filtração e desinfecção (estabilização). Mas, diferentes associações de processos podem ser assumidas.

3.4.1 Coagulação

Na etapa de coagulação substâncias químicas são adicionadas na água com a finalidade de reduzir as forças eletrostáticas de repulsão, que mantém separadas as partículas em suspensão, as coloidais e parcela das dissolvidas, estas substâncias são chamadas coagulantes. Desta forma, eliminando-se ou reduzindo-se a "barreira de energia" que impede a aproximação entre as diversas partículas presentes, criam-se condições para que haja aglutinação das mesmas, facilitando sua posterior remoção por sedimentação e/ou filtração. Os coagulantes mais utilizados são o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, sais que, em solução, liberam espécies químicas de alumínio ou ferro com alta densidade de cargas elétricas, de sinal contrário às manifestadas pelas partículas presentes na água bruta, eliminando, assim, as forças de repulsão eletrostática originalmente presentes na água bruta.

3.4.2 Floculação

A floculação é um processo físico que promove a aglutinação das partículas já coaguladas, facilitando o choque entre as mesmas devido à agitação lenta imposta ao escoamento da água. A formação de flocos de impurezas facilitam sua posterior remoção por sedimentação sob ação da gravidade, flotação ou filtração. A floculação pode ocorrer por processos hidráulicos ou mecanizados (Vianna, 2002)(49).

3.4.3 Decantação/Flotação

Na decantação a força da gravidade é utilizada para separar as partículas de densidade maior que a da água, depositando-as em uma superfície ou zona de armazenamento. Os principais tipos de decantadores são os laminares ou de alta taxa e os convencionais de escoamento horizontal.

A flotação é o processo inverso ao da sedimentação, com o mesmo objetivo de separação das partículas floculentas da água em tratamento. Certos flocos (principalmente quando formados a partir de águas com alta concentração de algas ou de substâncias orgânicas de origem natural, conhecidas como substâncias húmicas), podem manifestar baixa velocidade de sedimentação, inviabilizando tal procedimento. Geralmente, para melhorar o rendimento do processo de flotação, agregam-se aos flocos, microbolhas de ar que aumentam a força de empuxo sobre os mesmos, facilitando sua ascenção e posterior remoção por rodos raspadores instalados na superfície da unidade.

3.4.4 Filtração

A filtração é o processo que remove as impurezas presentes na água decantada pela passagem destas em um meio granular poroso, geralmente constituído de camadas de pedregulho, areia e antracito (este último, comum nos filtros rápidos). Em relação ao sentido de escoamento e à velocidade com que a água atravessa a camada de material filtrante, a filtração pode ser caracterizada como lenta, rápida de fluxo ascendente ou rápida de fluxo descendente. A filtração direta tem sua denominação relacionada com a inexistência de unidade prévia de remoção de impurezas.

3.4.5 Desinfecção

A desinfecção é um processo que utiliza um agente químico ou não químico que tem por finalidade a inativação de microorganismos patogênicos presentes na água, incluindo bactérias, protozoários, vírus e algas, por diferentes mecanismos. As principais técnicas empregadas são a cloração, ozonização e a exposição da água à radiação ultravioleta.

Dentre os principais desinfetantes utilizados nas ETAs destaca-se o cloro. Nas duas últimas décadas e atualmente, tem crescido o interesse pelo uso de desinfetantes alternativos, em decorrência da possibilidade da formação de subprodutos de desinfecção, como os trialometanos (Di Bernardo, 2005)(50).

3.4.6 Pré-Oxidação

A oxidação química é uma alternativa que tem sido amplamente empregada em processos de tratamento de água potável, o uso de oxidantes químicos tais como cloro, dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio ou a combinação de diferentes técnicas tem apresentado benefícios à qualidade da água tratada.

A pré-oxidação da água bruta apresenta vantagens como remoção de cor, controle de sabor e odor, redução de poluentes orgânicos específicos, precipitação de metais, redução na dosagem de coagulante e melhoria no processo de coagulação.

No Brasil, a pré-oxidação e desinfecção da água para o consumo humano é usualmente realizada com a adição de cloro. Neste trabalho foram utilizados o hipoclorito de cálcio e o permanganato de potássio na etapa de pré-oxidação para avaliar a remoção dos herbicidas 2,4D e 2,4 DCP.

3.4.6.1 Cloro

O cloro é um poderoso oxidante e tem fornecido vários benefícios adicionais na etapa de pré-oxidação no tratamento de água como a remoção de cor, ferro e manganês, assim como têm sido efetivo na redução de sabor e odor da água (Rosalém, 2007)(51).

No Brasil, muitas estações de tratamento de água utilizam o cloro como pré-oxidante e desinfetante, apesar de haver a possibilidade desta prática levar à formação de subprodutos que podem afetar à saúde da população, pois, o cloro reage com a matéria orgânica natural formando subprodutos de formação altamente tóxicos, chamados de trialometanos (TAMs)(Rosalém, 2007)(51). Portanto, deve-se encontrar uma condição ótima para que haja pequena formação de subprodutos, e ao mesmo tempo seja possível alcançar outros objetivos como a pré-oxidação e o controle de doenças infecciosas de veiculação hídrica.

Entretanto, a água utilizada neste trabalho foi estudada por Rosalém, 2007(51) para avaliar a formação de THM´s durante o tratamento convencional utilizando o cloro como desinfetante, e os níveis de formação destes produtos foram encontrados abaixo dos recomendados pela legislação.

O cloro é normalmente usado em uma das três formas: gás cloro, hipoclorito de sódio, ou hipoclorito de cálcio. Em água pura estes compostos reagem da seguinte forma:

Quando o cloro é usado na forma gasosa (Cl_2) , se hidrolisa formando o ácido hipocloroso:

$$Cl_2(g) + H_2O \rightleftharpoons HOCl + H^+ + Cl^-$$

O ácido hipocloroso dissocia-se em hidrogênio e íons hipoclorito:

$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$$

Entre um pH de 6,5 e 8,5 esta dissociação é incompleta e tanto HOCl e OCl^- estarão presentes no meio (White, 1992). Abaixo de pH 6,5, a dissociação do HOCl não ocorre, enquanto em pH de 8,5, ocorre completa dissociação para OCl^- . Em soluções em pH menor que 2, a espécie predominante é o Cl_2 .

As águas de abastecimento apresentam valores de pH entre 5 e 10. Nesse intervalo de pH, as espécies que se encontram em maior quantidade no meio são o ácido hipocloroso (HOCl) e o íon hipoclorito (OCl^{1-}) . Esses compostos são definidos de cloro residual livre (Meyer, 1994)(52).

A aplicação de cloro na forma de hipoclorito de cálcio ou hipoclorito de sódio na água também produz ácido hipocloroso, semelhante ao gás cloro.

3.4.6.2 Permanganato de potássio

O permanganato de potássio $(KMnO_4)$ é um composto químico altamente reativo nas condições operacionais existentes nas ETAs. Possui um poder oxidativo elevado e

pode oxidar uma variedade compostos orgânicos e inorgânicos (Paschoalato, 2005)(53).

No manual da EPA, 1999 (34) diz que o permanganato de potássio é utilizado para o controle de gosto e odor, remoção de cor, controle do crescimento biológico nas estações de tratamento de água, e na remoção de ferro e manganês. Uma segunda utilidade do permanganato de potássio é o controle de formação de trialometanos (TAMs) e outros subprodutos que podem ser formados na etapa de oxidação e na etapa de desinfecção do tratamento de água (54).

Nos EUA, o permanganato de potássio vem sendo utilizado para o tratamento de água desde 1913, onde é empregado em 16% do número total de ETAs, enquanto o cloro é empregado em 63,8% EPA, 1999(34).

Segundo o manual USEPA (1999), as vantagens de se usar o permanganato de potássio na etapa de pré-oxidação são: oxidação do ferro e manganês que fornecem cor e gosto à água; oxidação de compostos que fornecem cor e odor; controle de organismos indesejados; controle de formação de subprodutos.

E as desvantagens são: é necessário um longo tempo de contato; o residual pode gerar uma coloração rósea na solução; o permanganato de potássio é irritante à pele e mucosas; pode ser fatal se for ingerido.

Segundo Paschoalato, 2005(53) a literatura não traz referência sobre a formação de subprodutos com uso de permanganato de potássio. Existem vários estudos que relatam a substituição da pré-cloração pela pré-oxidação com permanganato, mantendo-se a desinfecção com o cloro.

O permanganato de potássio pode reagir com uma enorme variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas na água. O cátion Mn^{7+} é reduzido a dióxido de manganês MnO_2 (Mn^{4+}) em meio ácido e ocorrem as seguintes reações parciais (55):

1.
$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \iff MnO_2 + 2H_2O$$

 $E^o = 1.68V$

2.
$$MnO_2 + 8H^+ + 5e^- \iff Mn^{2+} + 4H_2O$$

 $E^o = 1.51V$

Para o meio básico, as reações parciais de permanganato de potássio são (55):

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \iff MnO_2 + 4OH^-$$

$$Eo = 0.60V$$

3.4.6.3 Remoção de 2,4 D em ETA´s

Do material bibliográfico consultado foi possível verificar que a remoção de agrotóxicos no tratamento convencional de água é limitada, e que estes processos de tratamento não reduzem efetivamente as concentrações dos agrotóxicos na água tratada a níveis que se enquadrem dentro da Portaria MS 518/2004.

Para o herbicida 2,4 D, há poucos dados disponíveis a respeito da remoção em sistemas de tratamento de água de abastecimento, e as referências encontradas não dão informações em relação a quais etapas foram estudadas, se foi avaliada a etapa de pré-oxidação, e quais oxidantes foram experimentados.

A OMS (2006)(56), apresenta resultados apenas para a avaliação da remoção do 2,4 D na etapa de coagulação e apresenta o uso de carvão ativado e da ozonização, como tratamentos adicionais ao tratamento convencional. A coagulação é considerada como limitada na remoção do 2,4 D e o carvão e a ozonização alcançam remoção de 80%.

Segundo um estudo realizado em estações de escala real de tratamento de água na cidade de Alberta no Canadá, não há remoção do 2,4 D no tratamento convencional e por isso eles ressaltam a necessidade de proteção à bacia hidrográfica para minimizar a contaminação das águas de superfície (Alberta Environment, 2004) (57).

Considerando as limitadas informações encontradas na literatura sobre as condições operacionais utilizadas para avaliar a remoção do 2,4D em sistema de tratamento do tipo convencional e as condições em que foi utilizada a pré-oxidação buscou-se avaliar separadamente cada etapa do processo convencional de tratamento de água, inclusive a desinfecção, e também a influência da etapa de pré-oxidação utilizando dois diferentes compostos químicos oxidantes.

4 Materiais e Métodos

4.1 Metodologia

Neste trabalho foi utilizada água do Rio Santa Maria da Vitória, que abastece as cidades de Vitória e Serra, através da Companhia de Saneamento Espírito Santense (CESAN). A coleta foi realizada na chegada da água bruta à Estação de tratamento de água da CESAN, que se localiza na cidade da Serra no Espírito Santo. A escolha do manancial foi feita por ser um rio de grande importância para o abastecimento público no Estado e ser de fácil acesso para coleta das amostras. Os ensaios foram realizados em bancada de laboratório, utilizando testes de jarros simulando o tratamento convencional, na sequência: pré-oxidação, coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção.

O trabalho foi dividido nas seguintes etapas:

- 1. Determinação e validação da metodologia de detecção e quantificação do herbicida 2,4 D e seu principal metabólito 2,4 DCP;
- 2. Coleta, armazenamento (reservatório fechado, ausência de luz, temperatura do ambiente ao máximo de 22°C) e caracterização da água bruta: pH, turbidez, cor aparente e cor real, alcalinidade, condutividade elétrica, absorbância da radiação ultravioleta no comprimento de onda 254 nm (UV254) e determinação 2,4D e 2,4 DCP por CLAE;
- 3. Contaminação da água bruta com 2,4 D e 2,4 DCP;
- 4. Realização do estudo da demanda de oxidante utilizando dois diferentes compostos químicos (hipoclorito de cálcio e permanganato de potássio) e determinada a dosagem em relação ao tempo da pré-oxidação;
- 5. realização das etapas do tratamento convencional para a avaliar a remoção dos herbicidas no processo (com e sem pré-oxidação): coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção;

4.1 Metodologia 37

6. Avaliação da etapa de pré-oxidação na remoção dos herbicidas, utilizando água destilada;

7. Determinação e quantificação do herbicidas para avaliar a remoção em cada etapa do processo.

A avaliação da remoção dos herbicidas foi realizada para diferentes condições:

- tratamento completo sem pré-oxidação;
- tratamento completo precedido de pré-oxidação utilizando hipoclorito de cálcio;
- tratamento completo precedido de pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio neutro;
- tratamento completo precedido de pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio ácido;
- tratamento completo precedido de pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio alcalino;

Os ensaios foram realizados para os herbicidas separadamente, avaliando duas concentrações diferentes, 100 e $1000~\mu g.L^{-1}$. Não foi necessário a realização de pré-concentração das amostras, pois as concentrações de trabalho estavam dentro do limite de detecção do método utilizado para as análises cromatográficas. O fluxograma que está representado na Figura 3 mostra as etapas realizadas neste trabalho a partir da coleta da água bruta.

4.1 Metodologia 38

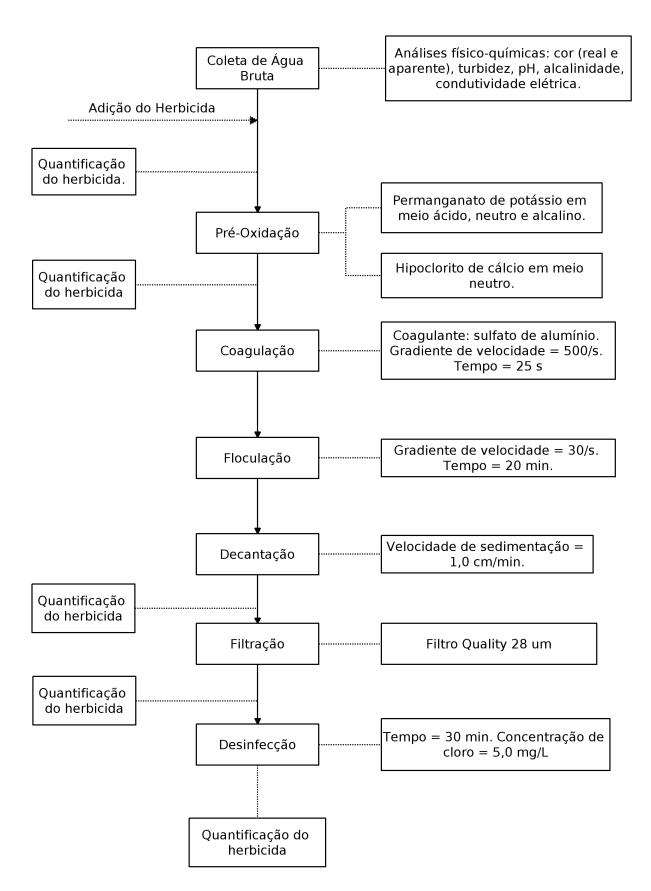


Figura 3: Fluxograma geral das etapas avaliadas na remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP.

4.2 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas realizadas para caracterização da água bruta estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1.	Metodologia	utilizada	nara	determinac	-ão dos	narâmetros	físico-a	uímicos
Tabua I.	Micoudologia	aumzada	para	accentinina	ao aos	paramenos	more q	ummoos

Parâmetro	Método	Referência
Cor Real (uH)	Espectrofotométrico	St. Methods 2120 C, 2005
рН	Eletrométrico	St. Methods 4500 H+ B, 2005
Turbidez (UT)	Nefelométrico	St. Methods 2130 B, 2005
Alcalinidade (mg $CaCO_3 L^{-1}$)	Titulométrico	St. Methods 2320 B, 2005
Condutividade Elétrica ($\mu S \ cm^{-1}$)	Eletrométrico	St. Methods 2520-B
Absorbância 254 (nm)	Espectrofotométrico	St. Methods
Temperatura $({}^{o}C)$	Laboratório e de Campo	St. Methods 2550 B, 2005
Determinação 2,4 D e 2,4 DCP	CLAE	Adaptado $Pinto(2002)$

4.3 Diagrama de Coagulação

Para determinar a dosagem de coagulante e alcalinizante para a água bruta nos ensaios de jarteste, foi utilizado o diagrama de coagulação construído por Rosalém, 2007(51).

A construção do diagrama foi realizada em um jarteste da marca Nova Ética. O equipamento possui 06 (seis) jarros de capacidade igual a 02 (dois) litros e o gradiente de velocidade varia de 10 a 2000 s^{-1} , aos quais foram adicionados concentrações de coagulante variando-se de 2 em 2 $mg.L^{-1}$, com a concentração de alcalinizante fixa. A construção do diagrama foi feita com as etapas de um tratamento convencional de água, coagulação, floculação, decantação. Os parâmetros adotados para os ensaios estão descritos na Tabela 2.

O diagrama foi construído com três variáveis: os valores de pH no eixo das abscissas, os valores da concentração do sulfato de alumínio $(mg.L^{-1})$ no eixo das coordenadas e os valores de cor aparente (uH) foram distribuídos nos pontos da área do gráfico.

Tabela 2: Parâmetros e reagentes utilizados para construção do diagrama de coagulação

Parâmetros e Reagentes	$\operatorname{Condi}_{ ilde{Q}}$ ões
Dosagem do coagulante	Sulfato de Alumínio 2%
Mistura rápida	$G{=}700\ s^{-1}\ e\ T{=}20\ s$
Floculação	G=15 s^{-1} e T=25 min.
Decantação	$V=1,0~\mathrm{cm/min}$.

4.4 Ensaios de Demanda dos Oxidantes

As concentrações dos oxidantes utilizadas na etapa de pré-oxidação para a avaliação da remoção dos herbicidas em água bruta foram determinadas em ensaio com regime hidráulico descontínuo utilizando reatores estáticos (jarteste).

Os oxidantes utilizados foram o hipoclorito de cálcio e o permanganato de potássio. A metodologia usada para os ensaios de demanda de oxidantes foi de acordo com as recomendações de Di Bernardo(58):

- 1. A água foi homogeneizada e colocada em porções simultâneas nos jarros para se obter a homogeneidade da água em cada um dos jarros;
- 2. Os agitadores mecânicos foram programados para uma velocidade de rotação constante 90 rpm (100 s^{-1});
- 3. A solução de oxidante foi colocada em frascos, de forma a obter a concentração desejada nos jarros. Os oxidantes foram colocados simultaneamente nos jarros.
- 4. As amostras foram coletadas em tempos de contato diferentes: 10, 20, 30, 60 e 90 minutos, filtradas em membrana de vidro SS GF-1 de diâmetro igual a 47 mm, em seguida, realizou-se análises de residual do oxidante e de cor real no espectrofotômetro.

A determinação da dosagem do oxidante e o tempo de contato foram definidos quando a amostra apresentou o menor valor de cor real, combinando baixa dosagem do oxidante e menor tempo de contato, e que ainda houvesse residual do oxidante para avaliar a oxidação dos herbicidas. A Figura 4 apresenta o fluxograma desta etapa.

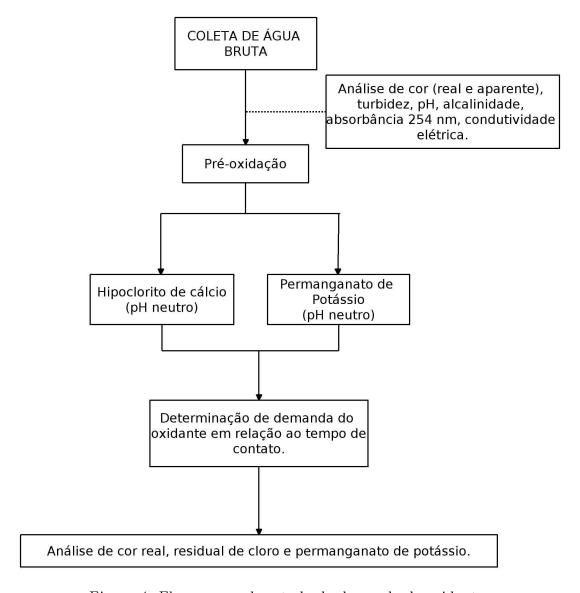


Figura 4: Fluxograma do estudo da demanda de oxidantes

4.4.1 Demanda de Permanganato de Potássio

A solução de permanganato de potássio foi preparada diluindo-se 1,0 g em 1000 mL de água destilada e deionizada. A concentração dessa solução foi determinada através de uma padronização utilizando a solução de oxalato de sódio como padrão primário, e ácido sulfúrico 20% (p/v).

O ensaio de titulação foi realizado em triplicata para minimizar os possíveis erros operacionais. A concentração calculada da solução estoque de Permanganato de Potássio foi de 979,6 $mg.L^{-1}$. A partir de uma diluição da solução estoque, preparou-se uma solução de menor concentração, $10 mg.L^{-1}$ de permanganato de potássio.

A curva de calibração externa foi feita em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 525 nm. Para a preparação da curva analítica de calibração foram realizadas leituras de absorbância para diferentes concentrações de $KMnO_4$ diferentes que variaram de 0,5 a 3,5 $mg.L^{-1}$.

Para o estudo de demanda de permanganato de potássio na etapa de pré-oxidação, foram utilizadas dosagens de concentrações variáveis de $KMnO_4$ em pH neutro. As alíquotas foram retiradas em tempos de contato de 10, 20, 30, 60 e 90 min. Todas as amostras foram filtradas com membrana de fibra de vidro em um sistema de filtração à vácuo e em seguida foram realizadas as análises de residual de permanganato de potássio e de cor real.

4.4.1.1 Avaliação da influência do pH na Demanda de Permanganato de Potássio

Após definir a dosagem de permanganato de potássio a ser utilizada na etapa de préoxidação da água bruta foi realizado um novo ensaio, mantendo-se a dosagem do oxidante fixa e variando o pH do meio na faixa de 2 a 13. Este ensaio foi realizado para avaliar a influência do pH do meio na remoção de cor.

As condições do ensaios foram as mesmas utilizadas para o ensaio de demanda de oxidantes, avaliando os tempos de contato iguais a 10 e 30 minutos.

4.4.2 Demanda de Cloro Residual Livre

Para as análises de demanda de cloro livre foi utilizada uma solução de hipoclorito de cálcio. A determinação de cloro ativo em uma amostra, assim como a preparação da curva

de calibração, foram feitas através do método espectrofotométrico com DPD de acordo com o método 4500 do Standard Methods (59).

A solução foi preparada pesando 1,0 g de hipoclorito de cálcio e diluído para 1000 mL de solução. A determinação da concentração de cloro ativo nas soluções de hipoclorito foi realizada pelo método indireto iodométrico. O titulante escolhido foi o tiossulfato de sódio 0,1N, o qual foi padronizado com o padrão primário iodato de potássio, iodeto de potássio e ácido sulfúrico 20%, de acordo com a metodologia do Voguel (60). A concentração foi confirmada em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 515 nm com uma solução de tampão fosfato e DPD.

A curva de calibração externa foi utilizada para o cálculo da concentração de cloro residual nos ensaios com hipoclorito de cálcio. O ensaio para a construção da curva foi realizado com DPD, solução tampão de fosfato e diferentes concentrações de cloro, que variaram de 0,0 a 3,5 $mg.L^{-1}$ Cl_2 .

Determinadas as melhores dosagens do oxidante, foram realizados os testes de simulação do tratamento convencional de água em jarteste. Após a decantação, as amostras foram filtradas com papel de filtro quantitativo da marca quanty 28 mm, e novamente transferidas para os jarros onde foi adicionado hipoclorito de cálcio com o objetivo de obter uma dosagem de 5 $mg.L^{-1}$. Esta dosagem é tipicamente usada em ETA's. De acordo com o padrão de potabilidade, Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, após a desinfecção o teor mínimo de cloro ativo na estação de tratamento de água deve ser de 0.5 $mg.L^{-1}$ e em qualquer ponto da rede, deve se manter um residual mínimo $0.2 mg.L^{-1}$.

4.5 Análises cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Cromatografia do Departamento de Engenharia Ambiental da UFES, em cromatógrafo líquido da marca Shimadzu modelo LC-20AT e detector espectrofotométrico por arranjo de diodos, caminho ótico de 10 mm, modelo SPD-M20A.

O método utilizado para a determinação dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP, foi CLAE, adaptado de Pinto, 2002(35). As condições propostas nesta referência foram: FM MeOH: H_2O 50:50 v/v, acidificada com ácido fosfórico a pH igual a 3,75, vazão de 0,8 $mL.min^{-1}$ e volume de injeção da amostra igual a 10 μL .

Devido às condições de análises não serem idênticas à referenciada, algumas adapta-

ções na metodologia foram necessárias para a adequação do equipamento e às condições de análise desejadas. Variações na mudança do solvente, de MeOH para ACN, nas proporções do solvente orgânico em relação à água, no pH da fase móvel e no fluxo da FM, foram avaliadas.

A metodologia de Pinto, 2002(35) foi testada, porém, não apresentando resultados satisfatórios, se fez necessário modificar e testar alguns parâmetros, a fim de se obter a otimização das análises.

4.5.1 Preparo da fase móvel

Tendo em vista a necessidade de adequar a metodologia para condições de análises desejadas, a FM foi avaliada para diferentes proporções, 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 v/v de ACN: H_2O no modo isocrático, variando o pH na faixa de 3,7 a 4,2. O fluxo da FM foi avaliado em 0,6 ; 0,8 e 1,0 $mL.min^{-1}$.

A fase móvel foi preparada com bastante cautela nas proporções indicadas acima, pois qualquer variação na composição ou no pH da fase móvel poderiam gerar resultados diferentes do esperado. Estudos anteriores que utilizaram este método comprovaram que o mesmo é muito sensível a pequenas alterações no pH da FM Faria, 2004 (14).

A fase móvel sempre foi filtrada em filtro da marca Millipore (LCR em PTFE 0,45 μm), após o ajuste da composição da FM na proporção desejada e do pH. Em seguida permanecia em repouso por 30 minutos antes de ser utilizada. No cromatógrafo a FM passava por um degaseificador DGU-20A5, antes de realizar as análises. A FM era preparada sempre no dia da análise.

4.5.2 Condições de análises

As condições otimizadas para a operação do cromatógrafo estão descrita abaixo.

Coluna Lichrospher 100 RP-18, 5 μm , 250X4mm - MERCK, acoplada à uma précoluna Lichrospher 100 RP-18, 5 μm , 4X4mm - MERCK; temperatura do forno da coluna 30-40°C; fluxo da fase móvel igual a 0,6 $mL.min^{-1}$; volume de injeção da amostra igual a 10 μL ; composição da fase móvel ACN: H_2O 70:30 v/v, acidificada com H_3PO_4 a pH 3,85.

Os seguintes reagentes foram utilizados para determinação dos herbicidas: padrões dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP da marca Sigma-Aldrich com 98% de pureza; acetonitrila

da marca JT-Baker, grau HPLC; água ultrapura obtida de purificador Milli-Q; ácido fosfórico da marca Synth, P.A.

4.5.3 Preparo dos padrões

Os padrões (solução estoque) de 2,4 D e 2,4 DCP foram preparados individualmente em ACN na concentração de 0,1 $g.L^{-1}$. As soluções estoque foram mantidas em vidro âmbar à 4°C, para evitar a degradação dos compostos.

A partir das soluções estoque de 2,4 D e 2,4 DCP, foram preparadas individualmente as soluções de trabalho em concentrações de 10, 30, 70, 100, 250, 500, 750, 1000 e 1500 $\mu g.L^{-1}$ através de diluição.

4.5.4 Obtenção dos Espectros de Absorção no UV dos Herbicidas

Para a obtenção dos espectros de absorção na região do ultravioleta, injetou-se uma solução de padrão de cada herbicida separadamente no Cromatógrafo acoplado ao detector por arranjo de diodos. As condições foram as mesmas utilizadas para as análises, FM ACN: H_2O 70:30 v/v, acidificada com H_3PO_4 a pH 3,85; vazão de 0,6 $mL.min^{-1}$ e 10 μL de injeção.

4.5.5 Validação do método de determinação do 2,4 D e 2,4 DCP por HPLC

4.5.5.1 Curva de calibração

As curvas analíticas foram obtidas na faixa de concentração de 10-1500 $\mu g.L^{-1}$, injetando-se 10 μL em triplicata, obtendo-se um gráfico de área pela concentração dos herbicidas. As curvas foram traçadas utilizando o programa LC Solution da Shimadzu, o qual forneceu os coeficientes de correlação das retas obtidas, os coeficientes angulares e lineares.

4.5.5.2 Seletividade

A seletividade avalia o grau de interferência de espécies como, outro ingrediente ativo, excipientes, impurezas e produtos de degradação, bem como outros compostos de propriedades similares que possam estar, porventura presentes. A seletividade garante que o pico

de resposta seja exclusivamente do composto de interesse (Pharmacopéia, 1999)(61). Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão estarão seriamente comprometidas.

4.5.5.3 Precisão

A precisão em validação de métodos é considerada em três níveis diferentes: repetitividade; precisão intermediária; reprodutibilidade (Ribani, 2004)(43).

Neste trabalho, só foram obtidas as medidas de repetitividade e de precisão intermediária. A repetitividade constitui a precisão estudada no mesmo laboratório, em pequeno intervalo de tempo (mesmo dia, analista e equipamento). Essas determinações foram obtidas a partir de um mínimo de 15 determinações (ex: três níveis de fortificação e cinco repetições cada uma). As fortificações foram feitas no limite de quantificação, 20, 50 e 70 $\mu g.L^{-1}$.

4.5.5.4 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Os valores de limite de detecção(LD) e limite de quantificação (LQ) do equipamento foram obtidos através das equações abaixo:

$$LD = 3, 3 * s/S$$

$$LQ = 10 * s/S$$

Onde, s é a estimativa do desvio padrão da resposta e S é coeficiente angular da curva analítica. Estes dados foram obtidos através da curva analítica.

4.6 Avaliação da remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP

Para avaliar a remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP no tratamento convencional, os ensaios foram realizados em cinco condições diferentes. Primeiramente, realizou-se apenas o tratamento convencional, e posteriormente, foram realizadas todas as etapas do tratamento convencional, precedidas de pré-oxidação, alternando o oxidante e o pH do meio: hipoclorito de cálcio, e permanganato de potássio em meio neutro, ácido e alcalino.

4.6.1 Avaliação da remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP no tratamento convencional

A avaliação da remoção dos herbicidas através do tratamento convencional foi realizada avaliando as seguintes etapas: coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção. E para o tratamento convencional precedido de pré-oxidação foram avaliadas as mesmas etapas e a pré-oxidação.

Para as análises cromatográficas as amostras foram coletadas na seguinte ordem:

- 1. Após a adição dos herbicidas nos jarros (controle);
- 2. Após a etapa de pré-oxidação;
- 3. Após a etapa de decantação;
- 4. Após a etapa de filtração;
- 5. Após a etapa de desinfecção.

A Figura 5 representa a ordem de coleta das amostras para o tratamento convencional e para o tratamento convencional precedimento da etapa de pré-oxidação.

Todas as amostras foram filtradas em membrana de vidro SS GF-1 de diâmetro igual a 47 mm e em membrana de $0,45~\mu m$ consecutivamente antes de serem analisadas no cromatógrafo. A etapa de extração não foi necessária pelas características de baixa cor e turbidez da água, e a escolha das concentrações de enriquecimento das amostras está dentro do limite de detecção do método.

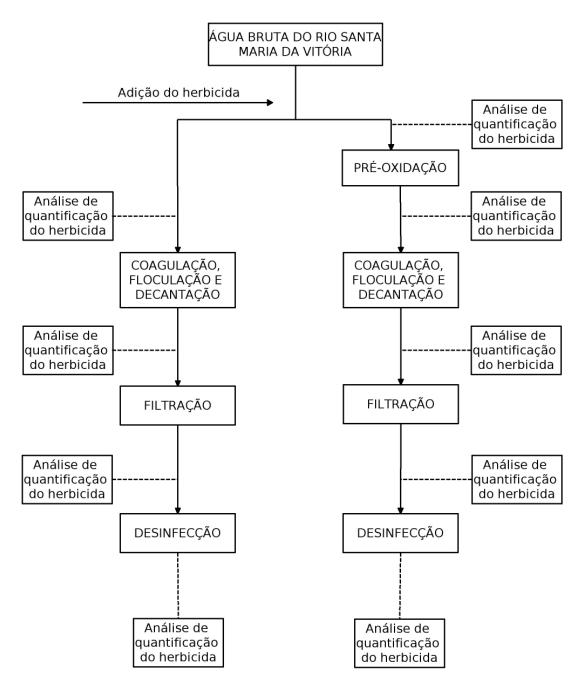


Figura 5: Etapas avaliadas na remoção dos herbicidas

4.6.2 Avaliação da remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP no tratamento convencional associado à pré-oxidação

Foi realizado o mesmo procedimento da seção anterior (avaliação da remoção dos herbicidas através do tratamento convencional). Acrescentando a etapa de pré-oxidação antes do tratamento convencional (coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção). Aumentando uma amostra coletada após a etapa de pré-oxidação.

4.6.2.1 Avaliação da pré-oxidação na remoção dos herbicidas, utilizando água destilada.

O ensaio de pré-oxidação utilizando água destilada foi realizado para avaliar se os interferentes presentes na água bruta, iriam influenciar na remoção dos herbicidas. Os ensaios com água destilada foram realizados para os dois herbicidas separadamente, apenas na concentração de 100 $\mu g.L^{-1}$, utilizando o hipoclorito de cálcio em meio neutro, e o permanganato de potássio em meios neutro, ácido e básico. A Figura 6 ilustra as etapas do estudo da pré-oxidação em água destilada.

A metodologia usada para os ensaios de pré-oxidação foi os mesma utilizada no estudo de demanda de oxidantes, para os tempos de 10, 20, 30, 60 e 90 minutos.

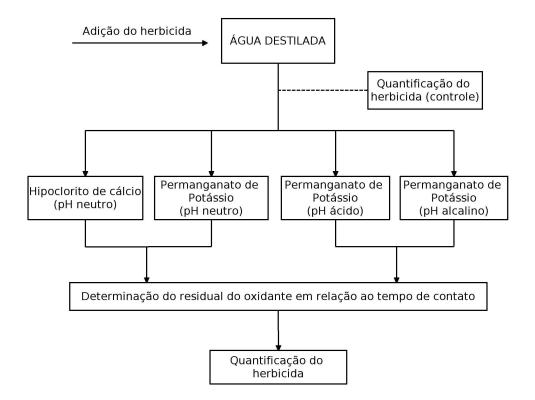


Figura 6: Fluxograma da avaliação da pré-oxidação utilizando água destilada.

5 Resultados e Discussão

As análises físico-químicas foram realizadas após a coleta e estocada em ambiente fechado protegidas da luz, a uma temperatura de $22 \pm 2^{\circ}C$. O rio Santa Maria da Vitória tem a característica de apresentar baixa cor e turbidez em períodos de estiagem. Na Tabela 3, pode-se observar a variação das características da água bruta durante o período de coleta para as análises.

Tabela 3: Características físico-química da água bruta estudada

Parâmetros	Rio Santa Maria da Virória
Cor Real (uH)	28,5 - 35,6
Cor Aparente (uH)	42,3 - 58,5
pН	7,08 - 7,25
Turbidez (UT)	4,6 - 6,3
Alcalinidade (mg $CaCO_3 L^{-1}$)	11,1 - 12,0
Condutividade Elétrica ($\mu S \ cm^{-1}$)	5,3 - 5,7
Absorbância 254 (nm)	0,055 - 0,062
Temperatura $({}^{o}C)$	25,0
Determinação 2,4 D e 2,4 DCP	ALD

ALD = Abaixo limite de detecção.

5.1 Diagrama de Coagulação

O diagrama de cor construído por Rosalém, 2007(51) para a água do rio Santa Maria da Vitória, foi utilizado neste trabalho com o objetivo de auxiliar na determinação da concentração de coagulante, para obter remoção de cor real. O diagrama foi utilizado como referência para determinação da dosagem ótima do coagulante. Manteve-se o pH na faixa de 6,6 a 7,2, e variou-se a concentração do coagulante. Com esta condição, poucos testes foram necessários para a determinação da concentração ótima, que foi $8,0~mg.L^{-1}$ de sulfato de alumínio.

O ponto escolhido para a realização das análises de simulação de um tratamento de água completo foi utilizando 8 mg L^{-1} de Sulfato de Alumínio $(Al_2(SO_4)_3)$ em um pH

 $5.2 Pr\acute{e}$ - Oxidaç $\~{a}$ o 51

igual a 6,9. Esse ponto fornece uma cor aparente igual a 17 uH.

5.2 Pré-Oxidação

Os oxidantes utilizados foram hipoclorito de cálcio $(Ca(ClO)_2)$ e o permanganato de potássio $(KMnO_4)$, que está sendo avaliado na remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP e também sendo usado como oxidante alternativo a fim de reduzir a formação de subprodutos organoalogenados, compostos nocivos à saúde originados da reação entre as substâncias orgânicas naturais e o cloro (Rosalém, 2008) (51).

5.2.1 Estudo da Demanda de Permanganato de Potássio

A coleta de água bruta do rio Santa Maria da Vitória foi feita em um período de estiagem e portanto apresentou cor aparente baixa, igual 55,6 uH. Para que toda a matéria orgânica fosse consumida, foram necessárias pequenas concentrações do permanganato de potássio. As dosagens aplicadas variaram de 0,25 a 2,5 $mg.L^{-1}$ $KMnO_4$ L^{-1} e as amostras foram retiradas nos tempos de contato: 10, 20, 30, 60 e 90 min. A Tabela 4 apresenta a cor final e o residual de permanganato de potássio nas amostras.

Tabela 4: Variação da cor real em função da concentração do oxidante e do tempo de contato.

Concentração inicial de oxidante	10min		20min		30min		60min		90min	
(mg KMnO ₄ /L)	Demanda	Cor								
(1118 11111104/2/	(mg/L)	(uH)								
0,25	0,15	6,6	0,18	6,4	0,18	6,4	0,18	6,4	0,20	6,0
0,50	0,30	4,3	0,30	4,3	0,30	4,0	0,30	4,0	0,40	1,5
1,00	0,70	22,5	0,80	9,1	0,80	9,0	0,80	9,2	0,80	2,5
1,50	0,80	40,5	0,90	30,6	1,00	22,5	1,10	6,0	1,10	6,0
2,00	1,10	38,6	1,20	35,5	1,20	28,5	1,50	5,7	1,50	5,5
2,50	1,00	56,2	1,00	40,5	1,10	31,5	1,40	26,5	1,40	26,0

As Figuras 7 e 8 apresentam os resultados dos testes realizados para a determinação da dosagem de permanganato de potássio necessária para a oxidação da matéria orgânica.

5.2 $Pr\acute{e}$ - $Oxidaç\~{a}o$ 52

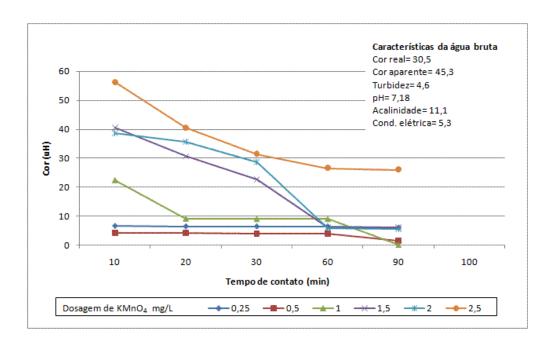


Figura 7: Variação da cor real em função da concentração do oxidante e do tempo de contato.

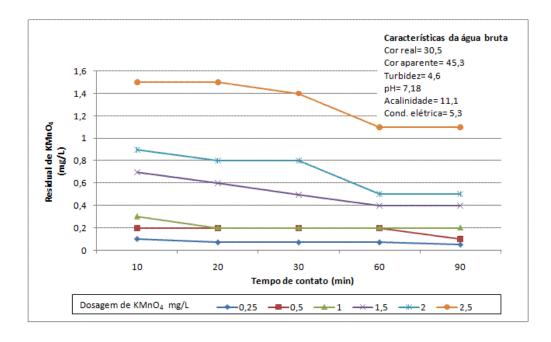


Figura 8: Residual de Permanganato em relação ao tempo de contato

A partir da tabela 4 da página 51, observamos que as dosagens de 0.25 e 0.5 $mg.L^{-1}$ de permanganato apresentaram os melhores resultados na remoção de cor, com valores de 6.6 e 4.8 uH no tempo de contato igual a 10 minutos. As demais dosagens, de 1.0 a 2.5 mg/L do oxidante demandaram maior tempo de contato para que a cor reduzisse significativamente, e ainda deixaram um residual de permanganato indesejável, o que atribui uma coloração rósea a água.

A dosagem de $0.5 mg.L^{-1}$ foi escolhida para a etapa de pré-oxidação, pois no tempo de contato igual a 10 minutos obteve-se boa eficiência na remoção cor, deixando um residual do permanganato para a avaliação da oxidação dos herbicidas.

5.2.2 Avaliação da influência do pH na Demanda de Permanganato de Potássio

Após definir a melhor dosagem de permanganato de potássio em função do tempo de contato e remoção de cor da água estudada, foi realizado outro estudo avaliando a influência do pH na remoção de cor. Os parâmetros do ensaio de jarteste foram os mesmos do ensaio anterior; a dosagem de $0.5 \ mg.L^{-1}$ foi mantida fixa, variando-se apenas o pH em cada jarro. Foram avaliados os tempos de contato de 10 e 30 minutos, porém, os resultados foram muito próximos, não havendo diferenças significativas na remoção de cor, portanto só estão apresentados os resultados para o tempo de 10 minutos, que é o mesmo tempo escolhido para as amostras de água bruta. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Influência do pH na remoção de cor real utilizando $KMnO_4$ no tempo de contato igual a 10 minutos

pH inicial	Cor(465nm)	UV 254nm	Residual $KMnO_4$
2,14	3	0,072	ALD
$3,\!00$	2	$0,\!063$	ALD
4,00	15	0,118	$0,\!06$
5,08	24	$0,\!135$	$0,\!11$
$6,\!14$	25	0,129	$0,\!23$
7,01	30	$0,\!127$	$0,\!25$
8,02	25	$0,\!124$	$0,\!24$
9,00	16	$0,\!121$	0,08
10,1	14	$0,\!127$	$0,\!06$
11,0	13	$0,\!125$	$0,\!06$
12,0	6	0,084	ALD
13,0	7	0,089	ALD

5.2 $Pr\acute{e}$ -Oxidaç $\~{a}$ o 54

Os melhores resultados na remoção de cor utilizando o permanganato de potássio foram encontrados em pH 2,0,3,0 e 12,0, sendo que em pH ácido a remoção foi maior, com cor igual a 2,0 uH e em pH 12,0 com cor igual a 6,0 uH. A diferença encontrada nos valores de absorbância para as amostras de pH básico pode está relacionada com a cor esverdeada que aparece durante a reação. Entretanto, para esses valores de pH, encontrouse dificuldades no controle do processo de tratamento na etapa de coagulação. Para o tratamento em escala real este controle seria ainda mais complexo, além de aumentar a inserção de novos produtos químicos na água e o custo do tratamento.

5.2.3 Estudo da Demanda de Cloro Ativo

Para os ensaios de pré-oxidação da água utilizando o hipoclorito de cálcio, as concentrações iniciais adicionadas nos jarros contendo água bruta do rio Santa Maria da Vitória foram de 0.25 a 2.5 mg L^{-1} . Os resultados de demanda do oxidante e a cor remanescente em relação ao tempo de contato das amostras estão representados na Tabela 6.

Tabela 6: Estudo da pré-oxidação da água bruta do rio Santa Maria da Vitória utilizando cloro ativo.

Concentração inicial de oxidante	10min		20min		30min		60min		90min	
(mg Cl₂/L)	Demanda (mg/L)	Cor (uH)								
0,25	0,2	19,6	0,21	19,6	0,22	19,6	0,23	19,6	0,24	19,6
0,5	0,3	22,2	0,4	22,2	0,43	22,2	0,45	22,2	0,46	22,2
1,0	0,25	16,8	0,42	16,8	0,5	16,8	0,58	16,8	0,8	16,8
1,5	0,4	25,2	0,5	16,8	0,61	16,8	1,1	12,0	1,13	12,0
2,0	0,4	28,3	0,55	19,6	0,62	16,8	1,3	13,2	1,4	13,2
2,5	0,5	28,3	0,8	16,8	1,0	13,2	1,0	8,5	1,51	8,5

As Figuras 9 e 10 apresentam o residual de cloro e cor obtidos nos ensaios para determinação da dosagem de cloro ativo necessária para a oxidação da matéria orgânica da água de estudo.

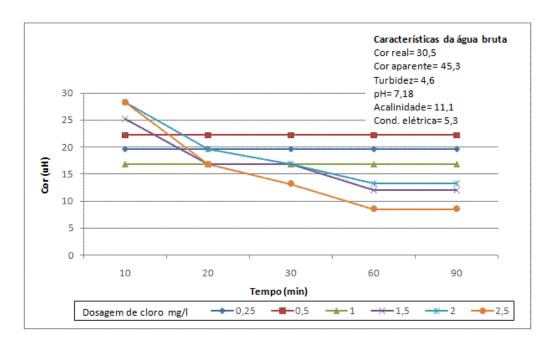


Figura 9: Variação da cor real em função da concentração de cloro ativo e em relação ao tempo de contato

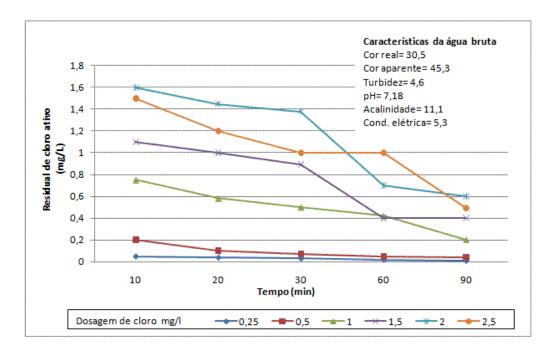


Figura 10: Residual de cloro ativo em relação ao tempo de contato

5.2 $Pr\acute{e}$ -Oxidaç $\~{a}$ o 56

As dosagens acima de 1,0 $mg.L^{-1}$ geraram um residual de cloro bem maior que as dosagens 0,25; 0,5 e 1,0 $mg.L^{-1}$ com uma menor eficiência na remoção da cor no tempo igual a 10 minutos. As concentrações 0,25 e 0,5 $mg.L^{-1}$ foram constantes na remoção de cor em relação ao tempo de contato. As concentrações acima de 1,0 $mg.L^{-1}$ apresentaram um aumento na eficiência da remoção da cor proporcional em relação a ao tempo de contato, porém os valores de remoção de cor não foram satisfatórios.

A dosagem que forneceu maior eficiência na remoção de cor em relação ao tempo de contato foi a de 1,0 $mg.L^{-1}$. Portanto, esta dosagem foi escolhida para a etapa de pré-oxidação no tempo de contato igual a 10 minutos.

5.2.4 Análises cromatográficas

Neste trabalho foram realizadas algumas adaptações na metodologia descrita na referência para se conseguir a condição ótima de análise. Os testes foram realizados utilizando uma solução padrão do herbicida 2,4 D e 2,4 DCP.

5.2.4.1 Condições de análises

As seguintes variações foram testadas:

- o solvente orgânico usado da FM: metanol e ACN
- as proporções entre o solvente orgânico e água na FM Solvente: H_2O em 50:50; 60:40; 70:30 v/v;
- os volumes de injeção da amostra: 5, 8, 10, 13 e 15 μL ;
- o fluxo da FM: 0,6; 0,8 e 1,0 $mL.min^{-1}$;
- melhor faixa comprimento de onda.

A condição ótima foi definida utilizando uma solução padrão do herbicida 2,4 D. Vários testes foram realizados mudando a proporção dos solventes na FM, o volume de injeção da amostra, comprimento de onda e fluxo da FM, chegando a condição ótima que foi FM ACN: H_2O 70:30 (v/v), fluxo da FM igual a 0,6 $mL.min^{-1}$, 13 μL a injeção da amostra e uma faixa de comprimento de onda igual 200-400 nm. A Figura 11 apresenta o cromatograma característico do herbicida 2,4 D, com tempo de retenção igual a 1,6 minutos .

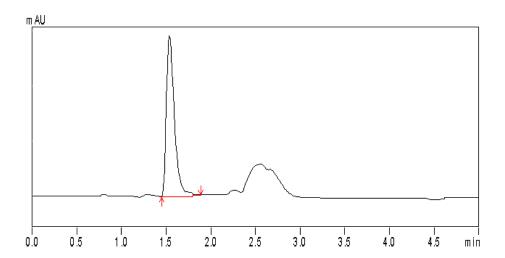


Figura 11: Cromatograma característico do 2,4 D sem a acidificação da FM

Porém em amostras de água reais, há muitos interferentes presentes na matriz, sendo muito comum a presença de substâncias húmicas, representada pelos ácidos húmicos e fúlvicos. Nas condições de análises citadas acima estes ácidos eluem bem no início do cromatograma como pode se observar na Figura 12, co-eluindo com o analito de interesse 2,4 D.

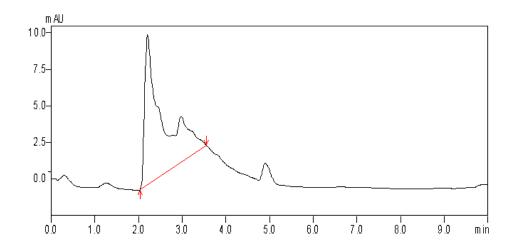


Figura 12: Cromatograma característico de matriz com ácidos húmicos

As adaptações necessárias foram realizadas juntamente com o estudo da fase móvel, e estão discutidas na próxima seção.

5.2.5 Preparo da fase móvel

A FM foi avaliada para diferentes proporções, 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 v/v de ACN: H_2O , variando o pH na faixa de 3,7 a 4,2. O fluxo da FM foi avaliado em 0,6 ; 0,8

e 1,0 mL.

Devido a interferentes presentes na matriz estudada, a escolha da FM foi baseada no interesse de se encontrar um tempo de retenção onde não houvesse a co-eluição com outros compostos. A acidificação da FM foi necessária, pois compostos ácidos como o herbicida 2,4 D, quando são analisados em coluna fase reversa tem pouca interação com o recheio da coluna e saem rapidamente da coluna durante as análises, num tempo de retenção de aproximadamente 2 minutos. E isto se torna um problema em amostras que contém substâncias húmicas na matriz, como em águas naturais, que foi utilizada neste trabalho. Pois estas substâncias saem no intervalo entre 2 e 5 minutos em média, nestas condições de análise, coincidindo com o tempo de retenção do analito de interesse. A acidificação da FM altera o tempo de retenção dos compostos ácidos, e esta diferença nos tempos de retenção frente as mudanças de pH estão relacionados aos valores de pka dos compostos. Quanto mais próximo do valor do pka estiver o pH da FM, menos dissociados estarão os herbicidas e maior será será sua retenção na coluna.

Assim, a FM escolhida foi 70:30 v/v de ACN: H_2O pH = 3,85, pois apresentou o melhor afastamento se substâncias que pudessem interferir nas análises. O cromatograma apresentado na Figura 13 mostra o novo tempo de retenção (6,8 min) para o herbicida 2,4 D.

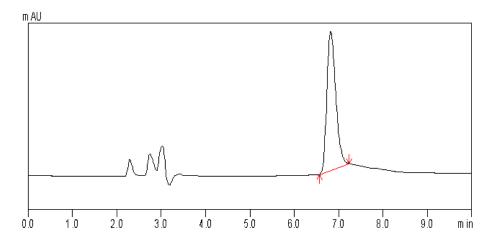


Figura 13: Cromatograma característico do 2,4 D em FM acidificada

O ácido fosfórico foi utilizado pois este apresenta baixa absorção no UV e por ser um ácido forte, soluções de baixas concentrações são suficientes para alcançar o pH desejado.

5.2.6 Obtenção dos Espectros de Absorção no UV dos Herbicidas

A Figura 14 apresenta os espectros de absorção na região do UV e comprimento de onda de absorção máxima dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP, obtidos na faixa de 200 a 400nm utilizando um detector por arranjos de diodos. Estes espectros são importantes principalmente quando há alguma outra substância eluindo próximo ou no mesmo tempo de retenção do analito de interesse, pois nesta os mesmos, associados ao tempo de retenção funcionam como a identidade do composto.

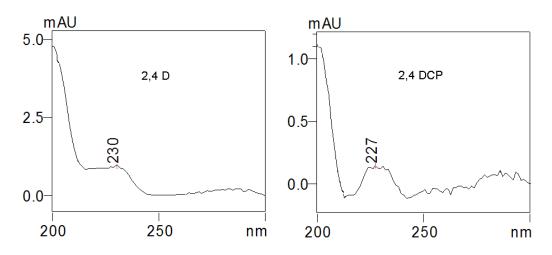


Figura 14: Espectro UV dos herbicidas estudados

5.2.7 Validação do método de determinação do 2,4 D e 2,4 DCP por HPLC

Tabela 7: Parâmetros de validação obtidos para o método de análise dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP

Composto	Interv. Linear	LD	LQ	r
Composto	$\mu g \ L^{-1}$	$\mu g \ L^{-1}$	$\mu g \ L^{-1}$	
2,4 D	19,4-1000	10,8	19,4	0,9954
2,4 DCP	20,9-1000	12,3	20,9	0,9989

Observando os resultados da Tabela 7, nota-se que as curvas analíticas apresentam boa linearidade com os fatores de correlação acima de 0,99. Os limites de detecção e quantificação do método também foram adequados, permitindo que amostras de água bruta sem a extração em concentrações próximas a 15 $\mu g \ L^{-1}$ em fase sólida sejam possíveis de ser analisadas.

5.2.7.1 Seletividade

Existem várias formas de avaliar a seletividade de um método. Neste trabalho, a seletividade foi avaliada comparando a matriz isenta da substância de interesse com a matriz adicionada com esta substância (padrão). O resultado esperado nesse caso, é que nenhum interferente possa eluir no mesmo tempo de retenção do analito de interesse, que deve estar bem separado dos demais compostos presentes na amostra (Ribani, 2004)(43). Este resultado foi confirmado na através da avaliação dos espectros dos analitos, gerados pelo detector de arranjo de diodos (ver Figura 14 página anterior.)

5.2.7.2 Precisão

A Tabela 8 apresenta os resultados encontrados para precisão do aparelho através do coeficiente de variação.

Tabela 8: Repetibilidade expressa por meio do coeficiente de variação (CV).

Composto	Coeficiente de variação- $\mathrm{CV}(\%)$								
Composto	$20~\mu g~L^{-1}$	$50~\mu g~L^{-1}$	$70~\mu g~L^{-1}$						
2,4 D	6,0	6,8	7,2						
2,4 DCP	5,89	6,3	7,0						

O valores obtidos para precisão também foram bons, uma vez que para a faixa de concentração estudada são permitidos valores de até 20%. Através dos cromatogramas 18, 19 e 20 apresentados na seção anterior pode-se observar que o método utilizado permite a quantificação dos analitos sem que ocorra interferência de outros compostos presentes na matriz, o que representa um método seletivo e preciso.

5.3 Avaliação da remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP

A avaliação da remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP foi realizada para o tratamento convencional e para o tratamento convencional associado à pré-oxidação utilizando o hipoclorito de cálcio e o permanganato de potássio.

5.3.1 Avaliação da remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP no tratamento convencional

No tratamento convencional a remoção dos herbicidas foi avaliada em três etapas do tratamento, após a sedimentação, após a filtração e após a desinfecção. Os ensaios foram realizados para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ dos herbicidas.

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos neste processo para o herbicida 2,4 D.

Tabela 9: Tratamento convencional sem a etapa de pré-oxidação para os ensaios utilizando
100 e 1000 $\mu q.L^{-1}$ de 2,4 D.

Candiañas da Análisas	II	Turbidez	Cor	UV	2,4D
Condições de Análises	рН	(uT)	(uH)	(254nm)	$(\mu g.L^{-1})$
Branco	7,2	5,5	30,5	0,057	ALD
Controle	7,2	5,5	30,5	$0,\!057$	101,9
Etapa 1a	7,0	1,2	16,5	$0,\!027$	101,5
Etapa 2a	6,9	0,2	$4,\!5$	$0,\!024$	100,3
Etapa 3a	6,9	0,2	2,8	0,018	101,0
Branco	7,2	5,5	30,5	0,057	ALD
Controle	7,2	5,5	30,5	$0,\!057$	986,5
Etapa 1b	6,9	1,0	$15,\!6$	$0,\!026$	975,6
Etapa 2b	6,9	0,3	4,1	$0,\!024$	980,23
Etapa 3b	6,9	0,3	2,5	0,017	982,5

ALD = Abaixo limite de detecção.

Onde,

Condição **a** foi realizada para concentração de 100 $\mu g.L^{-1}$ e condição **b** para 1000 $\mu g.L^{-1}$ do herbicida. **Branco:** Água Bruta.

Controle: Água Bruta + herbicida.

Etapa 1: Água Bruta + herbicida + Coagulação + Floculação + Sedimentação.

Etapa 2: Água Bruta + herbicida + Coagulação + Floculação + Sedimentação + Filtração.

Etapa 3: Água Bruta + herbicida + Coagulação + Floculação + Sedimentação + Filtração + Desinfecção.

Através destes resultados pode-se observar que o tratamento convencional não foi efetivo na remoção do herbicida 2,4 D em nenhuma das etapas avaliadas. Este resultado pode se justificar pelas características do herbicida e ao seu comportamento nas condições encontradas para a água estudada.

Podem ser encontradas em águas superficiais as seguintes substâncias: sólidos dissolvidos em forma ionizada, gases dissolvidos, compostos orgânicos dissolvidos e matéria em suspensão (como bactérias, algas, fungos) e colóides. A maioria destas substâncias apresenta cargas negativas em suas superfícies. O herbicida 2,4 D apresenta um caráter ácido-base, onde o pH do meio define a forma em que esta substância se apresenta no ambiente, e o 2,4 D se apresenta na forma iônica em pH acima de 6. Portanto, em águas superficiais que apresentam pH na faixa de 6,5 e 7,5 como a água estudada neste trabalho, este herbicida tem a tendência de não ser adsorvido, pois as cargas negativas das substâncias dissolvidas na água irão se repelir das cargas do composto na forma iônica, tendendo a se manter na coluna dágua.

Teoricamente, em águas com pH baixo e com grandes concentrações de matéria orgânica poderia haver uma certa adsorção do 2,4 D, mas segundo Aly e Faust, 1980 (28), mesmo que haja uma grande concentração de matéria orgânica, apenas uma pequena quantidade deste herbicida tem a chance de ser adsorvida. A baixa adsorção é um fator que limita a remoção física dos agrotóxicos durante o processo de tratamento da água.

Outro fator que indica uma limitação para a remoção do 2,4 D através do tratamento convencional, é o seu valor de Koc baixo, o que indica maior mobilidade, e um atributo parcial para justificar a presença de resíduos na água tratada.

Em relação aos demais parâmetros de qualidade da água tratada, os resultados estão dentro do que determina a Portaria 518/2004, o que significa que as dosagens e os parâmetros adotados para os testes de jarros foram adequados para a água estudada.

As mesmas condições para o ensaio de jarteste foram realizadas para o herbicida 2,4 DCP.

A Tabela 10 apresenta os resultados encontrados para o tratamento convencional sem a etapa de pré-oxidação para os ensaios utilizando 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 DCP.

Tabela 10: Tratamento convencio	nal s	em a etapa	de pré	é-oxidação	para os ensaios	utili-
zando 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 D	CP.					
Candiaãos da Análisas	II	$\operatorname{Turbidez}$	Cor	UV	2,4DCP	
Condições de Análises	рп	(T)	(TT)	(054	(r-1)	

Condições de Análises	Нд	Turbidez Cor		UV	2,4DCP
	pm	(uT)	(uH)	(254nm)	$(\mu g.L^{-1})$
Branco	7,2	5,5	30,5	0,057	ALD
Controle	7,2	5,5	$30,\!5$	$0,\!057$	89,5
Etapa 1a	7,0	1,2	16,5	$0,\!027$	78,8
Etapa 2a	6,8	0,2	$4,\!50$	$0,\!024$	70,5
Etapa 3a	6,8	0,2	2,80	0,018	ALD
Branco	7,2	5,5	30,5	0,057	ALD
Controle	7,2	5,5	$30,\!5$	$0,\!057$	950,5
Etapa 1b	6,9	1,9	16,9	0,029	$945,\!6$
Etapa 2b	6,8	0,6	$4,\!00$	$0,\!026$	952,2
Etapa 3b	6,8	0,6	2,80	0,020	ALD

Através dos resultados apresentados acima pode-se observar que as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração não foram efetivas na remoção do metabólito 2,4 DCP. Poucas informações a respeito deste composto foram encontrados na literatura revisada, o que dificulta uma discussão mais aprofundada sobre seu comportamento em relação ao tratamento convencional. Porém, após a etapa de desinfecção o herbicida não foi detectado. A discussão sobre esse resultado está apresentada na próxima seção, onde o hipoclorito de cálcio foi avaliado também como oxidante na etapa de pré-oxidação.

Os demais parâmetros de qualidade da água estão dentro do que determina a Portaria 518/2004, o que confirma os resultados obtidos no teste anterior.

5.3.2 Avaliação da remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP no tratamento convencional associado à pré-oxidação

Nesta etapa do trabalho foi realizada a pré-oxidação utilizando dois oxidantes diferentes, cloro ativo e permanganato de potássio antes do tratamento convencional, com o objetivo de verificar a influência desta etapa e da eficácia dos diferentes oxidantes na remoção dos herbicidas.

5.3.2.1 Avaliação da pré-oxidação na remoção dos herbicidas, utilizando água destilada.

Os ensaios de pré-oxidação em água destilada foram realizados para avaliar se os interferentes presentes na água bruta, causariam alguma interferência ou preferência durante a etapa de pré-oxidação. Os ensaios foram realizados para a concentração de $100~\mu g.L^{-1}$

e para os tempos de contato igual a 10 e 90 minutos. A concentração dos oxidantes foi de $0.50 \ mg.L^{-1} \ KMnO_4$ e $1.0 \ mg.L^{-1} \ Ca(ClO)_2$.

Na Tabela 11 encontram-se os resultados da pré-oxidação para o herbicida 2,4 D, utilizando cloro ativo em meio neutro e permanganato de potássio em meio ácido, neutro e básico.

Tabela 11: Avaliação da pré-oxidação na remoção de 2,4 D em água destilada

Composição das amostras	Concentração 2,4 D		
Composição das amostras	$\mu g.L^{-1}$		
Água DD + Cloro(branco)	ALD		
$ m \acute{A}gua~DD~+~2,4~D(controle)$	118,2		
$ m \acute{A}gua~DD~+~2,4~D~+~Cloro~(ap\'os~10~min)$	117,9		
$ m \acute{A}gua~DD~+~2,4~D~+~Cloro~(ap\'os~90~min)$	118,0		
$ m \acute{A}gua~DD + KMnO4(branco)$	ALD		
$ m \acute{A}gua~DD~+~2,4~D(controle)$	121,9		
$ m \acute{A}gua~DD~+~2,4~D~+~KMnO4~(ap\'{o}s~10~min)$	121,5		
$ m \acute{A}gua~DD~+~2,4~D~+~KMnO4~(ap\'{o}s~90~min)$	121,0		
\dot{A} gua DD + KMnO4 + H+(branco)	ALD		
$ m \acute{A}gua~DD~+~2,4~D~+H+(controle)$	123,0		
$ ext{Água DD} + 2.4 ext{ D} + ext{KMnO4} + ext{H+ (após 10 min)}$	122,7		
$ ext{Água DD} + 2,4 ext{ D} + ext{KMnO4} + ext{H+ (após 90 min)}$	$122,\!5$		
\dot{A} gua DD + KMnO4 + OH-(branco)	ALD		
$ m \acute{A}gua~DD~+~2,4~D~+~OH ext{-}(controle)$	126,5		
\acute{A} gua DD + 2,4 D + KMnO4 + OH- (após 10 min)	126,2		
\acute{A} gua DD + 2,4 D + KMnO4 + OH- (após 90 min)	126,3		

ALD = Abaixo do limite de detecção; Água DD = água destilada.

Os resultados observados na Tabela acima não demostram alterações significativas na remoção do 2,4 D para nenhum dos oxidantes utilizados em nenhuma faixa de pH e são equivalentes aos resultados encontrados nos ensaios utilizando água natural, que estão na seção 5.5.5, o que leva a concluir que as substâncias presentes na água não interferiram no processo de oxidação do 2,4 D utilizando cloro ativo e permanganato de potássio, e que a concentração dos oxidantes utilizada foi suficiente para avaliar a oxidação da matéria orgânica e do herbicida.

A Figura 15 mostra uma comparação entre as diferentes condições utilizadas na etapa de pré-oxidação utilizando água destilada.

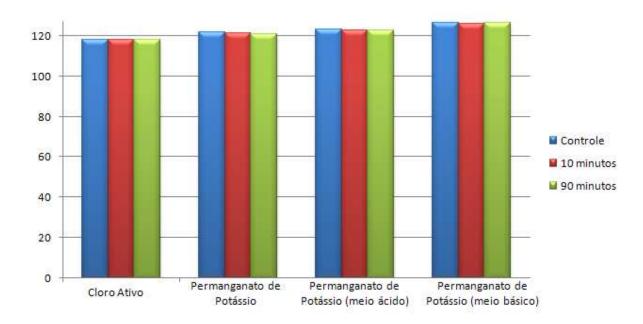


Figura 15: Comparação entre as diferentes condições de análise de oxidação do herbicida 2,4 D em água destilada

Observando a Figura 15 e comparando os diferentes oxidantes e condições de análises, pode-se observar que os resultados encontrados para os diferentes tratamentos foram bem próximos, e que não houve evolução no processo em relação ao tempo de contato para nenhum dos oxidantes e as diferentes condições de análises.

A Tabela 12 apresenta os resultados da pré-oxidação para o 2,4 DCP, utilizando cloro ativo em meio neutro e permanganato de potássio em meio ácido, neutro e básico.

Tabela 12: Avaliação da pré-oxidação na remoção de 2.4 DCP e
--

Composição das amostras	Concentração 2,4 DCP		
Composição das amostras	$\mu g.L^{-1}$		
$ m \acute{A}gua~DD + Cloro(branco)$	ALD		
$ m \acute{A}gua~DD+2.4~DCP(controle)$	89,2		
$ m \acute{A}gua~DD+2.4~DCP+Cloro~(ap\'os~10~min)$	ALD		
$ m \acute{A}gua~DD+2.4~DCP+Cloro~(ap\'os~90~min)$	ALD		
$ m \acute{A}gua~DD + KMnO4(branco)$	ALD		
$ m \acute{A}gua~DD+2.4~DCP(controle)$	89,9		
$ m \acute{A}gua~DD+2.4~DCP+KMnO4(ap\acute{o}s~10~min)$	14,1		
$ m \acute{A}gua~DD+2.4~DCP+KMnO4~(ap\'{o}s~90~min)$	ALD		
$ m \acute{A}gua~DD + KMnO4 + H+(branco)$	ALD		
$ m \acute{A}gua~DD+2.4~DCP+H+(controle)$	88,8		
\acute{A} gua DD + 2,4 DCP + KMnO4 + H+(após 10 min)	ALD		
\acute{A} gua DD + 2,4 DCP + KMnO4 + H+(após 90 min)	ALD		
$\acute{ m A}$ gua DD + KMnO4 + OH-(branco)	ALD		
$\acute{ m A}$ gua DD + 2,4 DCP + OH-(controle)	91,5		
\acute{A} gua DD + 2,4 DCP + KMnO4 + OH-(após 10 min)	ALD		
	ALD		

ALD = Abaixo limite de detecção; Água DD = água destilada.

A Tabela 12 mostra que nos ensaios de pré-oxidação utilizando o cloro ativo o metabólito 2,4 DCP não foi detectado após os 10 primeiros minutos em contato com o oxidante.

Nos ensaios com o permanganato de potássio em meio neutro houve uma redução de 76% nos 10 primeiros minutos, e após 90 minutos em contato com o oxidante não foi detectado 2,4 DCP. Adicionando ácido ou base ao meio com o permanganato de potássio o 2,4 DCP não foi detectado após 10 minutos de contato com o oxidante, nas faixas de pH (3,0 e 9,0) a reação foi mais rápida. Os resultados foram equivalentes aos resultados encontrados para a água bruta, e estão discutidos na seção 5.5.5.

A Figura 16 apresenta a tendência do processo em relação aos oxidantes e as diferentes condições de análise.

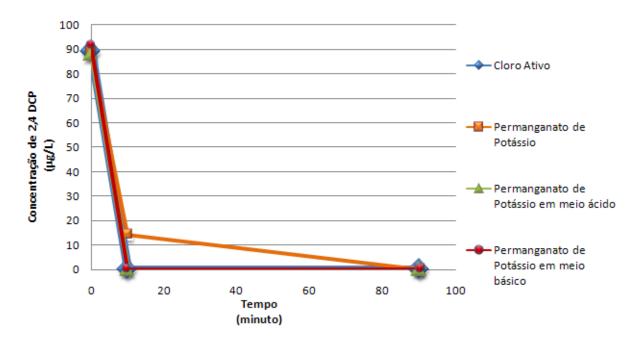


Figura 16: Comparação entre as diferentes condições de análise de oxidação do herbicida 2,4 DCP

Esta Figura mostra que os processos utilizando o hipoclorito de cálcio e o permanganato de potássio tanto em meio ácido, quanto em meio básico apresentaram comportamento muito parecidos. Apenas o permanganato de potássio em meio neutro apresentou resíduos do herbicida 2,4 DCP após os 10 primeiros minutos, nas demais condições experimentadas o herbicida se encontra abaixo do limite de detecção após este tempo.

5.3.2.2 Avaliação da pré-oxidação na remoção dos herbicidas, utilizando água bruta

Nesta etapa foi avaliada a associação da etapa de pré-oxidação ao tratamento convencional na remoção dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP. Alguns termos foram empregados com o mesmo significado em todos os ensaios, a saber:

Condição a: ensaio realizado para concentração de $100\mu g.L^{-1}$.

Condição b: ensaio realizado para concentração de $1000 \mu g.L^{-1}$.

Branco: Água Bruta.

Controle: Água Bruta + herbicida.

PO: Pré-oxidação.

Etapa 1: Água Bruta + herbicida + PO.

Etapa 2: Água Bruta + herbicida + PO + Coagulação + Floculação + Sedimentação.

Etapa 3: Água Bruta + herbicida + PO + Coagulação + Floculação + Sedimentação + Filtração.

Etapa 4: Água Bruta + herbicida + PO + Coagulação + Floculação + Sedimentação + Filtração + Desinfecção.

A Tabela 13 apresenta os resultados do tratamento convencional com pré-oxidação utilizando hipoclorito de cálcio em meio neutro como oxidante, para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 D.

Tabela 13: Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando hipoclorito de cálcio em meio neutro para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 D.

Condições de Análises	рН	Turbidez	Cor	$Ca(ClO)_2$	UV	2,4D
		(uT)	(uH)	$(mg.L^{-1})$	(254nm)	$(\mu g.L^{-1})$
Branco	7,1	5,5	30,5	ALD	0,058	ALD
Controle	7,1	5,5	30,5	ALD	$0,\!058$	$100,\!4$
Etapa 1a	6,9	2,7	18,3	0,89	0,055	99,8
Etapa 2a	6,9	1,0	5,90	0,63	0,022	$100,\!5$
Etapa 3a	6,9	0,3	1,00	0,05	0,022	100,0
Etapa 4a	6,7	0,3	0,60	3,70	0,020	$100,\!1$
Branco	7,2	5,6	30,5	ALD	0,058	ALD
Controle	7,1	5,6	30,5	ALD	$0,\!058$	971,2
Etapa 1b	6,9	2,6	17,9	0,90	$0,\!053$	966,0
Etapa 2b	6,8	1,2	8,00	0,60	$0,\!022$	963,0
Etapa 3b	6,8	0,5	2,00	0,05	0,021	$965,\!0$
Etapa 4a	6,8	0,5	0,50	3,60	0,020	971,3

ALD = Abaixo limite de detecção.

A associação da etapa de pré-oxidação ao tratamento convencional utilizando o hipoclorito de cálcio como oxidante, não apresentou alterações significativas em relação aos resultados obtidos apenas para o tratamento convencional. O cloro ativo se apresenta como um bom oxidante da matéria orgânica, é já é comumente utilizado no tratamento de água, porém, não foi efetivo na oxidação do herbicida 2,4 D.

A Tabela 14 apresenta os resultados do tratamento convencional com pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio neutro como oxidante, para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 D.

Tabela 14: Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando	permanganato
de potássio em meio neutro para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ d	de 2,4 D.

T .	T.		3		1.0	,
Condições de Análises	рΗ	Turbidez	Cor	$KMnO_4$	UV	2,4D
Condições de Ananses	pm	(uT)	(uH)	$(mg.L^{-1})$	(254nm)	$(\mu g.L^{-1})$
Branco	7,1	5,6	30,5	ALD	0,057	ALD
Controle	7,1	5,6	30,5	ALD	$0,\!057$	101,5
Etapa 1a	7,0	4,0	20,3	0,06	$0,\!069$	101,8
Etapa 2a	7,0	2,0	$5,\!90$	$0,\!02$	$0,\!025$	100,3
Etapa 3a	6,9	0,5	$2,\!10$	$0,\!02$	$0,\!023$	100,8
Etapa 4a	6,9	0,5	0,80	AlD	$0,\!020$	100,8
Branco	7,2	5,6	30,5	0,06	0,058	ALD
Controle	7,1	5,6	30,5	0,06	$0,\!058$	986,5
Etapa 1b	7,0	5,3	21,5	$0,\!109$	$0,\!072$	981,2
Etapa 2b	6,9	2,0	$6,\!50$	0,030	$0,\!030$	975,6
Etapa 3b	6,8	0,3	2,00	0,029	$0,\!022$	980,1
Etapa 4a	6,8	0,3	1,00	ALD	$0,\!019$	982,1

Através dos ensaios de tratabilidade utilizando o permanganato de potássio como oxidante, pode-se observar que a remoção de cor foi comparável com os resultados obtidos utilizando o cloro. Para a remoção do herbicida 2,4 D, o permanganato de potássio também não apresentou alterações significativas em relação ao tratamento convencional.

A oxidação com o permanganato envolve uma transferência eletrônica direta, ao contrário de outros oxidantes, como peróxido de hidrogênio, que utiliza um processo de radicais livres, e que tem se mostrado como poderosos na degradação deste herbicida. O permanganato tem uma afinidade maior em oxidar compostos orgânicos que contêm duplas ligações carbono-carbono, grupos aldeídos ou grupos hidroxila.

A Tabela 15 apresenta os resultados do tratamento convencional com pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio ácido como oxidante, para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 D.

Tabela 15: Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio ácido para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 D.

		Turbidez	Cor	$KMnO_4$	ŬV	2,4D
Condições de Análises	рН	(uT)	(uH)	$(mg.L^{-1})$	(254nm)	$(\mu g.L^{-1})$
Branco	7,2	5,6	30,5	ALD	0,060	ALD
Controle	7,1	5,6	30,5	ALD	0,060	101,9
Etapa 1a	3,4	4,9	6,3	0,19	$0,\!025$	100,8
Etapa 2a	5,5	3,4	$2,\!90$	$0,\!15$	$0,\!019$	100,3
Etapa 3a	5,5	1,1	1,00	0,10	0,018	101,0
Etapa 4a	5,5	1,0	$0,\!30$	ALD	0,018	100,8
Branco	7,2	5,6	30,5	ALD	0,060	ALD
Controle	7,2	5,6	30,5	ALD	0,060	975,4
Etapa 1b	3,0	5,0	6,9	$0,\!17$	$0,\!028$	964,5
Etapa 2b	5,6	3,6	$3,\!00$	0,09	$0,\!022$	962,8
Etapa 3b	5,7	1,0	1,20	ALD	$0,\!018$	971,5
Etapa 4a	5,7	1,0	$0,\!60$	ALD	$0,\!015$	970,5

A oxidação da matéria orgânica com permanganato de potássio em meio ácido se mostrou mais eficiente que a oxidação com este mesmo composto e o cloro ativo em meio neutro. A acidificação do meio não influenciou na reação com o herbicida, os resultados encontrados foram equivalentes às condições anteriores.

A Tabela 16 apresenta os resultados do tratamento convencional com pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio básico como oxidante, para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 D.

Tabela 16: Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio básico para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 D.

	тт	Turbidez	Cor	$KMnO_4$	UV	2,4D
Condições de Análises	рН	(uT)	(uH)	$(mg.L^{-1})$	(254nm)	$(\mu g.L^{-1})$
Branco	7,2	5,6	30,5	ALD	0,058	ALD
Controle	7,2	5,6	30,5	ALD	0,058	101,5
Etapa 1a	9,4	3,7	17,3	$0,\!41$	$0,\!035$	101,8
Etapa 2a	9,0	2,5	8,10	$0,\!33$	0,027	100,3
Etapa 3a	8,9	2,3	$3,\!00$	$0,\!05$	$0,\!025$	101,8
Etapa 4a	8,9	1,2	1,90	ALD	$0,\!022$	100,5
Branco	7,4	5,6	30,5	ALD	0,058	ALD
Controle	7,4	5,6	30,5	ALD	$0,\!058$	$1001,\!5$
Etapa 1b	9,4	3,5	17,3	0,40	$0,\!065$	1010,8
Etapa 2b	9,0	1,9	7,50	$0,\!34$	$0,\!044$	1008,3
Etapa 3b	8,9	1,5	2,30	0,07	0,030	1002,8
Etapa 4b	8,9	1,1	1,20	ALD	0,022	1000,8

Os resultados apresentados acima demonstram que uma elevação no pH do meio pode melhorar a remoção de cor no tratamento da água, porém, a dificuldade de controlar o pH na etapa de coagulação faz com os resultados nãos sejam tão bons quanto os encontrados para os ensaios realizados em meio neutro. Neste caso pode-se observar que o valor da turbidez ficou acima do recomendado pela portaria 518/2004, que é o valor máximo de 1,0 uT. A mudança no pH não revelou interferência na reação do oxidante com o herbicida 2,4 D.

As Figuras 17 e 18 apresentam uma comparação realizada entre os oxidantes, as diferentes condições de análise e concentração do herbicida.

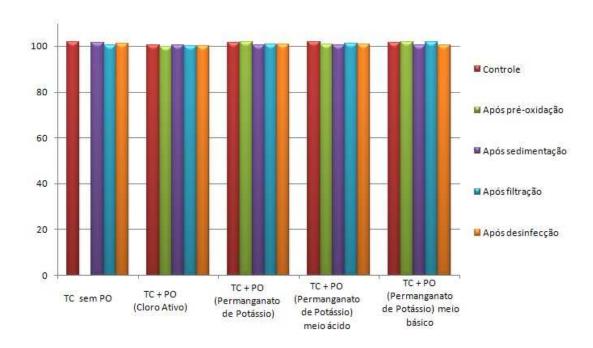


Figura 17: Comparação entre as diferentes condições de análise de oxidação do herbicida 2,4 D na concentração de 100 ppb

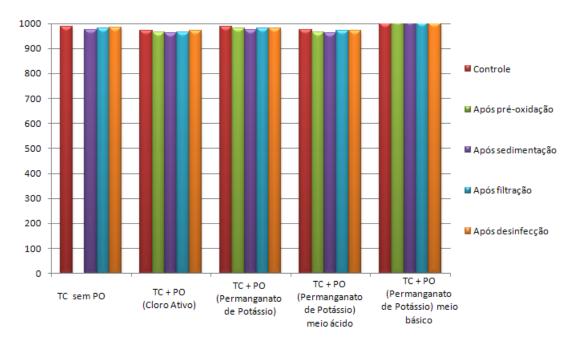


Figura 18: Comparação entre as diferentes condições de análise de oxidação do herbicida 2,4 D na concentração de 1000 ppb

As Figuras acima apresentam uma comparação entre os processos estudados para avaliar a remoção do herbicida 2,4 D. Através deste resultado observa-se que não há diferença significativa entre o tratamento convencional precedido e não precedido da etapa de préoxidação. É possível observar separadamente a influência de cada etapa do tratamento, e que nenhuma destas etapas apresentaram resultados positivos na remoção do herbicida. E ainda pode-se perceber que a concentração do herbicida não interferiu no processo de remoção, para as concentrações de 100 e 1000 ppb estudadas, observa-se que os resultados foram equivalentes.

Os ensaios para o metabólito 2,4DCP foram realizados nas mesmas condições apresentadas para o herbicida 2,4 D.

A Tabela 17 apresenta os resultados do tratamento convencional com pré-oxidação utilizando cloro ativo como oxidante, para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 DCP.

Tabela 17: Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando hipoclorito de cálcio em meio neutro para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 DCP.

Condições de Análises	рН	Turbidez	Cor	$Ca(ClO)_2$	UV	2,4D
		(uT)	(uH)	$(mg.L^{-1})$	(254nm)	$(\mu g.L^{-1})$
Branco	7,2	5,6	30,5	ALD	0,058	ALD
Controle	7,2	5,6	30,5	ALD	$0,\!058$	92,1
Etapa 1a	7,1	3,7	17,3	$0,\!33$	0,041	AlD
Etapa 2a	7,0	1,5	7,90	0,23	0,030	AlD
Etapa 3a	6,9	0,8	2,00	0,05	0,022	AlD
Etapa 4a	6,9	0,8	0,60	ALD	$0,\!018$	AlD
Branco	7,2	5,6	30,5	ALD	0,058	ALD
Controle	7,1	5,6	30,5	ALD	$0,\!058$	$901,\!5$
Etapa 1b	7,1	3,5	18,3	0,29	$0,\!040$	AlD
Etapa 2b	7,1	1,6	7,50	0,19	$0,\!031$	AlD
Etapa 3b	6,9	0,9	2,30	0,07	$0,\!026$	AlD
Etapa 4b	6,9	0,8	0,80	ALD	$0,\!017$	AlD

ALD = Abaixo limite de detecção.

Os resultados apresentados acima demonstram que o cloro ativo é bastante reativo com o metabólito 2,4 DCP, o que já havia sido observado na etapa de desinfecção nos ensaios de tratamento completo sem a etapa de pré-oxidação. Na etapa de pré-oxidação, após os 10 primeiros minutos em contato com o oxidante, o metabólito não foi detectado.

Segundo Almeida et al, 1998, a reatividade dos fenóis é muito diferente da dos demais compostos aromáticos porque eles podem ionizar a elevados valores de pH. Lee, Soper e Smith estudaram a velocidade da reação destes compostos com o cloro aquoso e verificaram que o mecanismo de reação envolve a cloração do íon fenóxido pelo HOCl. No caso da

cloração do 2,4 diclorofenol não é possível afirmar qual o tipo de interação está ocorrendo.

Para melhores esclarecimentos em relação às reações envolvidas seria interessante uma análise por espectrometria de massas para avaliar os produtos formados, e assim propor mecanismos para as reações e também identificar se os produtos formados são menos tóxicos que o produto inicial.

A tabela 18 apresenta os resultados do tratamento convencional com pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio neutro como oxidante, para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 DCP.

Tabela 18: Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio neutro para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 DCP.

I .	T.		3		1.0	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
Condições de Análises	рН	Turbidez	Cor	$KMnO_4$	UV	2,4D
		(uT)	(uH)	$(mg.L^{-1})$	(254nm)	$(\mu g.L^{-1})$
Branco	7,2	5,6	30,5	ALD	0,058	ALD
Controle	7,2	5,6	30,5	ALD	0,058	89,5
Etapa 1a	9,4	3,7	21,3	0,29	$0,\!045$	65,8
Etapa 2a	9,0	1,5	7,90	$0,\!17$	$0,\!034$	39,3
Etapa 3a	8,9	0,9	2,00	$0,\!05$	$0,\!022$	27,8
Etapa 4a	8,9	0,9	1,60	ALD	$0,\!020$	ALD
Branco	7,4	5,6	30,5	ALD	0,058	ALD
Controle	7,4	5,6	30,5	ALD	$0,\!059$	960,3
Etapa 1b	9,4	3,5	19,0	0,28	$0,\!044$	710,8
Etapa 2b	9,0	1,6	7,20	$0,\!17$	$0,\!032$	$400,\!3$
Etapa 3b	8,9	0,9	2,20	ALD	$0,\!021$	190,8
Etapa 4b	8,9	0,8	0,80	ALD	0,018	ALD

ALD = Abaixo limite de detecção.

Os resultados obtidos para etapa de pré-oxidação utilizando o permanganato de potássio em meio neutro foram equivalentes aos ensaios de pré-oxidação em água destilada, comprovando que a matéria orgânica não interfere neste processo. Nos primeiros 10 minutos em contato com o oxidante, observou-se uma redução de aproximadamente 25%, após a etapa de sedimentação este valor foi de aproximadamente 60% e após a filtração 80%. Após a etapa de desinfecção o herbicida não foi detectado.

Da mesma forma, aqui não são conhecidos os produtos de reação, o metabólito 2,4 DCP não está presente, porém não se pode afirmar seguramente que a água está isenta de compostos nocivos à saúde. Análises complementares são necessárias para elucidação destes questionamentos.

A Tabela 19 apresenta os resultados do tratamento convencional com pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio ácido como oxidante, para as concentrações

de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 DCP.

Tabela 19: Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio ácido para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 DCP.

Condições de Análises	рН	Turbidez	Cor	$KMnO_4$	ÜV	2,4D
		(uT)	(uH)	$(mg.L^{-1})$	(254nm)	$(\mu g.L^{-1})$
Branco	7,2	5,5	30,5	ALD	0,058	ALD
Controle	7,2	5,5	30,5	ALD	$0,\!058$	96,5
Etapa 1a	3,4	3,7	10,9	$0,\!30$	$0,\!026$	ALD
Etapa 2a	5,7	1,5	$3,\!20$	0,21	$0,\!022$	ALD
Etapa 3a	5,7	0,8	1,00	0,05	$0,\!019$	ALD
Etapa 4a	5,6	0,8	$0,\!60$	ALD	$0,\!017$	ALD
Branco	7,1	5,6	30,5	ALD	0,058	ALD
Controle	7,1	5,6	30,5	ALD	$0,\!058$	945,5
Etapa 1b	3,0	3,5	11,3	0,29	$0,\!030$	320,8
Etapa 2b	5,4	1,6	7,90	$0,\!12$	$0,\!024$	ALD
Etapa 3b	5,5	0,9	2,30	ALD	$0,\!021$	ALD
Etapa 4b	5,5	0,8	0,8	ALD	0,020	ALD

ALD = Abaixo limite de detecção.

A oxidação com permanganato de potássio em meio ácido apresentou uma aceleração no desaparecimento do metabólito 2,4 DCP. Após 10 minutos em contato com o oxidante a detecção do herbicida foi reduzida em aproximadamente 70%, e após a etapa de sedimentação o herbicida não foi detectado. É importante ressaltar que a mudança de pH no meio traz grandes dificuldades no controle do processo de coagulação, é bastante laborioso conseguir retornar ao pH inicial, além de se aumentar o custo do processo.

A Tabela 20 apresenta os resultados do tratamento convencional com pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio básico como oxidante, para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 DCP.

Tabela 20: Tratamento convencional associado a pré-oxidação utilizando permanganato de potássio em meio básico para as concentrações de 100 e 1000 $\mu g.L^{-1}$ de 2,4 DCP..

Condições de Análises	рН	Turbidez	Cor	$KMnO_4$	UV	2,4D
		(uT)	(uH)	$(mg.L^{-1})$	(254nm)	$(\mu g.L^{-1})$
Branco	7,2	5,6	30,5	ALD	0,058	ALD
$\operatorname{Controle}$	7,2	5,6	30,5	ALD	$0,\!058$	91,5
Etapa 1a	9,4	3,7	16,3	0,28	$0,\!039$	61,8
Etapa 2a	9,0	1,5	7,9	0,20	$0,\!030$	18,3
Etapa 3a	8,9	0,8	2,0	$0,\!02$	$0,\!022$	17,1
Etapa 4a	8,9	0,8	0,6	ALD	0,018	AlD
Branco	7,1	5,6	30,5	ALD	0,058	ALD
Controle	7,1	5,6	30,5	ALD	$0,\!058$	911,5
Etapa 1b	9,4	3,5	17,3	$0,\!30$	$0,\!035$	$650,\!8$
Etapa 2b	9,0	1,6	7,50	$0,\!17$	$0,\!028$	226,3
Etapa 3b	8,9	0,9	$2,\!30$	ALD	$0,\!023$	180,8
Etapa 4b	8,9	0,8	0,80	ALD	$0,\!020$	ALD

ALD = Abaixo limite de detecção.

Os resultados obtidos para a oxidação com permanganato de potássio em meio alcalino foram bastante parecidos com os resultados obtidos em meio neutro, não havendo grandes variações. Após a etapa de pré-oxidação foram encontrados valores de redução de aproximadamente 33%.

A Figura 19 apresenta a comparação entre os diferentes tratamentos e condições de análise, realizados para a avaliação da remoção do herbicida 2,4DCP.

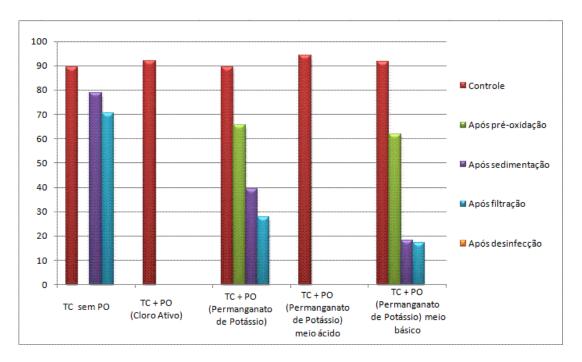


Figura 19: Comparação entre as diferentes condições de análise de oxidação do herbicida 2,4 DCP

Os resultados mostram que há uma diferença considerável entre o tratamento convencional sem a etapa de pré-oxidação e o tratamento precedido da pré-oxidação. no tratamento convencional, após a etapa da filtração houve uma redução de aproximadamente 20% do 2,4 DCP e após a desinfecção utilizando o cloro o herbicida não foi detectado.

O tratamento utilizando o hipoclorito de sódio como oxidante foi o mais eficiente, após os primeiros 10 minutos, o 2,4DCP não foi detectado.

Entre os tratamentos utilizando o permanganato de potássio como o oxidante, o tratamento em meio ácido se mostrou mais eficiente se comparando ao tratamento com o hipoclorito.

O tratamento com o permanganato de potássio em meio neutro e básico não foram tão eficientes quanto às condições anteriores, mas apresentaram um remoção de aproximadamente 70 e 80% sucessivamente, após a etapa de filtração.

Tanto para o tratamento com cloro, quanto para os tratamentos com permanganato de potássio seria importante realizar uma análise mais específica para se conhecer o produtos gerados nestes processos.

6 Conclusões e Recomendações

6.1 Conclusões

A metodologia utilizada para determinação e quantificação dos herbicidas 2,4 D e 2,4 DCP apresentou boa sensibilidade para a análise destes compostos na matriz estudada, que foi água natural.

O uso de um detector por arranjo de diodos permitiu obter os espectros de absorção no UV dos herbicidas durante as análises, o que auxiliou na identificação do composto estudado, dando maior confiabilidade aos resultados gerados.

O parâmetros da validação que foram avaliados mostraram bons resultados de linearidade, com o coeficiente de correlação (>0,99) e de precisão (<20%)e valores para o limite de detecção e quantificação, que estão dentro das referências da literatura. revisada

Durante toda a pesquisa foi utilizada a mesma coluna analítica, comprovando que se forem observados os devidos cuidados, mesmo utilizando uma fase móvel acidificada ou até mesmo tamponada, a vida útil da coluna pode ser prolongada.

No tratamento convencional não obteve-se remoção do 2,4 D em nenhuma das etapas avaliadas, decantação, filtração e desinfecção. Para o metabólito 2,4 DCP não houve remoção significativa nas etapas de sedimentação e filtração, porém após a etapa de desinfecção, o metabólito não foi detectado.

Na etapa de pré-oxidação utilizando o hipoclorito de cálcio e o permanganato de potássio em meio ácido, neutro e básico, não obteve-se resultados efetivos na remoção do herbicida 2,4 D para as condições avaliadas neste trabalho.

A etapa de pré-oxidação utilizando o hipoclorito de cálcio para o herbicida 2,4 DCP se mostrou bastante eficiente nas condições avaliadas, uma vez que após esta etapa não foi detectado a presença do 2,4 DCP, entretanto é necessário uma investigação a respeito dos novos compostos gerados, para saber se este processo é viável ou se produtos ainda

mais nocivos estão sendo gerados.

Na etapa de pré-oxidação utilizando o permanganato de potássio para o herbicida 2,4 DCP em meio neutro e básico os resultados foram bem parecidos, removendo aproximadamente 80% do herbicida após a etapa de filtração. A oxidação em meio ácido foi mais rápida, após a etapa de sedimentação o herbicida não foi detectado. A dosagem do oxidante se mostrou eficaz para diferentes concentrações do herbicida, e permitiu inferir que não é necessário aumentar o consumo destes produtos para se conseguir estes resultados. Uma dosagem próxima da requerida para oxidação da matéria orgânica da água estudada foi suficiente para remoção da cor e do metabólito 2,4 DCP.

No estudo de demanda do oxidante permanganato de potássio, este reagente foi eficiente no estudo da água do rio Santa Maria da Vitória, a cor real obtida foi igual a 4,3 uH em 10 minutos de reação com dosagem inicial igual a 0,5 $mg.L^{-1}$. Estes resultados encontram-se dentro do limite estabelecido pela Portaria 518/2004 que define o valor máximo igual a 15 mg $mg.L^{-1}$.

O hipoclorito de cálcio reduziu a cor real das amostras a um valor igual a 16,8 uH no tempo de contato igual a 10 min, no qual a dosagem inicial foi igual a 1,0 $mg.L^{-1}$.

O permanganato em meio ácido demostrou uma maior eficiência na remoção de cor, porém percebeu-se a dificuldade em controlar o pH durante o processo de tratamento, além de ser um procedimento de alto custo, devido a variedade de reagentes utilizada.

A avaliação da pré-oxidação em água destilada demostrou que a matéria orgânica presente na matriz estudada não influenciou no processo de oxidação dos herbicidas, que a concentração dos oxidantes foi suficiente para oxidar a matéria orgânica e o herbicida (no caso do 2,4 DCP), e o tempo de contato adotado de 10 minutos é satisfatório, visto que aumentando este tempo, o resultado não altera significativamente.

6.2 Recomendações para trabalhos futuros

Considerando os corpos dágua, é importante que seja feito um trabalho de conscientização com os usuários dos agrotóxicos, afim de otimizar seu uso, e desta forma minimizar o risco de contaminação, pois nas condições do tratamento convencional avaliadas o herbicida 2,4 D não e removido.

Adaptar a técnica de extração em fase sólida (EFS)ao método utilizado, para o monitoramento dos herbicidas em mananciais;

Monitorar o manancial, observando a sazonalidade para avaliar a presença dos herbicidas estudados e o potencial de risco de contaminação;

Fazer o mapeamento das possíveis áreas de aplicação e tipos de agrotóxicos;

Avaliar outros métodos de oxidação para a remoção do herbicida 2,4 D e seu metabólito 2,4 DCP;

Avaliar diferentes tipos de carvão ativado na remoção do 2,4 D e a viabilidade do seu uso em ETAs;

Avaliar a filtração lenta como um processo na remoção do herbicida, visto que este é degradado através de vias microbiológicas.

Utilizar a técnica de CLAE acoplada ao espectrômetro de massas para identificar os sub-produtos gerados a partir da oxidação do metabólito 2,4 DCP com os oxidantes permanganato de potássio e cloro ativo, e assim determinar se este processo é viável do ponto de vista toxicológico, se os produtos gerados são menos nocivos que os produtos iniciais.

- 1 KOMATSU, E.; VAZ, J. M. Otimização dos parâmetros de extração para determinação multirresíduo de pesticidas em amostras de água empregando microextração em fase sólida. *Química Nova na Escola*, n. 27, 2004.
- 2 RODRIGUES, C.; CASTRO, F. S. Receituário agronômico do estado do espírito santo. *SEAHORTES*, p. 79–83, 2003.
- 3 BRASIL. Leis decretos etc. In: *Portaria 518.* [S.l.]: Ministério da Saúde, 2004. Brasília, Brasil.
- 4 OMS, O. M. S. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid(2,4-d), environmental aspects. environmental health criteria 84. In: *International Programme on Chemical Safety*, *Geneva*. [S.l.: s.n.], 1989.
- 5 KUNDUA, S.; PALA, A.; DIKSHIT, A. K. Uv induced degradation of herbicide 2,4 d: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation. *Separation and Purification Technology*, n. 44, p. 121–129, 2005.
- 6 MORAES, D. S. L.; JORDãO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana", journal = "revista saúde pública. Rio de Janeiro, p. 370–374, 2002.
- 7 FREITAS, M. B.; FREITAS, C. M. A vigilância da qualidade da água para consumo humano. desafios e perspectivas para o sistema Único de saúde. Revista Ciência e saúde coletiva, p. 993–1004, 2005.
- 8 RISSATO, S. R. et al. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manacial, água potável e solo na região de bauru (sp). $Quim.\ Nova,\ n.\ 27,\ p.\ 739-743,\ 2004.$
- 9 LUDOVICE, M. T. F.; ROSTON, D. M.; FILHO, J. T. Efeito da faixa-filtro na retenção de atrazina em escoamento superficial. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, n. 7, p. 323–328, 2003.
- 10 SINDAG. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola. Informações do setor. 2005.
- 11 MENEZES, C. T.; HELLER, L. Proposta de metodologia para priorização de sistemas de abastecimento de água para a vigilância da presença de agrotóxico.
- 12 DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Occurence e determination of pesticides in natural and treatead waters. *Quim. Nova*, p. 27–36, 2001.

13 MANGAT, S. S.; ELEFSINIOTIS, P. Biodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-d) in sequencing batch reactors. *Water Research*, n. 33, p. 861–867, 1999.

- 14 FARIA, L. Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e validação de metodologia. Dissertação (Mestrado) Universidade de Campinas UNICAMP, 2004.
- 15 WALTERS, J. Environmental Fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. Sacramento, CA: [s.n.], 1998. Department of Pesticide Regulation.
- 16 BREMNER, D. H. et al. Mineralisation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by acoustic or hydrodynamic cavitation in conjunction with the advanced fenton process. *Ultrasson. Sonochem*, 2007.
- 17 USEPA, E. P. A. Stage 1 disinfectants and disinfection byproducts rule(stage 1 dbpr). Desalination 189-200, v. 63, n. 241, 1998.
- 18 CANADA, E. C. E. Canadian council of resource and environment ministers. In: Canadian water quality guidelines. Inland Waters Directorate. [S.l.: s.n.], 1987.
- 19 HIRADATE, S. et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by an andosol. J. Environ. Qual., p. 101–109, 2007.
- 20 AMARANTE, O. P. J. D.; SANTOS, T. C. R.; NUNES, G. S. Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4 diclorofenóxiacético(2,4-d). Revista Química Nova, n. 26, p. 223–229, 2003.
- 21 ANVISA, A. N. V. S. *Índice monográfico*. 2007. URL:http://www.opas.org.br.
- 22 COMMISSION, E. Review report for the active substance 2,4-d. In: . [S.l.]: European Comission. Health and Consumer Protection Directorate, General, 2001.
- 23 HEE, S. Q.; SUTHERLAND, R. The phenoxyalkanoic herbicides. *Chemistry analysis and environmental pollution*, n. 1, 1981.
- 24 AGENCY, C. E. P. Public health goal for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in drinking water. In: *Draft for public comment ad scientific review*. [S.l.]: Pesticide and Environmental Toxicology Branch and Office of Environmental Health Hazard Assessment and California Environmental Protection Agency, 2008.
- 25 LOOS, M. Phenoxyalkanoic acids. Herbicides chemistry, degradation, and mode of action., 1975.
- 26 THOMPSON, D. et al. Persistence of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid and 2-(2,4-dichlorophenoxy) propionic acid in agricultural and forest soils of northern and southern ontario. *J. Agric. Food Chem.*, n. 32, 1984.
- 27 CANADA, E. C. E. Pesticide registrant survey. In: Commercial Chemicals Branch, Environment Canada. [S.l.]: Environment Canada. Agriculture Canada, 1986.
- 28 ALY, O.; FAUST, S. Studies on the fate of 2,4-d and ester derivatives in natural surface waters. *J. of Agricultural and Food Chemistry*, n. 12, 1980.

29 JOHNSON, W.; LAVY, T.; GBUR, E. Persistence of triclopyr and 2,4-d in flooded and non-flooded soils. *Journal of Environmental Quality*, n. 24, p. 493–497, 1995.

- 30 WILSON, R.; GERONIMO, J.; ARMBRUSTER, J. 2,4-d dissipation in field soils after applications of 2,4-dimethylamine salt and 2,4d 2-ethylhexyl ester. *Environmental Toxicology and Chemistry*, n. 16, p. 1239–1246, 1997.
- 31 SMITH, A. E. Transformations in soil. [S.l.]: R. Groves ed., 1988.
- 32 S.WANG, Y. et al. Dissipation of 2,4-d, glyphosate, and paraquat in river water. Water Air Soil Pollut, n. 72, p. 1–7.
- 33 HALTER, M. 2,4-d in the aquatic environment. 1980.
- 34 EPA. Alternative disinfectants and oxidants potassium permanganate. In: *EPA Guidance Manual Chapter 5.* [S.l.: s.n.], 1999.
- 35 PINTO, G. Desenvolvimento de metodologia para determinação de multirresíduos de herbicidas e seus metabólitos em água e em solo por cromatografia líquida de alta eficiência. Tese (Doutorado) Universidade de Campinas UNICAMP, 2002.
- 36 AMARANTE, O. P. J. D. et al. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its major transformation product in soil samples by liquid chromatographic analysis. *Talanta*, n. 60, p. 115–121, 2003.
- 37 E.WALKER, A.; HOLMAN, R. E.; LEIDY, R. B. Elisa and gc/ms analysis of pesticide residues in north carolina. *American Water Resources Association*, n. 36, p. 67–74, 2000.
- 38 BRITO, N. M. et al. Avaliação da exatidão e da precisão de métodos de análise de resíduos de pesticidas mediante ensaios de recuperação. *Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente*, n. 12, p. 155–168, 2002.
- 39 SPADOTTO, C. A.; MATALLO, M. B.; GOMES, M. A. F. Sorção do herbicida 2,4-d em solos brasileiros. *Revista Excicotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, n. 27, p. 103–110, 2003.
- 40 BRONDI, S. H. G.; LANçAS, F. M. Development and validation of a multi-residue analytical methodology to determine the presence of selected pesticides in water through liquid chromatography. *Brasilian Chemistry Society*, n. 16, p. 650–653, 2005.
- 41 CERDEIRA, A. L. et al. Metodologia analítica de resíduo do herbicida 2,4-d(ácido 2,4-diclorofenoxiacético) em amostras de água em área de cultivo de cana-de-açúcar. Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, n. 12, p. 99–110, 2002.
- 42 HU, J.; AIZAWA, T.; MAGARA, Y. Analisys of pesticides in water with liquid chromatography /atmospheric pressure chemical ionization mass espectrometry. *Water Res.*, n. 33, p. 417–425, 1998.
- 43 RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quím. Nova*, n. 05, p. 771–780, 2004.
- 44 INMETRO. Orientações sobre validação de métodos de ensais químicos. 2003.

- 45 ANVISA, A. N. V. S. Resolução RE nº 899. 2003.
- 46 OMS, O. M. S. Expert committee on specifications for pharmaceutical preparations.
- In: WHO Technical Report Series, Geneva. [S.l.: s.n.], 1992.
- 47 CONVENTION, U. S. P. Validation of Compendial Methods. 1999.
- 48 OPAS/OMS. Network File System Overview. 2007. URL:http://www.opas.org.br.
- 49 VIANNA, M. R. *Hidráulica Aplicada às Estações de Tratamento de Água*. 4th. ed. [S.l.]: Imprimatur, Artes Ltda, 2002.
- 50 BERNARDO, L. D.; DANTAS, A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. [S.l.]: Rima, 2005.
- 51 ROSALEM, S. F. Estudo de Identificação e Quantificação de Trihalometanos em Água de Abastecimento. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Espírito Santo UFES, 2007.
- 52 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*, Rio de Janeiro, p. 99–110, 1994.
- 53 PASCHOALATO, C. Efeito da Pré-Oxidação, Coagulação, Filtração e Pós-Cloração na Formação de Subprodutos Orgânicos Halogenados em Águas Contendo Substâncias Húmicas. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo, 2005.
- 54 BRYANT, E. A.; FULTON, G. P.; BUDD, G. C. Disinfection Alternatives for Safe Drinking Water. [S.l.]: Van Nostrand Reinhold, 1992.
- 55 CRC. Handbook of Chemistry and Physics. 71th. ed. [S.l.]: D.L. Lide, 1990.
- 56 OMS, O. M. S. Guidelines for drinking-water quality. In: FIRST ADDENDUM TO THIRD EDITION. [S.l.: s.n.].
- 57 ENVIRONMENT, A.; COUNCIL, A. R. A Summary of Pesticide Residue Data from the Alberta Treated Water Survey, 1995-2003. 2004.
- 58 BERNARDO, L. D.; BERNARDO, A. D.; CENTURIONE, P. Ensaios de Tratabilidade de Água dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água. [S.l.]: RiMa, 2002.
- 59 APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater. 20th. ed. [S.l.]: New York: American Public Health Association, 2000.
- 60 VOGUEL, A. I. Análise Química Quantitativa. 5th. ed. [S.l.]: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1989.
- 61 CONVENTION, U. S. P. Validation of Compendial Methods. 1999.