

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

JACQUELINNE FANTIN GUERRA

**REMOÇÃO DO HERBICIDA 2,4 DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D)
NO TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA E ASSOCIADO À
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ (CAP) EM ESCALA
PILOTO**

Vitória, ES

2014

JACQUELINNE FANTIN GUERRA

**REMOÇÃO DO HERBICIDA 2,4 DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D)
NO TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA E ASSOCIADO À
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ (CAP) EM ESCALA
PILOTO**

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

Área de concentração:
SaneamentoAmbiental.

Orientadora: Prof^a Dr^a Edumar Ramos
Cabral Coelho

Vitória, ES

2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)

(Biblioteca Setorial Tecnológica,

Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Guerra, Jacqueline Fantin, 1987-

G934r Remoção do herbicida 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) no tratamento convencional de água e associado à adsorção em carvão ativado em pó (CAP) em escala piloto / Jacqueline Fantin Guerra. – 2014.

125 f.: il.

Orientador: Edumar Ramos Cabral Coelho.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) –
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Água – Estações de tratamento. 2. Produtos químicos agrícolas. 3. Ácido diclorofenoxiacético. 4. Carbono ativado. 5. Adsorção. I. Coelho, Edumar Ramos Cabral. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 628

“Não fui eu que ordenei a você? Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar.” (Josué 1:9)

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir mais esta conquista;

Aos meus Pais, pelo apoio e amor incondicional sempre;

Aos meus irmãos, por acreditarem e me apoiarem;

Ao Juan Daniel Rojas pelo companheirismo, incentivo, compreensão e amor;

À professora Dra. Edumar Ramos Cabral Coelho pela oportunidade e orientação;

À Renata Brega pela amizade, dedicação à pesquisa e perseverança durante todo mestrado;

Aos amigos do Labágua. Em especial, à Dariene Reis, Waldiléia Leal, Lorena Marsolla, Karoline Barros e Renata Brega pela ajuda, companhia e momentos únicos que vivemos ali;

Aos colegas do LABSAN pela ajuda durante a pesquisa;

Às minhas amigas do coração, que apoiaram e torceram por mim, em especial: Karolyne Fantin, Thiara Rojas, Raiane Fantin, Igraine Fantin, Tainah Fernandes, Marcela Piassi, Luna Bride e Karla Coelho;

À equipe do Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC), professor Dr. Jair Carlos Checon pela ajuda nas análises realizadas no LMC;

Ao professor Dr. Elói Alves da Silva Filho, do departamento de química da UFES, pela ajuda na realização das análises de Infra Vermelho;

À Prof.^a Dr.^a Cristina F. P. Rosa Paschoalato pelas análises de carbono orgânico total.

À CESAN pelo apoio institucional;

Aos técnicos e operadores da ETA Carapina, com quem dividimos horas de trabalho, por toda dedicação e ajuda durante a pesquisa, em especial, à Técnica Fátima e ao Engenheiro André, pelo acolhimento e toda contribuição;

Ao Sr. Aloísio Ceresino pela disponibilidade em ajudar durante toda etapa do projeto desenvolvida na ETA, pela amizade, dedicação e carinho com que nos tratou durante a pesquisa;

Ao Sr. Ubirajara, da empresa Bahiacarbon Agro Industrial Ltda. pela doação das amostras de carvão ativado em pó;

À CAPES pela bolsa de mestrado;

À FINEP pelo financiamento da pesquisa;

À UFES pelo apoio institucional;

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

RESUMO

GUERRA, J. F. **Remoção do herbicida 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-d) no tratamento convencional de água e associado à adsorção em carvão ativado em pó (CAP) em escala piloto.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

O aumento do uso de agrotóxicos no Brasil tem causado muitas preocupações, tanto em relação à questão ambiental quanto a saúde pública. Muitos desses compostos não são eficientemente removidos das águas por tratamento convencional, sendo necessárias alternativas que os removam das águas de abastecimento. Dentre as tecnologias existentes, a adsorção em CAP é considerada uma das mais efetivas e confiáveis, cujas vantagens incluem alta eficiência de remoção e facilidade de operação. O objetivo desta pesquisa é avaliar a remoção, em escala piloto, do agrotóxico 2,4-D e o seu principal metabólito 2,4-DCP em amostras de águas tratadas por adsorção em CAP associado ao tratamento convencional. Os testes foram realizados em instalação piloto na área da ETA Carapina/CESAN. A água bruta foi a proveniente do rio Santa Maria da Vitória contaminada através da adição de agrotóxico em sua fórmula comercial. Foram realizados quatro ensaios, dois sem adição de CAP e dois com adição de CAP junto à unidade de mistura rápida. Os agrotóxicos foram detectados e quantificados através da cromatografia líquida de alta eficiência, em metodologia validada. As amostras coletadas foram caracterizadas de acordo com os parâmetros: temperatura, turbidez, condutividade elétrica, absorvância em 254 nm, cor real, cor aparente, alcalinidade, carbono orgânico total, além e concentração dos agrotóxicos 2,4-D e ácido 2,4,5-T e do metabólito 2,4-DCP. Os diferentes ensaios foram avaliados em termos da taxa de remoção destes parâmetros. Como resultado no TCV com adição de CAP o composto de interesse foi removido abaixo de $30 \mu\text{g. L}^{-1}$, Valor Máximo Permitido, estabelecido pela Portaria do MS nº 2.914/2011 para dosagem de $100 \mu\text{g. L}^{-1}$ e mostrou-se eficiente, também, na remoção de matéria orgânica. Em nenhum dos testes foi detectado o composto 2,4-DCP e 2,4,5-T.

Palavras-chave: Instalação Piloto; 2,4-Diclorofenoxiacético; Carvão Ativado em Pó; Tratamento Convencional.

ABSTRACT

GUERRA, J.F. **Removal of the herbicide 2,4 dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in conventional water treatment and associated with adsorption on powdered activated carbon (PAC) on a pilot scale.** Dissertation (Masters in Environmental Engineering) - Technological Center, Federal University of Espírito Santo, 2014.

The increased use of pesticides in Brazil has caused many concerns, both in relation to environmental issues as public health. Many of these compounds are not efficiently removed by conventional water treatment, alternatives necessary to remove the water supply being. Among the existing technologies adsorption in PAC is considered one of the most effective and reliable, whose advantages include high removal efficiency and ease of operation. The objective of this research is to evaluate the removal in pilot scale, the pesticide 2,4-D and its major metabolite 2,4-DCP in water samples treated by adsorption on PAC associated with TCV. The tests were conducted in a pilot plant in the area of Carapina ETA / CESAN. The raw water from the river was the Santa Maria da Vitoria purposely contaminated by the addition of pesticides in its commercial formula. Four trials, two without addition of PAC and two addition with the cap unit rapid mixing were performed. The pesticides were detected and quantified by high performance liquid chromatography-effectiveness, validated methodology. The samples were characterized according to the parameters: temperature, turbidity, conductivity, absorbance at 254 nm, actual color, apparent color, alkalinity, total organic carbon, addition and concentration of the pesticide 2,4-D and 2,4,5-T and 2,4-DCP metabolite. The different assays were assessed in terms of the rate of removal of these parameters. As a result the addition of PAC with treatment conventional the compound of interest was removed below 30 μL^{-1} Maximum Value Allowed, established by Ordinance of the Ministry of Health n ° 2.914/2011 for dosage of 100 μL^{-1} and showed It is also effective in removing organic material. In none of the tests the compound 2,4-DCP and 2,4,5-T was detected.

Keywords: Pilot Installation; 2,4-dichlorophenoxyacetic acid; Activated Carbon Powder; Conventional Treatment.

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

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

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

2,4-DCP – 2,4-diclorofenol

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACN – Acetonitrila

Å –Ångström

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

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

Al_2O_3 – Óxido de Alumínio

ALD – Abaixo do limite de detecção

ALQ – Abaixo do limite de quantificação

ANDEF - Associação Nacional de Defesa Vegetal

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

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

ASTM – American Society for Testing and Materials

BET – Brunauer, Emmett e Teller

C18 – Octadecilsilica

CA – Carvão Ativado

CAG – Carvão Ativado Granular

CAP – Carvão Ativado em Pó

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

CCE – Comissão das Comunidades Europeias

CESAN – Companhia Espírito-Santense de Saneamento

CG – Cromatografia Gasosa

Cl₂ – cloro

COD – Carbono orgânico dissolvido

Conama – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono orgânico total

CRL – Cloro Residual Livre

CV – Coeficiente de variação

DAD – Detector por arranjo de diodos

DCE – Detector de Captura de Elétrons

DPD – N,N Dietil p-phenilenodiamin

DPR – Desvio padrão relativo

ES – Espírito Santo

EM – Espectrometria de Massa

ETA – Estação de Tratamento de Água

FM – Fase móvel

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Fe₂O₃ – Óxido Férnico

G – Gradiente de Velocidade

Gf – Gradiente de velocidade na floculação

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

H₃PO₄ – Ácido fosfórico

HPLC – High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de alta eficiência)

HPSEC – High Performance Size Exclusion Chromatography (Cromatografia de exclusão molecular de alta precisão)

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

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IP - Instalação Piloto

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

KBr – Brometo de potássio

LABCROM – Laboratório de Cromatografia

LABSAN – Laboratório de Saneamento Ambiental

LD – Limite de Detecção

LMC – Laboratório de Materiais Carbonosos

LQ – Limite de Quantificação

MON – Matéria Orgânica Natural

MS – Ministério da Saúde

$\text{NaCl}_2(\text{NCO})$ – Dicloroisocianurato de Sódio

OMS – Organização Mundial da Saúde

pH – Potencial hidrogeniônico

PVC – Policloreto de Vinila

R – Coeficiente de correlação

R^2 – Coeficiente de determinação

rpm – Rotação por minuto

SH – Substâncias Húmicas

SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola

t – Tempo

TCV – Tratamento convencional

Tf – Tempo de floculação

TR – Tempo de retenção

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

uH – Unidade Hazen

USEPA – United States Environmental Protection

uT – Unidade de turbidez

UV – Ultravioleta

UV 254 – Absorvância na Região do Ultravioleta em 254 nm

VMP – Valor Máximo Permitido

Vs – Velocidade de sedimentação

WHO – World Health Organization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formula estrutural plana do 2,4-D.....	27
Figura 2 - Fórmula estrutural plana do 2,4-D e seu principal produto de degradação, 2,4-diclorofenol.....	29
Figura 3 - Formula estrutural plana do 2,4,5-T.....	30
Figura 4 - Esquema de possíveis pontos de aplicação do CAP em ETAs convencionais.....	39
Figura 5 - Representação esquemática do bloqueio dos poros do carvão ativado causada pelas moléculas da matéria orgânica natural prejudicando a adsorção do pesticida.....	47
Figura 6 - Representação esquemática das unidades da IP.....	55
Figura 7 - Instalação Piloto. 1:Floculador Mecanizado; 2:Decantador; 3: Filtros Rápidos; 4: Tanque de Contato.....	55
Figura 8 – Etapas dos ensaios na IP, pontos de coleta e aplicação do CAP.....	65
Figura 9 - Esquema dos testes 1 e 2 realizados na IP.....	65
Figura 10 - Homogeneização da solução de CAP.....	68
Figura 11 - Curva de isoterma da amostra de CAP obtida a partir do metodo BET N ₂ a 77 K.....	71
Figura 12- Distribuição de porosidade no CAP.....	73
Figura 13 - Espectro de infravermelho para amostra de CAP.....	76
Figura 14 - Resultados do teste de demanda do cloro.....	78
Figura 15 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4-D (eixo y) com as suas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação (R) = 0,998.....	80
Figura 16 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4-DCP (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação (R) = 0,997.....	81

Figura 17 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4,5-T (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação (R) = 0,999.....	81
Figura 18 - Remoção do 2,4-D na carreira de 10 horas (Teste 1A). As extremidades de cada <i>box-plot</i> representam o primeiro e terceiro quartis, a linha dentro do <i>box</i> representa a mediana, e as extremidades da linha o valores de máximo e mínimo (n=4).....	88
Figura 19 - Remoção do 2,4-D na carreira de 30 horas (Teste 1B). As extremidades de cada <i>box-plot</i> representam o primeiro e terceiro quartis, a linha dentro do <i>box</i> representa a mediana, e as extremidades da linha o valores de máximo e mínimo (n=4).....	88
Figura 20 - Remoção do 2,4-D com CAP =42 mg.L ⁻¹ (Teste 2A). As extremidades de cada <i>box-plot</i> representam o primeiro e terceiro quartis, a linha dentro do <i>box</i> representa a mediana, e as extremidades da linha o valores de máximo e mínimo (n=4).....	93
Figura 21 - Remoção do 2,4-D com CAP = 100 mg.L ⁻¹ (Teste 2B). As extremidades de cada <i>box-plot</i> representam o primeiro e terceiro quartis, a linha dentro do <i>box</i> representa a mediana, e as extremidades da linha o valores de máximo e mínimo (n=4).....	94
Figura 22 - Percentual de remoção da cor real e absorbância UV254 no teste 1A (sem CAP com carreira de 10 horas); e no teste 2A e 2B (com CAP =42mg.L ⁻¹ e com CAP =100mg.L ⁻¹) em função das etapas do tratamento convencional.....	100
Figura 23 - Remoção de COT no teste: 1A, 2A e 2B.	101
Figura 24 - Remoção da Abs UV-254 e COT nos testes 1A, 2A e 2B.....	103
Figura 25 - Curva de calibração externa da cor	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades dos herbicidas 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T.	30
Tabela 2 - Comparação entre os VMP dos agrotóxicos, 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T, em diferentes normatizações, em $\mu\text{g.L}^{-1}$	32
Tabela 3 - Principais usos, vantagens e desvantagens de CAG e CAP.	37
Tabela 4 - Concentração do 2,4-D após filtração considerando diferentes pontos de aplicação de CAP em ensaios de Jarrest.	40
Tabela 5 - Parâmetros e metodologias utilizadas na caracterização do CAP.	53
Tabela 6 – Parâmetros hidráulicos do floculador.	57
Tabela 7 – Configuração da unidade de decantação.	57
Tabela 8 - Parâmetro de funcionamento do filtro rápido.	58
Tabela 9 - Características do filtro rápido da IP.	58
Tabela 10 - Descrição dos produtos químicos utilizados nos ensaios de tratabilidade da água.	59
Tabela 11 - Variação na concentração de cloro no teste de demanda de cloro.	60
Tabela 12 - Parâmetros e condições da metodologia em CLAE de Leal (2013) e Barros (2013).	61
Tabela 13 - Tempos de coleta.	66
Tabela 14 - Descrição das soluções utilizadas nos ensaios da IP.	67
Tabela 15 - Parâmetros físico-químicos e métodos empregados na caracterização da água bruta e tratada.	70
Tabela 16 - Área superficial específica e distribuição de volume de poros.	72
Tabela 17 - Resultados obtidos das análises de densidade aparente do CAP.	73
Tabela 18 - Resultados das análises de teor de umidade do CAP.	74
Tabela 19 - Resultado obtido para o teor de cinzas do carvão ativado.	74

Tabela 20 - Resultados obtidos do número de iodo do CAP.....	75
Tabela 21 - Resultados obtidos das análises de pH do CAP.....	75
Tabela 22 - Resultados dos parâmetros de caracterização da água filtrada e pós desinfecção utilizada nos ensaios de cloro.	78
Tabela 23 – Tempo de retenção dos compostos e dados da linearidade	80
Tabela 24 - Valores médios das áreas e o coeficiente de variação das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4-D da curva de linearidade.....	82
Tabela 25 - Valores médios das áreas e o coeficiente de variação das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4-DCP da curva de linearidade.....	82
Tabela 26 - Valores médios das áreas e o coeficiente de variação das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4,5-T da curva de linearidade.	83
Tabela 27 - Resultado da avaliação da precisão do método cromatográfico	84
Tabela 28 – LD e LQ obtidos para os compostos (2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T)	85
Tabela 29 - Condições de ensaio do Teste 1.....	85
Tabela 30 - Resultados dos parâmetros de controle do Teste 1A.....	86
Tabela 31 - Resultados dos parâmetros de controle do Teste 1B.....	86
Tabela 32 - Condições de ensaio do Teste 2.....	90
Tabela 33 - Resultados dos parâmetros de controle do Teste 2A.....	91
Tabela 34 - Resultados dos parâmetros de controle do Teste 2B,.....	92
Tabela 35 – Comparação dos resultados obtidos no teste 1A, 2A e 2B, com os de Leal (2013).	95
Tabela 36 – Resultados da capacidade de adsorção dos testes 2A, 2B e de Leal (2013).	96
Tabela 37 - Resultados dos parâmetros indiretos de medida de matéria orgânica nos ensaios 2A, 2B e de Leal (2013) no tratamento convencional associado ao CAP....	98

Tabela 38 – Valores das áreas e desvio padrão relativo (DPR) das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4-D da curva de analítica.	120
Tabela 39 - Valores das áreas e desvio padrão relativo (DPR) das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4-D da curva de analítica.	120
Tabela 40 - Valores das áreas e desvio padrão relativo (DPR) das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4,5-T da curva de analítica.....	121
Tabela 41 – Resultado das análises dos parâmetros do teste 1A com carreira de 10 horas.	122
Tabela 42 - Resultado das análises dos parâmetros do teste 1B com carreira de 30 horas.	123
Tabela 43 - Resultado das análises dos parâmetros do teste 2A com CAP = 42 mg.L-1.....	124
Tabela 44 - Resultado das análises dos parâmetros do teste 2B com CAP = 100 mg.L ⁻¹	125
Tabela 45 – Resultados das amostras de carbono orgânico total do teste 10 horas.	127
Tabela 46 - Resultados das amostras de carbono orgânico total do teste 30 horas.	127
Tabela 47 - Resultados das amostras de carbono orgânico total do teste CAP = 42 mg.L-1.	128
Tabela 48- Resultados das amostras de carbono orgânico total do teste CAP = 100 mg.L-1.....	128

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO GERAL	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 AGROTÓXICOS	25
3.1.1 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D).....	27
3.1.2 2,4-diclorofenol (2,4-DCP)	28
3.1.3 Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T)	29
3.1.4 Padrões de potabilidade de água para o consumo humano	31
3.1.5 Contaminação de mananciais por agrotóxicos	32
3.2 REMOÇÃO DE 2,4-D EM TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA	34
3.2.1 Em Estações de Tratamento de Água (ETAs) convencionais	34
3.2.2 Em outros sistemas	35
3.2.3 Carvão Ativado em pó na Estação de Tratamento de Água (ETA).....	36
3.3 CARVÃO ATIVADO.....	40
3.3.1 Adsorção em carvão ativado	43
3.3.2 Fatores que afetam o equilíbrio de adsorção.....	46
3.4 INTERFERÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL NA ADSORÇÃO	47
3.5 DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE AGROTÓXICO EM ÁGUA	49
3.5.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	50

3.5.2 Validação do método cromatográfico.....	50
4 MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 ETAPAS DA PESQUISA	51
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CAP	52
4.3 INSTALAÇÃO PILOTO (IP)	54
4.3.1 Descrição das unidades da IP	56
4.4 DEFINIÇÃO DAS DOSAGENS DE REAGENTES	59
4.5 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	61
4.5.1 Confirmação do grau de confiabilidade do método cromatográfico	62
4.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL NA IP	64
4.6.1 Limpeza da IP	69
4.7 COLETA, ARMAZENAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA E TRATADA	69
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO EM PÓ	71
5.1.1 Área superficial específica e distribuição de volume de poros	71
5.1.2 Massa específica aparente	73
5.1.3 Teor de umidade	74
5.1.4 Teor de cinzas	74
5.1.5 Número de iodo	75
5.1.6 Potencial hidrogênionico (pH)	75
5.1.7 Espectroscopia no infravermelho	76
5.2 DEFINIÇÃO DAS DOSAGENS DE REAGENTES	77
5.2.1 Demanda de coagulante	77

5.2.2 Demanda de cloro.....	78
5.3 CONFIRMAÇÃO DO GRAU DE CONFIABILIDADE DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO.....	79
5.3.1 Linearidade	80
5.3.2 Sensibilidade.....	83
5.3.3 Precisão.....	83
5.3.4 Limite de detecção e quantificação.....	84
5.4 ENSAIOS NA INSTALAÇÃO PILOTO	85
5.4.1 Teste 1: Remoção do 2,4-D no tratamento convencional	85
5.4.2 Teste 2: Remoção do 2,4-D no tratamento convencional associado ao CAP...	90
5.4.2.1 Capacidade de adsorção do CAP	96
5.4.3 Remoção da matéria orgânica natural (MON)	99
6 CONCLUSÕES.....	104
7 RECOMENDAÇÕES	105
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
APÊNDICES	119
ANEXOS	126

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os agrotóxicos vêm desempenhando um papel fundamental no aumento da produção e na qualidade dos alimentos, suprimindo assim, a demanda crescente da população mundial. Como consequência, o uso desses produtos na agricultura tem aumentado consideravelmente (MIHOME *et al.*, 2009). Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, o Brasil se destaca no cenário mundial como o maior consumidor de agrotóxicos, respondendo, na América Latina, por 86% de consumo desses produtos (IBGE, 2010).

O aumento do uso destes produtos tem causado muitas preocupações, tanto em relação à questão ambiental quanto a saúde pública, pois contribuem de maneira significativa para a contaminação do ambiente, terrestre e aquático, visto que seus resíduos são persistentes (FARIA, 2004).

Considerando o aumento do consumo desses produtos e que alguns deles não são removidos das águas eficientemente por tratamento através de ciclo completo (PROSAB, 2009), diante da fixação de padrões de potabilidade cada vez mais restritivos e da queda da qualidade das águas dos mananciais, torna-se necessário o uso de tratamentos que removam esses microcontaminantes das águas de abastecimento.

Dentre os vários tipos de tratamentos existentes, tais como a filtração lenta, processos de separação por membranas, oxidação com ozônio e processos oxidativos avançados, destaca-se a adsorção em carvão ativado. Esta tecnologia é considerada uma das mais efetivas e confiáveis para o tratamento de água, cujas vantagens incluem alta eficiência para remoção de microcontaminantes e facilidade de operação (REN, ZHANG e ZHANG, 2011).

Neste contexto, insere-se a proposta de avaliar a remoção, em escala piloto, do agrotóxico 2,4-D e o seu principal metabólito 2,4-DCP em amostras de águas tratadas por adsorção em CAP associado ao tratamento convencional (TCV), tendo como referência os resultados de estudos realizados em laboratório.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a remoção do herbicida 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4-D) em sistema piloto de tratamento de água para consumo humano do tipo convencional associado à adsorção em carvão ativado em pó (CAP).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o CAP quanto a área superficial específica, distribuição e volume de poros, massa específica aparente, pH, número de iodo, teor de umidade, teor de cinzas e espectroscopia no infravermelho.
- Confirmar o grau de confiabilidade da metodologia de detecção e quantificação dos herbicidas 2,4-D e 2,4,5-T e do metabólito 2,4-DCP por cromatografia líquida de alta eficiência, segundo os critérios: linearidade, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação e precisão;
- Avaliar a remoção dos herbicidas 2,4-D; 2,4,5-T e do metabólito 2,4-DCP no tratamento convencional e associado à adsorção em CAP considerando os limites preconizados pela Portaria MS nº 2914/11;
- Avaliar a influência da remoção da matéria orgânica natural (MON) na remoção do 2,4-D em sistema piloto de tratamento de água para consumo humano do tipo convencional associado à adsorção em CAP.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AGROTÓXICOS

A agricultura moderna tem gerado impactos ambientais que comprometem a sustentabilidade dos ecossistemas agrícolas a médio e longo prazo, embora a ela venha elevando a produtividade e atingindo níveis de produção que atendem às demandas do mercado (IBGE, 2010). No caso do uso intensivo e indiscriminado de agrotóxicos, esta atividade é um problema crescente que contribui à poluição ambiental, a contaminação de mananciais superficiais e subterrâneos e, principalmente, a sua ocorrência em água para consumo humano tem sido alvo de constante preocupação (MENEZES, 2006).

Agrotóxicos em geral são produtos químicos tóxicos que ao contrário de outros produtos químicos tóxicos, eles são projetados para matar, repelir, ou prejudicar os organismos vivos (USEPA, 2011a), sendo uma das poucas substâncias tóxicas que são intencionalmente aplicadas no ambiente. Eles estão incluídos no grupo dos chamados “micropoluentes orgânicos,” compostos que estão presentes no meio ambiente em baixas concentrações (na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1}). Compõe este grupo os produtos farmacêuticos, de higiene pessoal, industriais e compostos naturais, tais como hormônios (SCHWARZENBACH et al., 2006).

Segundo a Lei n.º. 7082, de 11 de julho 1989, em seu artigo 2.º, inciso I, os agrotóxicos são definidos como:

“Os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos.” (BRASIL, 1989).

De acordo com os tipos de organismos-alvo envolvidos no uso desses pesticidas, pode-se agrupá-los em várias classes, sendo que as principais são: herbicidas

(plantas), inseticidas (insetos), acaricidas (ácaros), fungicidas (fungos), raticidas (ratos), microorganismos de solo (nematicidas), bactericidas (bactérias), cupinidas (cupins), formicidas (formigas) e moluscocidas (moluscos) (FOO e HAMEED, 2010; IBAMA, 2010). Embora, a função dos agrotóxicos seja direcionada, eles também podem causar danos fora do seu alvo, contaminando o solo e mananciais, culminando em degradação ambiental com prejuízos a saúde e alterações significativas nos ecossistemas (VEIGA, SILVA e FARIA, 2006).

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

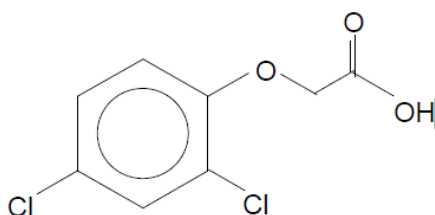
Neste sentido, a determinação das concentrações de agrotóxicos presentes nos mananciais utilizados nos sistemas de abastecimento público e nas etapas dos processos de tratamento é de fundamental importância para controle operacional, avaliação de risco e proposição de práticas de controle e de monitoramento para assegurar a saúde dos consumidores. Os agrotóxicos se enquadram no grupo das substâncias químicas orgânicas e, quando presentes na água de consumo humano devem obedecer a Portaria MS nº 2914/2011 (BRASIL, 2011), que estabelece o padrão de potabilidade.

Em 2008, o Brasil assumiu o posto de maior mercado consumidor de agrotóxicos do mundo. Segundo levantamento feito pelo Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), as vendas de agrotóxicos somaram US\$ 7,125 bilhões diante de US\$ 6,6 bilhões do segundo colocado, os Estados Unidos. Quanto às classes de defensivos agrícolas, os herbicidas representam o maior uso, respondendo por 3,200 milhões de toneladas (ANDEF, 2009).

3.1.1 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D)

Pertencente ao grupo dos ácidos fenoxiacéticos, o 2,4-D é um herbicida utilizado, normalmente, no controle de diversos tipos de ervas daninha de folhas largas (BALESTEROS, 2009). É um herbicida de caráter polar e ácido, sendo quantificado e identificado por técnica analítica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ou por cromatografia gasosa (CG) após derivatização (AMARANTE Jr. et al., 2003). Ele está entre os herbicidas mais utilizados no Brasil e encontra-se na classe 1 de toxicidade, ou seja, extremamente tóxico. Sua fórmula estrutural plana está representada na Figura 1.

Figura 1 - Fórmula estrutural plana do 2,4-D.



Fonte: Vieira *et al.* (1998)

É solúvel em água e devido ao seu baixo valor de pKa (2,73) existe predominantemente na forma aniônica, que pode afetar a vida aquática nos corpos d'água e dificultar o ecossistema. Sua característica pouco biodegradável o torna estável no ambiente, além de ser extremamente tóxico e potencialmente carcinogênico (XI, MALLAVARAPU, e NAIDU, 2010). Esses herbicidas aniônicos são preocupações particulares, porque eles são fracamente retidos pela maioria dos solos e, portanto, pode mover-se rapidamente em solução, levando à contaminação das águas superficiais e subterrâneas (BAKHITIARY, SHIRVANI e SHARIATMADARI, 2013).

O tempo de meia-vida deste herbicida varia de alguns dias a diversos meses dependendo de fatores como a concentração de oxigênio no meio, acidez do solo, intensidade da luz solar e temperatura da água (TRILLAS *et al.*, 1995). Ainda que apresente uma meia-vida relativamente curta em água, o 2,4-D tem sido detectado em baixas concentrações em águas superficiais, em níveis iguais ou maiores que $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (CERDEIRA *et al.*, 2002), sendo que concentrações mais elevadas como $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ já foram registradas (WHO, 2011) e de $74,5 \text{ mg L}^{-1}$ por Pinheiro *et al.* (2010).

Segundo a Portaria nº. 2914/2011 do Ministério da Saúde estabelece o valor máximo permitido (VMP) de 2,4 D + 2,4,5 T sendo $30 \mu\text{g L}^{-1}$ para água destinada ao consumo humano (BRASIL, 2011). E a Resolução CONAMA 357/2005 estabelece em $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a concentração máxima admissível de ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D), em corpos d'água doce enquadrados nas classes 1 e 2, a qual compreende águas destinadas ao consumo humano, após tratamento; à proteção de comunidades aquáticas; e à recreação de contato primário (BRASIL, 2005).

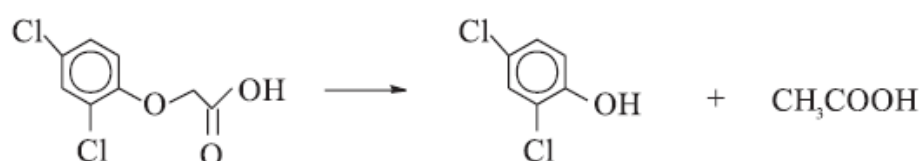
3.1.2 2,4-diclorofenol (2,4-DCP)

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 microbológica, é pouco solúvel em água em pH neutro e dissolve facilmente em etanol e benzeno, se comporta como um ácido fraco e é altamente solúvel em soluções alcalinas (EPA, 1999).

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).

O 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), em especial, é utilizado na produção do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) e em razão da maior labilidade da ligação entre o carbono aromático e o oxigênio, o 2,4-DCP costuma ser relatado como o primeiro intermediário da degradação do 2,4-D (Figura 2) por processos de oxidação com formação de radicais hidroxila (TAUCHERT, 2006; JÚNIOR et al., 2003).

Figura 2 - Fórmula estrutural plana do 2,4-D e seu principal produto de degradação, 2,4-diclorofenol.



Fonte: Júnior et al. (2003).

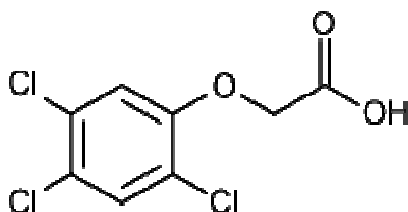
A legislação através da Resolução CONAMA 357/2005 estabelece em $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ a concentração máxima admissível de 2,4 diclorofenol (2,4-DCP), em corpos d'água doce enquadrados nas classes 1 e 2, a qual compreende águas destinadas ao consumo humano, após tratamento; à proteção de comunidades aquáticas; e à recreação de contato primário. No entanto, a Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde não estabelece o valor máximo permitido para o 2,4-diclorofenol (2,4-DCP).

3.1.3 Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T)

O 2,4,5-T pertence ao grupo dos ácidos fenoxiacéticos (Figura 3), e tem sido utilizado mundialmente em grande escala na agricultura para controlar o crescimento de ervas daninhas de folhas largas nas culturas de cereais, pastagens, gramados e em aplicações pós-emergência (WANG e CHU, 2011). Durante a guerra do Vietnã formou, juntamente com o 2,4-D e o pentaclorofenol, o famoso "agente laranja", que

foi utilizado pela força aérea americana como agente desfolhante (PINTO, 2002; AMARANTE Jr. et al., 2003).

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



Fonte: Rozário (2012).

Ao ser comparado com o 2,4-D, possui menor biodegradabilidade e maior resistência ao metabolismo microbiano. Assim, pode ser detectado tanto em águas superficiais quanto em subterrâneas não apenas durante a sua aplicação, mas também após um longo período de uso. Porém, as concentrações não são superiores a $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (WHO, 2011). Usualmente, sua persistência é de cinco meses, tornando-o mais resistente a biodegradação do que o 2,4-D, cuja persistência é de um mês (PINTO, 2002; WANG e CHU, 2011). Por causa da sua alta persistência, este agrotóxico foi incluído na Portaria MS nº 2.914/2011 que define os padrões de portabilidade da água. Esta portaria estabelece que a soma das concentrações de 2,4-D e 2,4,5-T em água potável deve ser no máximo $30 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Na Tabela 1 estão descritas algumas propriedades dos três compostos citados acima.

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

Propriedade	2,4-D	2,4-DCP	2,4,5-T
Nomeclatura	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	2,4-diclorofenol	Ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético
CAS	94-75-7	120-83-2	93-76-5
Fórmula molecular	$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_3$

Propriedade	(Conclusão)		
	2,4-D	2,4-DCP	2,4,5-T
Massa molar (g.mol ⁻¹)	221,04	163	255,48
Densidade (g.mL ⁻¹)	1,42	1,38	1,8
Solubilidade em água (g.L ⁻¹) - 25°C	0,62	4,5	0,278
Ponto de fusão (°C)	139 – 140,5	42 - 43	154 – 158
Classe toxicológica	I	-	-
Dissociação ácida (pKa) - 25°C	2,73	7,81	2,88
Ponto de ebulição (°C)	345,6	209 - 210	376,3
Pressão de vapor (mPa) - 25 °C	0,0187	16000	-
Largura molecular (Å)	2,074	-	-
Polaridade	Polar	Polar	Fracamente Polar

Fonte: adaptado de IGLESIAS (2002), Rozário (2012), D27-2,4-D (ANVISA).

3.1.4 Padrões de potabilidade de água para o consumo humano

A Organização Mundial de Saúde (OMS) através da publicação *Guidelines for Drinking-Water Quality* disponibiliza orientações para que haja o acesso a uma água segura e sem riscos à saúde humana, incluindo valores guias específicos para certas substâncias (incluindo os agrotóxicos) e microorganismos. Os órgãos responsáveis pelas normatizações de controle de qualidade da água para consumo humano dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection – USEPA*), da Austrália (*Australian Water Association - AWA*) e do Canadá (*Health Canada - HC*), assim como a OMS, estabelecem níveis máximos individualizados por agrotóxicos, baseados em estudos toxicológicos e epidemiológicos.

Na Europa, os países da Comunidade Européia (*European Commission – EC*) consideram que a concentração máxima admissível de um pesticida individual na água para consumo humano é de 0,1 µg.L⁻¹, exceto para as substâncias aldrin, dieldrin, heptacloro e heptacloro hepóxido, para as quais a concentração máxima permitida é de 0,030 µg.L⁻¹. Quando se considera a soma de todos os pesticidas presentes na água para consumo humano, este valor não deve ser superior a 0,5 µg.L⁻¹ (EC, 1998).

No Brasil, em dezembro de 2011, foi publicada a Portaria N° 2914 do Ministério da Saúde em substituição a de N° 518/2004, relacionada aos padrões de potabilidade da água para consumo humano e estipula os Valores Máximos Permitidos (VMP) para os agrotóxicos em estudo. Apesar da Portaria N° 2914/2011 não incluir o 2,4-DCP, este metabolito aparece nas normatizações da Austrália (AWA, 2011) e do Canadá (HC, 2010), com os VMP's de 200 e 900 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

A Tabela 2 faz uma comparação entre os valores máximos permitidos dos agrotóxicos, 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T, regulamentado pela Portaria MS n°. 2914/2011 do Ministério da Saúde com os das diferentes normatizações internacionais.

Tabela 2 - Comparação entre os VMP dos agrotóxicos, 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T, em diferentes normatizações, em $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Parâmetro	Portaria MS* n° 2914/2011	WHO*	USEPA*	HC*	AWA*
2,4-D	30 ⁽¹⁾	30	70	100	30
2,4,5-T	30 ⁽¹⁾	9	-	-	-
2,4-DCP	-	-	-	900	200

⁽¹⁾ Somatória das concentrações de 2,4-D e 2,4,5-T

*Fonte: Brasil (2011); WHO (2011); USEPA (2009); HC (2010); AWA (2011).

3.1.5 Contaminação de mananciais por agrotóxicos

Depois de serem aplicados sobre o solo e/ou plantas, os agrotóxicos são submetidos a uma série de complexos processos biológicos e não biológicos que podem implicar na degradação ou transporte através da atmosfera, dos solos, dos organismos e particularmente da água. O caminho e a extensão deste transporte são diferentes em função do composto (GICQUEL, 1998). As áreas agrícolas são fontes potenciais de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por fontes difusas, decorrente do uso de grande quantidade de fertilizantes e agrotóxicos, que por serem facilmente lixiviadas no solo, oferecem riscos de contaminação das águas (JACOMINI, 2006; SILVA, 2004).

O transporte de agrotóxicos no ambiente, segundo Silva (2004), ocorre pela volatilização da molécula, pelo escoamento superficial (*runoff*) ou pela movimentação vertical do agrotóxico no solo (lixiviação).

O escoamento superficial, ou *runoff*, descreve a movimentação do agrotóxico ao longo da superfície do solo, devido às chuvas intensas ou irrigações excessivas, até a superfície da água dos rios, lagos e solos de terrenos de menor declividade (SILVA, 2004). Fatores climáticos como a duração e intensidade das chuvas, a declividade da área, a permeabilidade do solo e a cobertura vegetal, influenciam o grau com que os agrotóxicos se movimentam pela superfície do solo (BLESSING, 2001). O escoamento pode transportar o agrotóxico dissolvido na água ou adsorvido às partículas do solo, e após aplicação destes produtos, dependendo da intensidade das chuvas e da irrigação, as moléculas de agrotóxicos podem vir a se deslocar para áreas distantes (KERLE; JENKINS; VOGUE, 1996).

A lixiviação é a principal forma de transporte no solo de moléculas não voláteis e solúveis em água. Tais moléculas caminham no perfil do solo, acompanhando o fluxo d'água, o qual é governado pela diferença de potencial da água entre dois pontos. Desta forma, quando uma molécula orgânica é lixiviada, esta pode vir a atingir zonas superficiais do perfil e, em alguns casos, pode até mesmo alcançar o lençol freático (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

Países desenvolvidos possuem, em geral, programas de monitoramento dos corpos de águas superficiais e subterrâneos, no qual se observa que são detectados a presença destes compostos. A França, por exemplo, realiza monitoramento em 2.032 pontos de amostragem sendo que em 2005 foram quantificados 233 agrotóxicos em águas superficiais e 149 em águas subterrâneas (IFEN, 2005). Tais compostos foram detectados pelo menos uma vez em 91% dos pontos em águas superficiais e em 55% dos pontos em águas subterrâneas indicando uma dispersão importante e uma presença generalizada nos meios aquáticos. Os Estados Unidos possuem rede de monitoramento de águas superficiais e subterrâneas sendo que no período de 1992 a 2001, um ou mais dos ingredientes ativos ou seus metabolitos

foram encontrados em todos os pontos de amostragem, estando presente em mais de 90% do tempo (GILLIOM, 2007).

No Brasil, o monitoramento de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas ainda não é prática corrente devido a ausência de infraestrutura laboratorial necessária e aos custos elevados envolvido na realização das análises. Estudos pontuais vêm apresentando resultados da presença de moléculas em águas superficiais (ARMAS et al., 2007, GRÜTZMACHER et al., 2008, PRIMEL et al., 2005) e em águas subterrâneas (ARRAES et al., 2008).

Cerdeira et al. (2002) avaliou a presença do 2,4 D em água e o potencial de contaminação do aquífero Guarani, sendo utilizadas técnicas cromatográficas de análise de resíduos e modelo matemático para prever o comportamento do herbicida durante vários anos. O método analítico utilizado permitiu inferir a não ocorrência de resíduo de 2,4-D em água em concentrações iguais ou maiores que 0,1 µg/L, nos anos de 1996 a 1999.

3.2 REMOÇÃO DE 2,4-D EM TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA

3.2.1 Em Estações de Tratamento de Água (ETAs) convencionais

Tratamento de água consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, microrganismos e outras substâncias possivelmente prejudiciais à saúde humana que podem estar presentes nas águas naturais, aos menores custos de implantação, operação e manutenção, gerando o menor impacto ambiental às áreas circunvizinhas (LIBÂNIO, 2005).

Do ponto de vista tecnológico, água de qualquer qualidade pode ser, em princípio, transformada em água potável, porém, os custos envolvidos e a confiabilidade na operação e manutenção podem inviabilizar o uso de um determinado corpo d'água como fonte de abastecimento. Existe uma relação intrínseca entre o meio ambiente e as tecnologias de tratamento, isto é, em função da qualidade da água de um

determinado manancial e suas relações com o meio ambiente, há tecnologias específicas para que o tratamento seja eficientemente realizado (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

A maioria das ETAs brasileiras tratam a água através do processo convencional de tratamento. Estes processos compreendem as etapas de coagulação, floculação, decantação ou flotação, filtração e desinfecção. No entanto, trabalhos com os processos convencionais para tratamento de água demonstram que alguns agrotóxicos não são removidos (DI BERNARDO, 2005).

Segundo um estudo realizado em estações de escala plena 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 (ENVIRONMENT, 2004).

Os resultados de Gorza (2012) em instalação piloto, também indicaram a ineficiência do tratamento convencional associado à pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro na remoção do 2,4-D. Cardoso (2009) e Leal (2013) avaliaram a remoção de 2,4-D, em laboratório, nas etapas de tratamento convencional de água, e também verificaram que não houve remoção do composto.

3.2.2 Em outros sistemas

A seleção de uma tecnologia de tratamento adequada para remoção destes contaminantes vai depender de fatores como a natureza dos poluentes, sua concentração, volume a tratar e toxicidade. Existem diferentes métodos físicos, químicos e biológicos que são usados para a remoção de agrotóxicos, sejam independentes ou associados, tais como: oxidação química, fotodegradação, combinação de ozônio com radiação UV, degradação pelo reagente de Fenton, degradação biológica, coagulação e adsorção em carvão ativado (PROSAB, 2009).

Dentre os vários tipos de tecnologias citados, destaca-se a remoção de microcontaminantes por adsorção em carvão ativado (DANTAS, et al., 2009; PASCHOALATO et al, 2009; MÜLLER et al., 2009; HO et al., 2011; COELHO, VAZZOLER e LEAL, 2012).

O carvão ativado pode ser empregado em pó (CAP) ou granular (CAG), na literatura existe referência a estes dois tipos de aplicação, sendo recomendados pela OMS como tecnologia para remoção da maioria dos compostos orgânicos, entre eles os agrotóxicos. O uso de carvão ativado em pó em estações de tratamento de água é comum em situações de acidente ou quando um contaminante é detectado na água bruta e possui características de sazonalidade, a exemplo da ETA do Alto da Boa Vista, operada pela SABESP. A adsorção em CAP é, ainda, o método mais comum, pois seu uso pode ser adaptado às instalações já existentes, sem investimentos adicionais significativos (USEPA, 2001).

3.2.3 Carvão Ativado em pó na Estação de Tratamento de Água (ETA)

Segundo Foo e Hameed (2010) previsões para os próximos 20 anos indicam uma tendência ascendente no uso de pesticidas e posteriormente, na geração de seus resíduos. O crescimento da utilização de carvão ativado (ou suas tecnologias integradas) como uma medida para o controle da poluição no meio ambiente passou de uma interessante abordagem alternativa para uma técnica padrão poderosa, oferecendo vantagens na qual é esperado um grande progresso desta técnica no futuro. A tecnologia de adsorção em carvão ativado é considerada uma técnica eficaz e estabelecida para a remoção de herbicidas em água (CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006).

A adsorção em carvão ativado tem sido usada como uma etapa complementar ao tratamento de água convencional, para remoção de substâncias causadoras de cor, odor e sabor, como metil-isoborneol (MIB), geosmina, agrotóxicos e cianotoxinas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Nas Estações de Tratamento de Água (ETA's), o CAP é aplicado em forma de suspensão nas unidades que antecedem a unidade de filtração, enquanto que o CAG é utilizado em leitos fixos, após a filtração. O uso de leitos fixos permite aumentar a capacidade de adsorção e tornam o controle do processo mais fácil do que com o carvão ativado pulverizado (SNOEYINK e SUMMERS, 1999).

Na Tabela 3, encontram-se seus principais usos, vantagens e desvantagem a respeito do CAG e CAP no tratamento de água.

Tabela 3 - Principais usos, vantagens e desvantagens de CAG e CAP.

	CAG	CAP
Principais usos	<p>Controle dos compostos orgânicos tóxicos presentes nas águas subterrâneas.</p> <p>Barreira contra picos ocasionais de produtos orgânicos tóxicos em águas superficiais e controle de compostos causadores de gosto e odor.</p> <p>Controle de precursores e subprodutos da desinfecção ou de carbono orgânico dissolvido (COD).</p>	<p>Controle sazonal de compostos causadores de gosto e odor e herbicidas e pesticidas adsorvido fortemente em baixas concentrações (< 10 µg.L-1).</p>
Vantagens	<p>Facilmente regenerado.</p> <p>Menor taxa de uso de carvão por volume de água tratada quando comparado ao CAP.</p>	<p>Facilmente adicionado em instalações de coagulação existente para controle sazonal de compostos orgânicos.</p>
Desvantagens	<p>Necessidade de tubulação para distribuir o fluxo e substituir carvão saturado.</p> <p>Compostos anteriormente adsorvidos podem desorver e em alguns casos aparecer no efluente em concentrações maiores às presentes no afluente.</p>	<p>Difícil de regenerar e impraticável a recuperação de lodos provenientes da etapa de coagulação.</p> <p>Taxa de utilização muito maior de carvão por volume de água tratada em relação à CAG.</p>

Fonte: MWH, 2005.

Tsutiya e Hirata (2001) citam que dentre as várias soluções de disposição final, para o lodo de ETA destacam-se: o aterro, a fabricação de tijolos e a descarga em redes coletoras de esgotos; e esses podem ainda, ser aproveitados para fabricação de cimento, cultivo de grama comercial, compostagem, solo comercial e plantações de cítricos. No entanto, para utilização do lodo com CAP e presença de resíduos de agrotóxicos a destinação correta é a desidratação e aterro, que deve ser realizada considerando as exigências regulamentares vigentes para disposição de resíduos sólidos, Lei 9.264/2009 que institui a Política Estadual de Resíduos Sólidos.

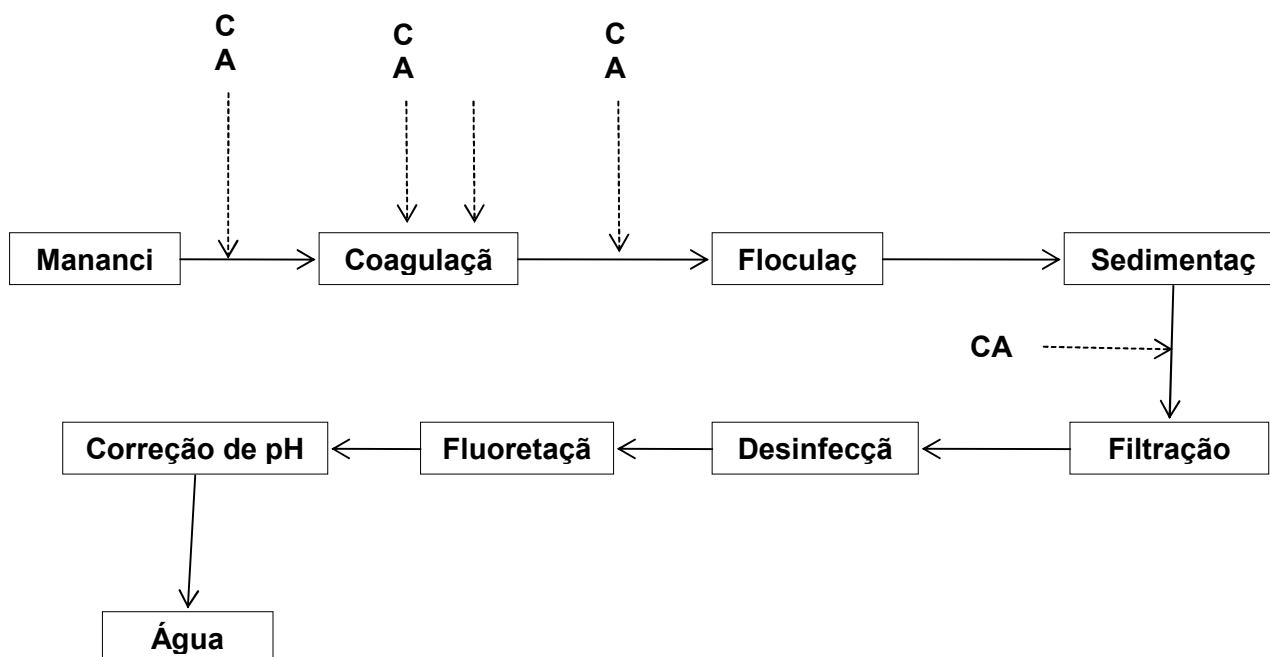
O CAP pode ser aplicado na captação de água bruta, juntamente com o coagulante na unidade de mistura rápida e na entrada dos filtros. A aplicação do CAP na entrada da ETA pode favorecer o processo de adsorção, devido ao maior tempo de contato entre o CAP e a água, mas para que isso aconteça deve existir uma distância considerável entre a captação e a ETA. É importante salientar que a aplicação neste ponto requer uma dosagem maior de CAP, pois as substâncias que poderiam ser removidas nas etapas subseqüentes poderão ser adsorvidas pelo carvão. A coagulação é ponto de aplicação mais comum na ETA convencional, tendo como único inconveniente a ocorrência de interferência do coagulante no processo de adsorção. Na entrada dos filtros as interferências no processo de adsorção seriam minimizadas, mas pode ocorrer a passagem de CAP pelos filtros, prejudicando a qualidade da água filtrada (MÜLLER, 2003).

É importante destacar que o local de aplicação da suspensão de CAP deve ser escolhido considerando os seguintes itens (DI BERNARDO, 2005):

- Mistura eficiente da suspensão com água para garantir a adsorção dos contaminantes;
- Interferência mínima com os demais produtos químicos usados na ETA;
- Local que possibilite o tempo de contato necessário (30 min) antes da coagulação.

Na Figura 4 encontram-se os possíveis pontos de aplicação do CAP na Estação de Tratamento de Água.

Figura 4 - Esquema de possíveis pontos de aplicação do CAP em ETAs convencionais.



Fonte: MARCHETTO & FERREIRA FILHO (2005)

Leal (2013) testou em ensaios de Jarrest a adsorção do 2,4-D em CAP associado ao tratamento convencional em três pontos de aplicação: 15 minutos antes da coagulação, 1 minuto antes e 1 minuto após a adição do coagulante. A autora concluiu que a aplicação do coagulante, sulfato de alumínio, não influenciou na capacidade de adsorção do CAP, assim como nos estudos de Marchetto e Filho (2005) e Paschoalato e outros (2009). A aplicação próxima à coagulação teve como objetivo verificar a eficiência de adsorção do 2,4-D em CAP nesta etapa, pois a maioria das ETA's existentes no Brasil não têm condições estruturais de adicioná-lo 15 minutos antes da coagulação.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados da concentração remanescente do 2,4-D encontrados por Leal (2013) considerando os diferentes pontos de aplicação.

Tabela 4 - Concentração do 2,4-D após filtração considerando diferentes pontos de aplicação de CAP em ensaios de Jarrest.

Local de adição do CAP	Valores médios de 2,4-D ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
15 minutos antes do coagulante	16,19
1 minuto antes do coagulante	17,19
1 minuto após o coagulante	21,32

Fonte: LEAL (2013)

3.3 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado (CA) é uma substância carbonácea amorfa, obtido geralmente de substâncias com alto teor de carbono, como osso, casca de coco, sementes e casca de frutas, madeira, carvão mineral e polímeros sintéticos de alta porosidade e com área superficial interna. Estas características lhe oferecem a propriedade de alta adsorção podendo adsorver moléculas tanto na fase líquida como na fase gasosa (COUTINHO et al; 2000).

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), as principais características do carvão ativado dependem da origem da matéria-prima (vegetal, animal ou mineral) e do tipo de ativação escolhida (física, química ou plasma) durante a sua produção. Em relação a sua capacidade de adsorção, Bansal e Goyal (2005) relatam que esta é determinada pela sua estrutura física altamente porosa, sendo, porém, fortemente influenciadas pela estrutura química superficial. Além disso, as características do adsorvato e da água a ser tratada influenciam na capacidade de adsorção do carvão (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). As principais características são descritas a seguir.

- Área superficial específica e distribuição de volume de poros

A área superficial específica é definida como a área total porosa do carvão ativado por unidade de massa do adsorvente, normalmente expressa em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. A área superficial e a distribuição do volume dos poros do carvão são fatores que afetam o

processo de adsorção, pois de acordo com as dimensões do adsorvato, um maior volume de microporos corresponde, geralmente, a uma maior área superficial e uma maior capacidade adsortiva para pequenas moléculas. Enquanto que, um volume maior de mesoporos é diretamente correlacionado com a capacidade de adsorver moléculas maiores (SNOEYINK e SUMMERS, 1999; CHINGOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006).

A distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativados é de fundamental importância na avaliação do desempenho de um processo adsortivo (EBIE et al., 2001). A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica em, macroporos (maior que 50nm ou 500Å), mesoporos (entre 2 e 50nm ou 20 e 500Å), microporos secundários (entre 0,8 e 2nm ou 8 e 20Å) e microporos primários (menor que 0,8nm ou 8Å). O tamanho molecular e o tamanho da partícula adsorvente são importantes na taxa de adsorção, pois o tamanho do adsorvente é que determina o tempo requerido para o transporte dentro dos poros, ou seja, os locais em que ocorre adsorção (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; SNOEYINK e SUMMER, 1999).

- Número de Iodo

É um parâmetro utilizado para determinar a capacidade de adsorção de carvões ativados, sendo definido como a quantidade de moléculas de iodo que é adsorvida pelo carvão, em miligramas de iodo por grama de adsorvente (SAKA et al., 2012).

Está diretamente relacionado com a distribuição dos poros do carvão, mais especificamente com os microporos, visto que a molécula de iodo, com seu tamanho molecular próximo de 10 Å, consegue ser adsorvida pelos microporos do carvão (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011). Consequentemente, o número de iodo é um parâmetro que pode ser considerado na adsorção de moléculas de dimensões inferiores ou próximas à da molécula de iodo, tais como 2,4-D e outros agrotóxicos ou compostos orgânicos.

A AWWA (2005) recomenda que o valor do número de iodo não pode ser inferior a 500 mg.g⁻¹ e segundo Saka et al (2012), o número de iodo de carvões ativados varia

de 500 a 1200 mg.g⁻¹. Pela norma EB-2133 da ABNT (1991), o limite mínimo recomendado para carvões a serem utilizados em ETA's é de 600mg.g⁻¹.

- Massa específica aparente

A massa específica aparente segundo a NBR MB 3410 (ABNT, 1991), representa a massa de carvão ativado por unidade de volume ocupado da partícula. É um fator relevante com respeito à dispersão e homogeneização do carvão na amostra. A massa específica aparente depende do processo de manufatura executado com os materiais de origem do carvão. A AWWA (2005) recomenda que a massa específica aparente não seja inferior a 0,25 g.cm⁻³.

- Teor de Umidade

O teor de umidade do carvão ativado é frequentemente requerido para definir e expressar suas propriedades com relação ao peso líquido do carbono, conforme ASTM D 2867 (ASTM, 2004). O total de água presente em amostras de carvão ativado é resultante da combinação entre umidade superficial e a inerente ao produto. O teor de umidade é um indicativo da hidrofilia do carvão ativado, com possibilidade de existência de grupos químicos oxidados na superfície do adsorvente. A AWWA (2005) recomenda que a umidade do carvão ativado não seja superior a 8%.

- Teor de Cinzas

Segundo a AWWA (2005), as cinzas estão relacionadas com a pureza do carvão e podem conter cálcio, magnésio, ferro e sílica. O tipo de matéria-prima do carvão e o seu processo de fabricação influenciam consideravelmente neste parâmetro. O teor de cinzas é indicativo da qualidade do carvão e para carvões ativados comerciais deve ser de até 15% (JAGUARIBE et al., 2005).

A análise desse parâmetro é muito importante, principalmente na adsorção de soluções, pois dependendo do solvente usado, parte das cinzas podem ser extraídas e mudar o pH da solução (SMISEK, 1967).

- Potencial hidrogeniônico (pH)

A natureza ácida ou básica do carvão ativado depende de sua preparação e de grupos químicos ligados na sua superfície, bem como o tipo do tratamento que foi submetido (JAGUARIBE et al., 2005). A análise do pH é importante, pois é um parâmetro que pode alterar o processo de adsorção, uma vez que determina as interações eletrostáticas. Dessa forma, o pH da solução determina a carga superficial do carvão ativado e a dissociação do eletrólito (PIZA, 2008). Este parâmetro em conjunto com os espectros de infravermelho, pode fornecer informações a respeito da natureza (ácida, básica ou neutra) dos grupamentos químicos ligados à superfície do carvão.

- Espectroscopia no infravermelho

Através da espectroscopia no infravermelho torna-se possível verificar a existência de grupos funcionais no carvão ativado, o que lhes confere um caráter anfótero para a sua superfície, possibilitando a adsorção das mais variadas moléculas orgânicas (CHINBOMBE, SAHA e WAKEMAN, 2006). Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do infravermelho. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma, permite caracterizar os grupos funcionais (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

3.3.1 Adsorção em carvão ativado

Segundo Snoeyink e Summers (1999), a adsorção é um processo de transferência de massa envolvendo o acúmulo de uma substância entre duas fases. Nesse

processo, a molécula que acumula sobre a interface é chamada de adsorvato e o sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente.

De acordo com a AWWA (1999), os adsorvatos são mantidos na superfície dos adsorventes por vários tipos de forças químicas, tais como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals. Se a reação for reversível, como é para muitos compostos adsorvidos em carvão ativado, as moléculas continuam a se acumular na superfície até que a taxa da reação direta (adsorção) seja igual à taxa da reação inversa (dessorção). Quando existe essa condição, o equilíbrio foi atingido e não ocorre mais acumulação adicional.

Dependendo da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981). Na adsorção química, o adsorvato reage com a superfície do adsorvente. A atração que surge entre eles quando se aproximam, possibilita a formação de uma ligação covalente ou eletrostática entre os átomos, de curto comprimento, mas altamente energética. As ligações do adsorvato com a superfície do adsorvente, por adsorção química, geralmente não podem acumular mais do que uma molécula por camada, por causa da especificidade da ligação. A ligação também pode ser específica para determinados sítios ativos ou grupos funcionais da superfície do adsorvente (MWH, 2005).

A adsorção física ocorre somente se as forças de atração adsorvato-adsorvente não são do tipo covalentes ou eletrostáticas. Os adsorvatos são mantidos na superfície do adsorvente através de ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e as forças de Van der Waals (dispersão de London). Em alguns casos, a diferença entre a adsorção física e a química não é tão evidente; porém a adsorção física é menos específica para compostos adsorváveis em sítios superficiais, tem forças menos intensas e menores energias de ligação, opera em longas distâncias (múltiplas camadas) e reversível, quando comparada com a adsorção química (SNOEYINK e SUMMERS, 1999; MWH, 2005). Segundo MWH (2005), a adsorção física, e o tipo

mais comum pelo qual as substâncias orgânicas são removidas em processos de tratamento de água.

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele consegue adsorver. Para avaliar a adsorção em carvão ativado, seja em pó ou granular, utilizam-se as isotermas ou os leitos fixos. No equilíbrio, a temperatura constante, a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (q_e) e a concentração da solução no equilíbrio (C_e) é chamada de isoterma de adsorção (SNOEYINK e SUMMERS, 1999; MWH, 2005).

Determinam-se as isotermas de adsorção pela adição de uma quantidade conhecida de adsorvato em um volume fixo de solução, variando-se a dosagem de adsorvente. O sistema é deixado em agitação, à temperatura constante, por um período. Ao final deste período, a concentração do adsorvato na fase aquosa é quantificada e a capacidade de adsorção no equilíbrio é calculada. Existem equações que são utilizadas para descrever a capacidade de adsorção de adsorventes, tais como a de Langmuir e de Freundlich (MWH, 2005).

A capacidade de adsorção do CA pode ser determinada conforme a Equação 1 (CRITTENDEN et al.; 2005):

$$q_e = \frac{V}{M}(C_0 - C_f) \quad (1)$$

Onde:

q_e = Capacidade de adsorção (mg adsorvato/g adsorvente);

C_0 = Concentração inicial do adsorvato na fase aquosa (mg adsorvato/L solução);

C_f = Concentração final do adsorvato na fase aquosa (mg adsorvato/L solução);

V = Volume da fase aquosa (L);

M = Massa do adsorvente (g).

3.3.2 Fatores que afetam o equilíbrio de adsorção

As moléculas são facilmente adsorvíveis quando apresentarem carga elétrica superficial neutra. Quando ionizadas, devido a variação no pH da solução, essas moléculas tem maior atração com a água, dificultando a adsorção. O tempo de contato e a agitação proporcionam o encontro entre o carvão ativado e as moléculas que devem ser adsorvidas, por isso, dependendo das concentrações de ambos e da eficiência de adsorção do adsorvente, um tempo de contato maior ou menor deve ser necessário para atingir o equilíbrio. Quando mais de uma substância adsorvível estiver presente na água, a quantidade de carvão ativado utilizada para adsorver um composto específico deve ser maior, já que parte da superfície do adsorvente é ocupada pelos compostos competidores (SNOEYINK e SUMMER, 1999).

Além das condições operacionais, fatores inerentes à própria natureza da adsorção possuem grande influência no mecanismo de retenção do adsorvato. A polaridade relativa é um destes fatores. As polaridades relativas tanto do adsorvente como do adsorvato devem ser próximas. Por exemplo, o carvão ativado, cuja superfície é fracamente polar, tem preferência por solutos com baixa polaridade. Por esse motivo, a adsorção de solutos de baixa polaridade, ao invés de água (solvente polar), é preferível (GEANKOPLIS, 1993).

Analisando algumas propriedades do 2,4-D, tais como, a alta solubilidade em água (620 mg.L^{-1} a 25°C) e o caráter polar devido aos grupos funcionais presentes em sua estrutura, verifica-se uma menor tendência de adsorção do 2,4-D pelo carvão ativado, visto que este é um adsorvente hidrofóbico (apolar). Além disso, conforme citado por Stackelberg et al. (2007), a alta solubilidade do 2,4-D associada com o baixo valor de $\log K_{OW}$ (igual a 2,81) fazem dele um composto hidrofílico.

Considerando, ainda, o pK_a do 2,4-D igual a 2,87, sabe-se que quanto maior a diferença entre os valores do pK_a e o pH da solução afluenta a coluna de adsorção, grande parte das moléculas de 2,4-D encontrar-se-ão na forma dissociada, ou seja, mais polares, diminuindo ainda mais a possibilidade de adsorção em carvão ativado e aumentando, conseqüentemente, sua afinidade pela água.

Segundo Bansal e Goyal (2005), a adsorção do 2,4-D em carvão ativado pode ser possibilitada pelas interações dispersivas que ocorrem entre o anel aromático presente no agrotóxico e os elétrons π do adsorvente.

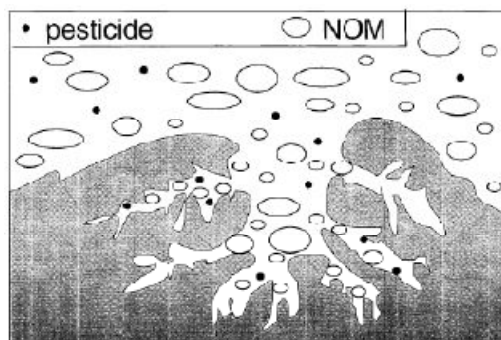
Outro fator que favorece a adsorção do 2,4-D é a predominância de microporos (diâmetros inferiores a 20 Å) na estrutura do carvão, visto que o 2,4-D possui largura molecular de 2,074 Å, possibilitando a acomodação dessa molécula nos microporos do carvão, conforme citam Matsui e outros (2002) e Chingombe, Saha e Wakeman (2006).

3.4 INTERFERÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL NA ADSORÇÃO

A qualidade da água é um fator que influencia no processo de adsorção. A capacidade de adsorção do carvão ativado depende do tipo de água e é fortemente reduzida na presença de matéria orgânica natural (MON). Sulaymon, Alie Al-Naseri (2009) descrevem a MON como uma complexa mistura de compostos orgânicos, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos. A redução da capacidade de adsorção do carvão ativado pela MON ocorre devido à competição com o adsorvato pelos sítios ativos do adsorvente ou pelo bloqueio dos poros (HEIJMAN e HOPMAN, 1999).

Na Figura 5 está representada a influência da matéria orgânica sobre a adsorção dos agrotóxicos.

Figura 5 - Representação esquemática do bloqueio dos poros do carvão ativado causada pelas moléculas da matéria orgânica natural prejudicando a adsorção do pesticida.



Fonte: (HEIJMAN e HOPMAN, 1999).

Vieira et al., (1999) estudaram a adsorção/dessorção do 2,4-D no solo com presença e ausência de matéria orgânica. Segundo os autores, a adsorção do 2,4-D no solo livre de matéria orgânica foi relativamente baixa quando comparada com a do solo contendo matéria orgânica. Segundo os autores a baixa adsorção do 2,4-D no solo foi atribuído ao fato de que as cargas negativas dos colóides do solo podem repelir o herbicida. Isto pode ocorrer porque o 2,4-D quando está em solução aquosa encontra-se na forma aniônica, portanto carregado negativamente, nestas condições o herbicida não tem afinidade por superfícies negativas, como por exemplo, argilas.

Os vários processos de tratamento de água podem direta ou indiretamente remover a MON presente na água bruta. A eficiência dos processos de tratamento vai depender das condições operacionais e das características específicas da MON como o peso molecular (PM), a acidez carboxílica e as substâncias húmicas presentes (COLLINS et al., 1985). A MON de elevado peso molecular é mais fácil de remover do que a de baixo peso molecular. Nas águas com compostos de elevado peso molecular 5000 a 10 000 Da (fração hidrofóbica), estes são removidos com relativa facilidade através de coagulação, enquanto a MON de baixo peso molecular, em particular a de peso molecular inferior a 500 Da, é mais difícil de remover pelo tratamentos convencionais (COLLINS et al., 1985; AMY et al., 1992; ATES et al., 2007).

A presença de MON na água pode ser determinada através de parâmetros indiretos como cor verdadeira, absorvância ($\lambda = 254 \text{ nm}$), potencial de formação de trihalometanos ou medida por meio da concentração de carbono orgânico total (COT)/dissolvido (COD). Além desses métodos existe, ainda, a cromatografia de exclusão molecular de alta precisão (HPSEC), uma técnica mais complexa que tem

sido utilizada por diversos autores para determinar a distribuição dos pesos moleculares da MON presente na água (PELEKANI et al., 1999; NISSINEN et al., 2001).

3.5 DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE AGROTÓXICO EM ÁGUA

Dentre as técnicas cromatográficas existentes, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC - High Performance Liquid Chromatography) é uma das mais empregadas atualmente na área ambiental, juntamente com a Cromatografia Gasosa (CG) (SILVA e COLLINS, 2011).

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),

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). 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). 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 283nm (De Amarante, Santos e Nunes 2003). 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.

3.5.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia é um método físico-químico de separação. Ela está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação (DEGANI, 1998).

É conhecida no Brasil como *Cromatografia Líquida de Alta Eficiência* (CLAE) e mundialmente, pela expressão inglesa *high performance liquid chromatography* ou, simplesmente, pela sigla HPLC e caracteriza-se pela elevada eficiência atingida na separação (COLLINS, et al.,2006).

3.5.2 Validação do método cromatográfico

Os dados gerados em uma análise só são dignos de confiança se os métodos utilizados para gerar estes dados são validados. Dados analíticos não validados podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis (RIBANI et al., 2004). A validação deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados (BRASIL, 2003). Dependendo da documentação disponível sobre um método, variados graus de verificação são recomendados, assim a validação pode ser completa ou parcial.

No Brasil duas agências estão credenciadas para a verificação e credenciamento de laboratórios de ensaios, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) - Resolução nº 899/2003 (BRASIL, 2003) - e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) - DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida na Instalação Piloto (IP) localizada nas dependências físicas da ETA da CESAN em Carapina/Serra-ES. Nos ensaios foram avaliados as remoções do herbicida 2,4-D e seu metabólito 2,4-DCP no tratamento convencional de água para consumo humano associado à adsorção em carvão ativado em pó (CAP).

As análises foram realizadas em três laboratórios da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), sendo eles: Laboratório de Saneamento (LABSAN), Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) e Laboratório de Química (LQ). As análises de Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas no Laboratório de Recursos Hídricos – UNAERP/SP.

A água utilizada no tratamento foi proveniente do Rio Santa Maria da Vitória que abastece a Zona Norte de Vitória, o município de Serra e o distrito de Praia Grande no município de Fundão. Amostras de água desse manancial já foram utilizadas em estudos anteriores (CARDOSO, 2009; LOUREIRO, 2012; ROZÁRIO, 2012; GORZA, 2012; LEAL, 2013).

4.1 ETAPAS DA PESQUISA

O trabalho foi desenvolvido nas seguintes etapas:

- 1- Caracterização do CAP;

- 2- Adequações na instalação piloto;
- 3- Definição das dosagens de reagentes através de ensaios em Jarrest para verificar a melhor dosagem de coagulante (sulfato de alumínio) e desinfetantes (cloro);
- 4- Confirmação do grau de confiabilidade da curva criada por Barros (2013) e Leal (2013) na metodologia de detecção e quantificação por CLAE do herbicida 2,4-D e seu principal metabólito 2,4 DCP;
- 5- Ensaios na instalação piloto;
 - Determinação dos pontos de coleta;
 - Contaminação da água bruta com 2,4-D;
 - Teste 1: Realização das etapas do tratamento convencional (coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) para avaliar a remoção dos herbicidas 2,4-D e do seu metabólito 2,4-DCP;
 - Teste 2: Realização das etapas do tratamento convencional associado à adsorção em CAP (adsorção com CAP, coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) para avaliar a remoção dos herbicidas 2,4-D e do seu metabólito 2,4-DCP;
- 6- Coleta, armazenamento e caracterização da água bruta e tratada: pH, turbidez, cor aparente, cor verdadeira, cloro residual livre, alcalinidade, condutividade elétrica, carbono orgânico total, absorvância da radiação ultravioleta (UV254) e quantificação do herbicida 2,4D e seu metabólito 2,4 DCP.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CAP

O carvão utilizado neste estudo foi fornecido pela empresa Bahiacarbon, produzido a partir da casca de coco. Este carvão já foi estudado por Loureiro (2012) através de traçado da Isoterma de Freundlich e Langmuir, que obtiveram bons resultados na adsorção do herbicida 2,4-D em água deionizada e filtrada da ETA-Carapina, e Leal (2013), através de ensaios de bancada simulando o tratamento convencional, onde obteve resultados de remoção abaixo do VMP pela Portaria 2914/11.

Alguns dados de caracterização foram fornecidos pelo fabricante. No entanto, optou-se por realizar a caracterização dos carvões. Os dados apresentados são os da caracterização realizada durante o estudo. O laudo técnico do carvão fornecido pelo fabricante encontra-se no Anexo A.

Na Tabela 5 constam os parâmetros e metodologias utilizados para a caracterização dos carvões.

Tabela 5 - Parâmetros e metodologias utilizadas na caracterização do CAP.

Parâmetro	Metodologia	Equipamento
Número de iodo (mg.g^{-1})	MB-3410 - ABNT	-
Massa específica aparente (g.cm^{-3})	MB 3413 - ABNT	-
pH	D 6851/02 - ASTM	PHmetro digital de bancada - Denver Instrument UB-10
Teor de cinzas (%)	D 2866/99 - ASTM	Mufla
Teor de umidade (%)	D 2867/04 - ASTM	Mufla
Área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	BET N_2 77 K	Quantachrome Autosorb Automed GasSorption
Distribuição de volume de poros	QSDFIT	Quantachrome Autosorb Automed GasSorption
Espectroscopia de infravermelho	FTIR	FT-MIR FTLA 200 Bomem

As análises de área superficial e distribuição de volume de poros foram realizadas no Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) do Departamento de Física da UFES.

A análise da espectroscopia no infravermelho foi realizada em espectrofotômetro da FT-MIR FTLA 200 Bomem, pelo método FTIR, pelo Departamento de Química da UFES. As amostras de carvão ativado foram preparadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr), sob pressão de oito toneladas, em prensa da marca Caver Laboratory Press, modelo C. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 500 cm^{-1} .

As demais análises de caracterização foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental da UFES (LABSAN), utilizando-se a amostragem em triplicatas.

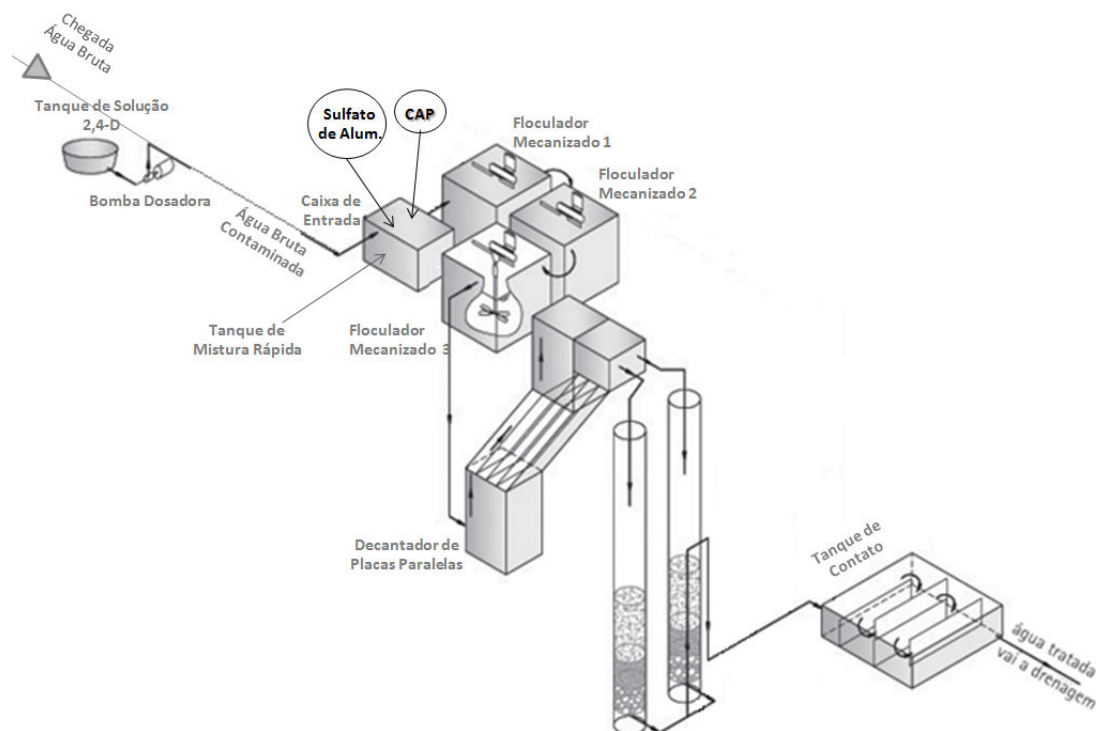
4.3 INSTALAÇÃO PILOTO (IP)

A instalação piloto (IP) utilizada na pesquisa foi originalmente construída para pesquisar a remoção de agrotóxicos em processos convencionais e por adsorção em coluna de carvão ativado. Ela está instalada anexa à Estação de Tratamento de Água (ETA) de Carapina, município de Serra – ES, a qual é operada pela Companhia Espírito Santense de Saneamento – CESAN. No entanto, neste trabalho, a instalação piloto foi utilizada para pesquisar a remoção de agrotóxicos em processos convencionais associados à adsorção em CAP. Desta forma, foram necessárias algumas adequações para atender ao objetivo da pesquisa.

As principais unidades que compõem a IP projetada para uma vazão nominal de 1000 L.h^{-1} , são do tipo convencional, devidamente adaptada à escala de construção e sua concepção foi prevista de forma que todo o fluxo de água e soluções químicas fossem feitos por gravidade.

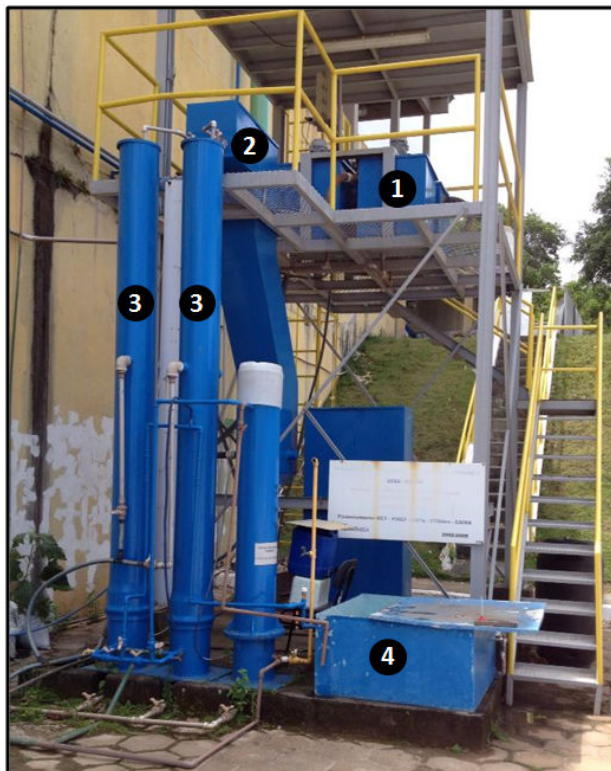
A IP funcionava em dois níveis (pavimentos), sendo que no primeiro pavimento ficavam as seguintes unidades: um decantador de fluxo vertical de alta taxa, dois filtros rápidos de gravidade de dupla camada (areia e antracito), uma coluna de carvão ativado e um tanque de contato. No segundo pavimento encontram-se: a caixa de chegada de água bruta, dispositivos hidráulicos de mistura rápida e dispersão de soluções, três câmaras de floculação mecanizadas, bombas dosadoras e instrumentos de controle de rotação dos motores para cada câmara de floculação, além dos tanques de solução de produtos químicos, os dosadores de nível constante e aparelho de medição de vazão de água bruta. A Figura 6 mostra a representação esquemática da IP e a foto atual encontra-se na Figura 7.

Figura 6 - Representação esquemática das unidades da IP.



Fonte: PROSAB

Figura 7 - Instalação Piloto. 1:Floculador Mecanizado; 2:Decantador; 3: Filtros Rápidos; 4: Tanque de Contato



Fonte: Autor.

4.3.1 Descrição das unidades da IP

A captação de água bruta para a IP foi feita por uma tubulação que alimentava diretamente a caixa de chegada da ETA Carapina. Em seguida a água era encaminhada por gravidade em uma tubulação de PVC soldável 25 mm, numa extensão aproximada de 150 m.

A medição de vazão de entrada foi feita utilizando-se um rotâmetro fornecido pela Aplitech – Modelo 1300, instalado no final da adutora de água bruta. Após a passagem pelo medidor de vazão, a água chegava a uma caixa confeccionada em fibra de vidro com dimensões de 0,60 x 0,40 x 0,40 m (A x L x C).

Para dispersão das soluções e mistura rápida, o coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio líquido, cuja solução foi preparada em bombonas de PVC. O coagulante foi dosado a partir de uma bomba peristáltica e a dispersão deu-se com a introdução de uma mangueira no sentido contrário ao fluxo da água de chegada. Nesta pesquisa

não foi utilizado alcalinizante, pois não houve necessidade de correção do pH de coagulação.

A unidade de floculação foi projetada para acontecerem em 03 câmaras mecanizadas de volumes fixos, com impelidor de paleta única retangular e eixo vertical com rotação variável, controlada por inversores eletrônicos de frequência, com os seguintes parâmetros hidráulicos (Tabela 6).

Tabela 6 – Parâmetros hidráulicos do floculador.

Forma das câmaras	Cúbica
Quantidade de câmaras	03
Dimensões de cada câmara	B = 0,58 m ; H(útil) = 0,53 m
Volume útil de cada câmara	0,178 m ³
Tempo de detenção em cada câmara	11 min
Gradiente/Rotação	C1: 70 s ⁻¹ / 78,1 rpm C2: 30 s ⁻¹ / 44,4 rpm C3: 10 s ⁻¹ / 21,3 rpm
Impelidor de paleta de eixo vertical com rotação variável	Dimensões da paleta: L = 0,20 m ; H = 0,10 m

A unidade de decantação foi projetada como de alta taxa, fluxo vertical e dutos formados por placas paralelas inclinadas 60°, tendo a seguinte configuração (Tabela 7).

Tabela 7 – Configuração da unidade de decantação.

Vazão de projeto	1 m ³ /h
Número de decantadores	1
Área superficial do decantador	0,45 x 0,40 m (0,18 m ²)
Taxa de escoamento superficial	133 m ³ /m ² .d
Comprimento das placas paralelas	1,20 m
Inclinação das placas	60°
Espaçamento entre as placas	0,10 m

Velocidade de escoamento nos dutos	0,18 cm/s ; 10,5 cm/min
Velocidade crítica de sedimentação	Vs = 1,80 cm/min.

A distribuição de água de entrada no decantador foi feita por um tubo com diâmetro de 60 mm PVC SOLD, com 03 fileiras de furos com diâmetro de 3/8 ", totalizando 27 furos. A velocidade de passagem em cada orifício é de 0,145 m/s.

O fundo do decantador foi projetado na forma de um tronco de pirâmide para facilitar o escoamento do lodo por ocasião das descargas.

A filtração da água decantada foi feita em 02 filtros rápidos por gravidade, taxa constante, fluxo descendente, camada dupla (areia e antracito), confeccionados em tubos de PVC Vinilfer, diâmetro nominal de 250 mm, com os parâmetros de funcionamento para cada filtro estão descritos na Tabela 8 e as características do filtro rápido na Tabela 9.

Tabela 8 - Parâmetro de funcionamento do filtro rápido.

Vazão nominal	0,5 m ³ /h
Tempo de Lavagem	5 min
Velocidade água de lavagem	0,8 m/min
Taxa de Escoamento Superficial	210 m ³ /m ² .d
Área do filtro	0,049 m ²
Vazão de água de lavagem	0,650 L/s

Tabela 9 - Características do filtro rápido da IP

Características	Areia	Antracito	Camada suporte		
Altura (cm)	25	55	10	7,5	7,5
Tamanho Efetivo TE (mm)	0,5	0,9	-	-	-
Coefficiente de Uniformidade	1,5	≤1,4	-	-	-

Tamanho mínimo (mm)	0,4	0,71	15	6	3
Tamanho máximo (mm)	1,3	2,0	32	15	6

A água de lavagem foi oriunda de uma tomada existente na rede de água tratada da ETA da CESAN, e encaminhada aos filtros por intermédio de uma tubulação de PVC com diâmetro de 32 mm, por gravidade. O controle da vazão foi feito por um hidrômetro instalado na tubulação de água para lavagem.

A água filtrada foi encaminhada a um tanque de contato, local em que foi aplicado o desinfetante. O tanque de contato foi dimensionado com um volume máximo de 0,5 m³, e a saída de água tratada tem altura variável, permitindo assim tempos de detenção variáveis a partir de 30 min.

4.4 DEFINIÇÃO DAS DOSAGENS DE REAGENTES

Nesta etapa foram definidas as dosagens ótimas de coagulantes e desinfetantes, sendo o sulfato de alumínio e o dicloroisocianurato de sódio, descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Descrição dos produtos químicos utilizados nos ensaios de tratabilidade da água.

Produto Químico	Características
Sulfato de Alumínio	Líquido – Al ₂ SO ₄ .14-18 H ₂ O Alumínio solúvel (Al ₂ O ₃): 7,5% Ferro solúvel (Fe ₂ O ₃): 1,2% Material insolúvel: 0,1% Acidez livre (H ₂ SO ₄): 1,0%
Dicloroisocianurato de Sódio	NaCl ₂ (NCO) – 25% (m/m) Cloro disponível

Fonte: Dados fornecidos pelo fabricante.

A dosagem a ser utilizada foi definida com base nos ensaios de bancada com equipamento jarteste realizados na CESAN, a partir de diagramas de coagulação

obtidos em trabalhos anteriores desenvolvidos no Labsan utilizando a mesma matriz com características próximas de turbidez e cor, além da realização dos testes na IP tendo como parâmetro valores de turbidez. O coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio líquido, cedido pela CESAN, e o desinfetante utilizado foi o cloro, que além de ser um oxidante forte, de uso comum e apresentar residual persistente, ele pode ser utilizado em sistema de dosagem relativamente simples.

As soluções de coagulante e desinfetante foram preparadas diariamente, utilizando água destilada, em seguida armazenada em bambonas plásticas e mantida ao abrigo da luz. A dosagem foi controlada por bombas peristálticas dosadoras. Todas as bombas dosadoras utilizadas na IP eram aferidas com frequência mínima diária.

As dosagens de cloro ativo utilizadas no ensaio levaram em consideração a PortariaMS nº 2.914/2011. Segundo a portaria, é obrigatória a manutenção de, no mínimo, $0,2\text{mg.L}^{-1}$ de cloro residual livre (CRL) em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede).

Os ensaios de bancada para o teste de demanda de cloro foram realizados conforme os procedimentos de ensaios de determinação do consumo de oxidantes (DI BERNARDO, DANTAS e VOLTAN, 2011). Foi utilizado nos ensaios o equipamento de reatores estáticos descontínuos jarreste, fabricado pela Nova Ética, Modelo 218-LDB/06, constituído de seis jarros em acrílico de capacidade útil de 2 litros cada um e que fornece gradiente de velocidade entre 10 e 2000 s^{-1} .

Preparou-se uma solução de concentração 1g.L^{-1} de cloro e a mesma foi dosada em diferentes concentrações em nos 6 jarros contendo água tratada da própria instalação piloto, conforme Tabela 11.

Tabela 11 - Variação na concentração de cloro no teste de demanda de cloro.

Jarros	J1	J2	J3	J4	J5	J6
Concentração de $\text{Cl}_2(\text{mg.L}^{-1})$	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,00

Após 30 min de contato sobre agitação de 21rpm, foi realizada leitura do cloro residual livre de cada jarro, e assim definiu-se a melhor dosagem. O método utilizado na leitura do cloro foi o DPD (APHA, 2012).

4.5 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Neste estudo, a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi utilizada para quantificar e detectar os agrotóxicos em água bruta, sendo eles os ácidos 2,4-D, 2,4,5-T e o 2,4-DCP. O método utilizado foi desenvolvido por Leal (2013) e Barros (2013)(Tabela 12), que por ainda estar em uso, optou-se por validar parcialmente, a fim de garantir por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados conforme estabelecidos no DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2010) e Resolução nº 899/2003 (BRASIL, 2003). Para tanto, foram avaliados os seguintes parâmetros: linearidade, sensibilidade, precisão, limite de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD). A faixa de trabalho considerada foi 20 a 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Tabela 12 - Parâmetros e condições da metodologia em CLAE de Leal (2013) e Barros (2013).

Parâmetros e condições do método		LD	LQ
Fase estacionária	Coluna XTerra MS C18, end-capping, 3,5 μm , 150 mm x 4.6 mm	-	-
Fase Móvel	ACN:Formiato de Amônio 10mM (pH = 2) (47:53 v/v)	-	-
Qualificação – DAD	206	-	-
Tipo de eluição	Isocrática	-	-
Fluxo da fase móvel mL.min⁻¹	1,2	-	-
Temperatura da coluna	30°C	-	-
Volume de injeção μL	50 μL	-	-
Tempo de análise	6 minutos	-	-

2,4-D ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	-	2,60	20
2,4-DCP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	-	4,23	20
2,4,5- T ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	-	4,71	20

As análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Cromatografia do Laboratório de Saneamento Ambiental (LABCROM-LABSAN) da UFES em cromatógrafo líquido da marca Shimadzu CBM-20A com desgaseificador DGU 20AS, bombas LC-20AT, injetor automático SIL-20AHT, forno CTO-20A e detector de arranjo de diodos (DAD) SPD-M20A.

Todas as soluções utilizadas na fase móvel foram filtradas e desgaseificadas em banho ultrassônico (LimpSonic®) antes de serem utilizadas no cromatógrafo. Para a acidificação da fase aquosa foi utilizado ácido fosfórico (H_3PO_4).

4.5.1 Confirmação do grau de confiabilidade do método cromatográfico

Para preparar as soluções os padrões analíticos dos agrotóxicos e do subproduto utilizados foram da marca Sigma – Aldrich, com 99 % de pureza. As soluções de estoque foram preparadas individualmente através da dissolução de 10 mg do analito em 100 mL de acetonitrila (JT Backer grau HPLC), previamente filtrada em membrana filtrante para solventes orgânicos (47 mm, 0,22 μm , Sartorius), resultando em uma solução de concentração 0,1 g.L^{-1} . As soluções estoque foram mantidas em frascos âmbar à 4°C, para evitar a degradação dos compostos.

A partir das soluções estoque dos analitos, foram preparadas as soluções de trabalho (mistura dos três analitos) em água ultrapura, produzida com o sistema Milli-Q (Millipore). Essa água foi previamente filtrada em membrana filtrante de acetato de celulose (47 mm, 0,45 μm , Sartorius).

A linearidade do método foi determinada através da construção de curvas de calibração analítica em água milli-Q em três concentrações, 20, 150 e 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para cada um dos compostos de estudo (2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T). E ainda, através da análise da regressão linear da área do sinal versus a concentração dos analitos, sendo calculados os seguintes parâmetros: o coeficiente de correlação (R) e o de determinação (R^2), intersecção com o eixo das ordenadas e coeficiente angular (α).

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

A precisão do método foi avaliada conforme NBR 14029 (ABNT, 2005), através da análise das soluções padrões preparadas em triplicata com os analitos nas concentrações de 20, 150 e 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em água ultrapura. Os resultados foram expressos através do desvio padrão relativo (DPR) e do coeficiente de variação (CV%).

O limite de detecção (LD) foi baseado nos parâmetros da curva analítica, que é estatisticamente mais confiável (RIBANI, 2004). Para assegurar estes valores, foram preparadas soluções próximas às concentrações encontradas e analisadas pelo método visual.

O limite de detecção foi determinado pela Equação 2 (BRASIL, 2003)

$$LD = \frac{DP\alpha \times 3}{IC} \quad (2)$$

Em que:

$DP\alpha$: é o desvio padrão do intercepto com o eixo do Y de, no mínimo, 3 curvas de calibração construídas contendo concentrações do fármaco próximas ao suposto limite de quantificação.

IC = inclinação da curva de calibração

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

4.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL NA IP

Inicialmente, a IP foi operada apenas com o tratamento convencional da água bruta sem a contaminação com o 2,4-D, a fim de se estabelecer os procedimentos operacionais e dosagens de reagentes a serem utilizados no tratamento. Em seguida foram realizados os ensaios para avaliação da remoção do 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T, através do tratamento convencional e associado à adsorção em CAP. Cada um destes testes foram repetidos de cinco a seis vezes durante seis meses em carreiras com duração de 6 a 10 horas.

Os ensaios foram divididos em duas etapas, sendo a primeira corresponde ao Teste 1 e a segunda ao Teste 2, conforme descritos na Figura 8. No Teste 1 variou-se o tempo da carreira de filtração, sendo uma de 10 (dez) horas e outra de 30 (trinta) horas. Já no Teste 2, adotou-se a carreira de 10 horas e variou-se a concentração de CAP dosado, sendo de 42 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹ os valores dosados. Na Figura 9 é apresentada de forma simplificada como aconteceram os dois testes.

Figura 8 – Etapas dos ensaios na IP, pontos de coleta e aplicação do CAP.

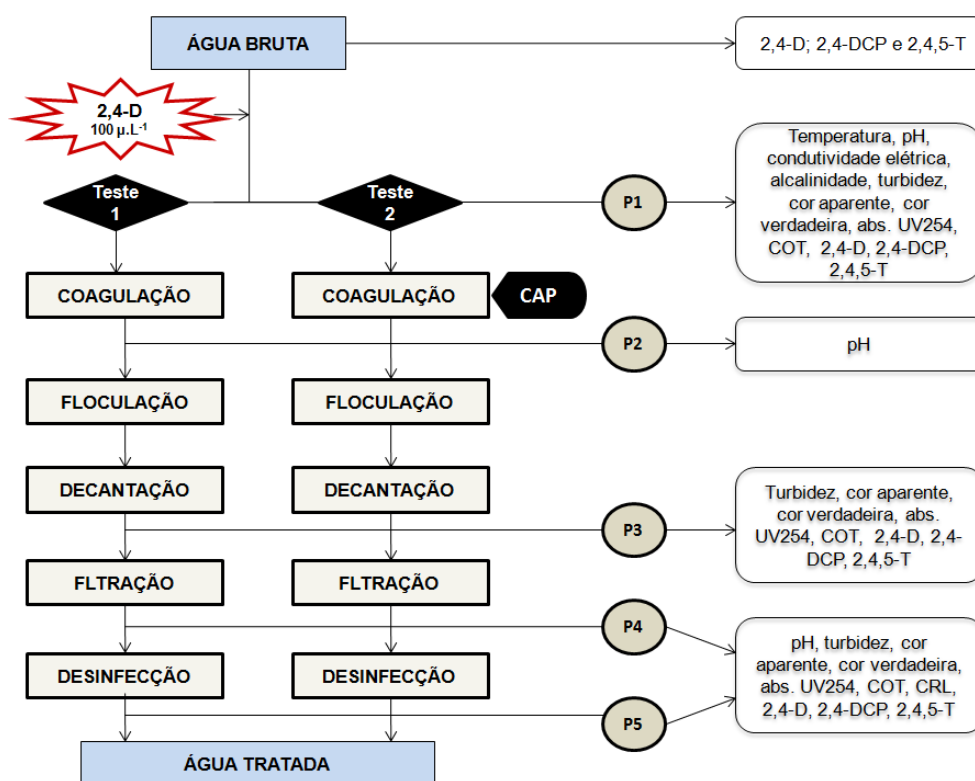
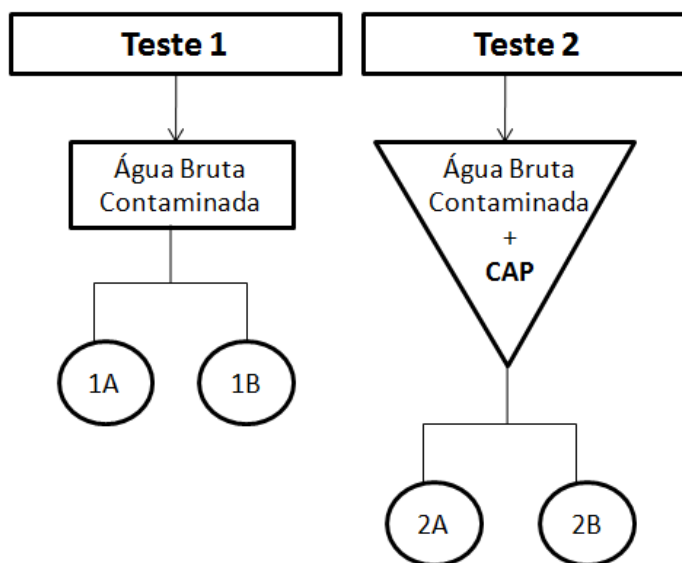


Figura 9 - Esquema dos testes 1 e 2 realizados na IP.



Legenda:

1A - Tratamento convencional com água bruta contaminada e carreira de 10 horas.

1B - Tratamento convencional com água bruta contaminada e carreira de 30 horas.

2A - Tratamento convencional com água bruta contaminada + CAP dosado na concentração 42 mg.L⁻¹ e carreira de 10 horas.

2B - Tratamento convencional com água bruta contaminada + CAP dosado na concentração 100 mg. L⁻¹ e carreira de 10 horas.

Ao todo foram coletadas vinte e cinco amostras por teste, sendo cinco em cada tempo. As coletas foram realizadas em pontos previamente determinados, considerando os parâmetros de interesse monitorados em cada etapa do tratamento, conforme mostrado na Figura 8. Os intervalos de coleta foram previstos considerando o tempo de estabilidade da IP, assim como entre uma coleta e outra. Desta forma, definiu-se que após iniciar o tratamento a primeira coleta aconteceria ao final de quatro horas e as demais de duas em duas horas. Exceto para a carreira de 30 (trinta) horas, em que a coleta do T4 ocorre após um período maior conforme discutido na Tabela 13.

Tabela 13 - Tempos de coleta.

	Carreira de 10h	Carreira 30h
--	-----------------	--------------

T ₀	0 h	0 h
T1	4 h	4 h
T2	6 h	6 h
T3	8 h	8 h
T4	10 h	30 h

As dosagem do herbicida e carvão ativado foram definidos a partir de estudos em laboratório desenvolvido por Leal (2013), em que a autora testou a concentração de 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de 2,4-D no teste de tratamento convencional, e no teste de adsorção a concentração de 25 mg.L^{-1} de CAP.

Considerando que o composto 2,4,5-T foi proibido, e portanto não pode ser comercializado, esse não foi adicionado à água. Porém, uma vez que o VMP estabelecido na Portaria MS n° 2914/2011 prevê o somatório dos herbicidas 2,4-D e 2,4,5-T, esse também foi avaliado na cromatografia. Com relação ao 2,4-DCP, embora a Portaria não estabeleça limite, sua avaliação se justifica por ser o principal produto de degradação do 2,4-D.

As soluções utilizadas foram preparadas parte no Labsan e parte no laboratório da própria ETA da CESAN. A Tabela 14 apresenta os detalhes do preparo de cada solução, considerando que todas as soluções foram preparadas com água destilada e homogeneizadas. A solução de 2,4-D e CAP foram preparadas um dia antes dos ensaios, e as demais no mesmo dia.

Tabela 14 - Descrição das soluções utilizadas nos ensaios da IP.

Solução	Concentração	Local de preparo
Sulfato de Alumínio	0,5 g/L	Laboratório Cesan
Cloro (Cl ₂)	1,0 g/L	Laboratório Cesan
2,4-D	45 mg/L	Labsan
CAP	3,0 g/L	Labsan

As soluções de 2,4-D foram preparadas com água destilada a partir do produtocomercial DMA 806 BR-DOW, cujo princípio ativo é o ácido 2,4-

diclorofenóxiacético, e, armazenadas em bombonas plásticas leitosas mantidas ao abrigo da luz. Para promover a homogeneização da solução durante os ensaios foi utilizado ar comprimido. A solução de CAP foi preparada utilizando o mesmo procedimento descrito por Di Bernardo, Dantas e Voltan,(2011), em que o carvão foi misturado à água destilada e levada ao vácuo por duas horas para garantir a homogeneização da solução. A Figura 10 mostra como foi montado este procedimento em laboratório.

As aplicações das soluções foram feitas por meio de bombas dosadoras peristálticas, sendo que as soluções de 2,4-D e CAP foram mantidas sob agitação por meio de ar comprimido de modo a garantir uma mistura homogênea durante toda carreira.

Neste trabalho optou-se por dosar o CAP junto à unidade de mistura rápida, considerando ser uma condição já estudada em trabalho anterior desenvolvido no Labsanpor Leal (2013).

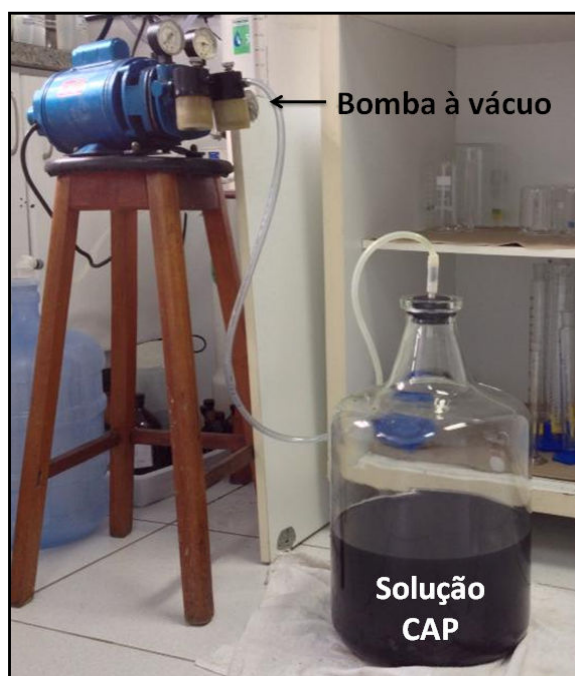


Figura 10 - Homogeneização da solução de CAP.

4.6.1 Limpeza da IP

Ao final dos testes a IP foi mantida em funcionamento por uma média de 12 horas, com água bruta pura (sem contaminação com 2,4-D) para limpeza das unidades e tubulações, e antes de cada teste era realizada a descarga de fundo do decantador e a lavagem dos filtros rápidos. Ao final do processo de limpeza foram realizadas coletas em diferentes pontos da IP para assegurar que a concentração de 2,4-D encontrada nas amostras não estava relacionada a contaminação residual de algum teste anterior.

4.7 COLETA, ARMAZENAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA E TRATADA

As amostras de água bruta e tratada eram coletadas em frasco âmbar de 1L e armazenadas ao abrigo de luz e ambiente refrigerado à 4°C. Após cada coleta era feita a caracterização físico-química da água. Na Tabela 15 estão descritos os parâmetros analisados com suas respectivas metodologias, equipamentos e incerteza de leitura.

As análises de temperatura, pH, turbidez, alcalinidade, condutividade e cloro residual livre, eram feitas no mesmo dia no laboratório da ETA. Já as análises cromatográficas, absorvância, cor real e aparente ocorriam no dia seguinte no Labsan, e as de COT eram realizadas pelo Laboratório de Recursos Hídricos – UNAERP/SP.

Para a determinação da cor verdadeira e aparente foi utilizada uma curva de calibração externa (APÊNDICE A) construída a partir do padrão preparado com uma mistura de hexacloroplatinato de potássio e cloreto de cobalto, em meio ácido (APHA, 2012).

Tabela 15 - Parâmetros físico-químicos e métodos empregados na caracterização da água bruta e tratada.

Parâmetro	Equipamento	Procedimento/Referência	Incerteza da Leitura \pm (%)
Temperatura (°C)	Termômetro de mercúrio (2550 B)	2550 B (APHA, 2012)	0,1
pH	PHmetro digital de bancada - Denver Instrument UB-10	4500 B (APHA, 2012)	1
Turbidez (uT)	Turbidímetro - HACH - 2100 P	2130 B (APHA, 2012)	1
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	DENVER Instrument UB-10 HECIS	2320 B (APHA, 2012)	-
Condutividade Elétrica (μ S/cm ²)	Condutivímetro - Tecnopon mCA 150	2510 B (APHA, 2012)	5
Cloro Residual Livre (mg.L ⁻¹)	Aquacolor Cloro – PoliControl IP 67	4500-CI G. DPD (APHA, 2012)	2
Cor Aparente e Verdadeira (uH)	Espectrofotômetro UV - VIS SPECTRO 580UVP_Marte	2120 C (APHA, 2012)	0,3
Absorvância (UV-254 nm)	Espectrofotômetro UV - VIS SPECTRO 580UVP_Marte	5910 B (APHA, 2012)	0,3
2,4-D, 2,4,5-T e 2,4-DCP (μ g.L ⁻¹)	SHIMADZU CBM-20/DAD	LEAL (2012)	<5*
Carbono Orgânico Total (mg.L ⁻¹)	Espectrofotométrica – Infravermelho não dispersivo - NPOC	Analizador de Carbono Orgânico Total TOC-L - Shimadzu	-

*Coeficiente de variação

N₂ adsorvido a baixa pressão relativa é ocasionado pelo maior desenvolvimento de microporos no carvão ativado.

Segundo Brum e outros (2008), carvões ativados são geralmente microporosos, proporcionando alta capacidade de adsorção de moléculas de pequenas dimensões. Portanto, importantes na remoção de compostos como o herbicida em estudo.

Observa-se, ainda, que a isoterma de adsorção-dessorção do carvão ativado estudado apresenta histerese, o que indica a presença de mesoporos, porém em pequena proporção, pois a região de histerese da isoterma é estreita (BANSAL e GOYAL, 2005).

A Tabela 16 mostra os valores de área superficial específica (BET) e distribuição de volume de poros determinados a partir das isotermas de adsorção de N₂ a 77 K para o CAP em estudo.

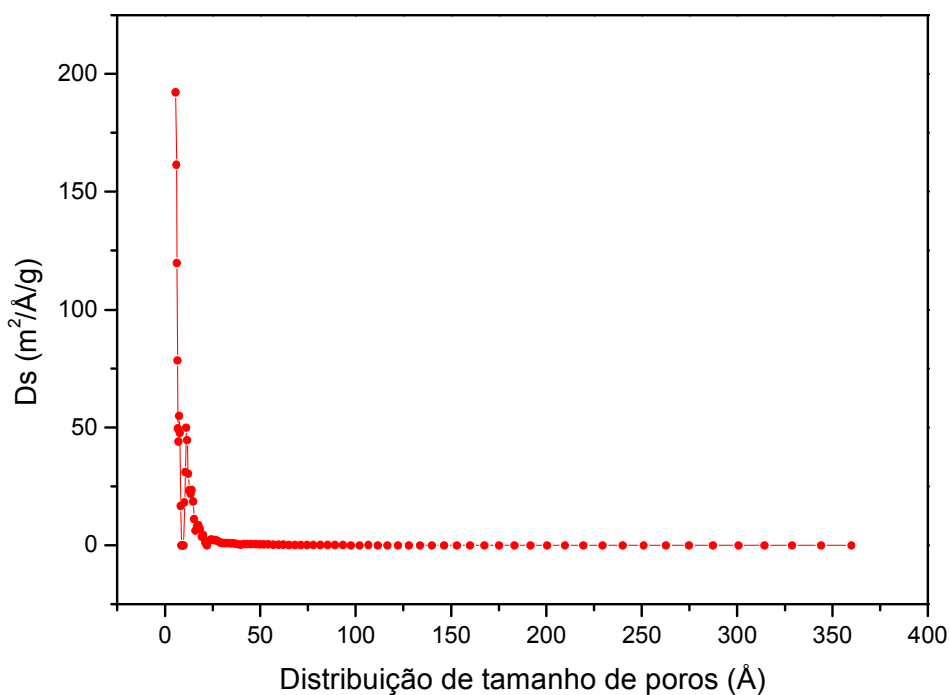
Tabela 16 - Área superficial específica e distribuição de volume de poros.

Área superficial BET (m ² .g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)		
	Microporos (6 a 20 Å)	Mesoporos (20 a 500 Å)	Volume acumulado
630	0,290	0,095	0,338

Verifica-se que o valor da área superficial condiz com a recomendação de Streat, Patrick e Peres (1995) que considera os carvões ativados como bons adsorventes quando possuem área superficial superior a 600 m².g⁻¹. A distribuição do tamanho dos poros apresentam contribuições de microporos (predominância) e de mesoporos, confirmando-se a interpretação da isoterma de adsorção de N₂ à 77 Kelvin (BET). Em relação ao volume de microporos, os valores obtidos encontram-se dentro da faixa sugerida por Bansal e Goyal (2005), que é entre 0,15 e 0,70 cm³.g⁻¹.

Na Figura 12 encontra-se o gráfico que representa a razão entre o volume adsorvido por grama de carvão ativado em função da distribuição de porosidade.

Figura 12- Distribuição de porosidade no CAP.



5.1.2 Massa específica aparente

Os valores obtidos de densidade aparente estão apresentados na Tabela 17, e de acordo com a recomendação da AWWA (2005) estão dentro do valor recomendado, ou seja, superior a $0,25 \text{ g.cm}^{-3}$. Este valor pode variar, pois depende do material utilizado para a produção do carvão.

Tabela 17 - Resultados obtidos das análises de densidade aparente do CAP.

Densidade aparente (g.cm^{-3})				
Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão (s)
0,76	0,78	0,81	0,78	0,02

5.1.3 Teor de umidade

O teor de umidade é um indicativo da hidrofília do carvão ativado, com possibilidade de existência de grupos químicos oxidados na superfície do adsorvente, de acordo com o valor deste parâmetro e através de estudos de Bansal e Goyal (2005), verificou-se que a adsorção de compostos orgânicos em soluções aquosas também é influenciada positivamente pela presença de grupos superficiais carbono-oxigênio. A Tabela 18 apresenta os valores obtidos nas análises de teor de umidade.

Tabela 18 - Resultados das análises de teor de umidade do CAP.

Teor de umidade (%)				
Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão (s)
3,75	3,58	3,81	3,71	0,12

A AWWA (2005) recomenda que a umidade do carvão ativado não seja superior a 8%. Sendo assim, os valores encontrados do CAP em estudo estão dentro do padrão recomendado pela AWWA.

5.1.4 Teor de cinzas

Segundo a AWWA (2005), as cinzas estão relacionadas com a pureza do carvão e podem conter cálcio, magnésio, ferro e sílica. O tipo de matéria-prima do carvão e o seu processo de fabricação influenciam consideravelmente neste parâmetro. Na Tabela 19 encontra-se o resultado da análise do teor de cinzas do carvão ativado em pó.

Tabela 19 - Resultado obtido para o teor de cinzas do carvão ativado.

Teor de cinzas (%)				
Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão (s)
30,37	30,51	30,91	30,60	0,28

5.1.5 Número de iodo

O número de iodo está diretamente relacionado com a quantidade de microporos no carvão, visto que a molécula de iodo, com tamanho molecular próximo de 10 Å, consegue ser adsorvida na região microporosa. Considerando que a molécula de 2,4-D possui dimensões inferiores (2,074 Å) quando comparada com a de iodo, a análise desse parâmetro torna-se importante para avaliar o processo de adsorção. Na Tabela 20 são apresentados os valores de número de iodo obtidos para os carvões em estudo.

Tabela 20 - Resultados obtidos do número de iodo do CAP.

Número de iodo (mg.g⁻¹)				
Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão (s)
629,73	576,40	612,93	606,35	27,3

Verifica-se que os valores obtidos encontram-se de acordo o valor mínimo sugerido pela AWWA (2005) e pela norma EB-2133 (ABNT, 1991) para carvões a serem utilizados em ETA's: 500 e 600 mg.g⁻¹, respectivamente.

5.1.6 Potencial hidrogênionico (pH)

Conforme dados apresentados na Tabela 21, o valores de pH obtidos foram básicos, indicando que este carvões podem não apresentar grupamentos ácidos em sua superfície, tal como carboxilas. Possivelmente, devido ao pH encontrado, existe a possibilidade da existência de grupos básicos em sua superfície.

Tabela 21 - Resultados obtidos das análises de pH do CAP.

pH				
Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão (s)
8,75	8,69	8,69	8,71	0,03

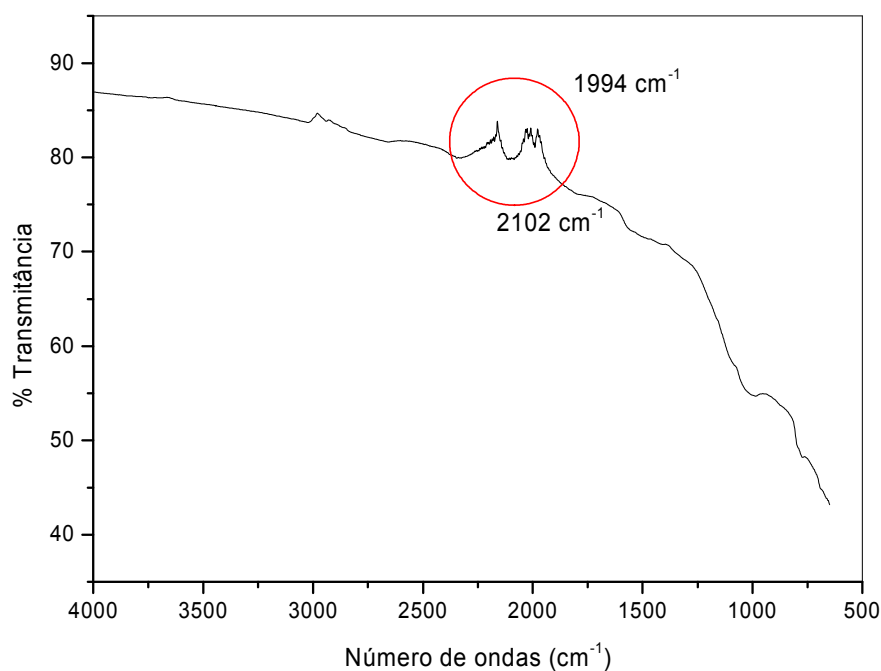
Em conjunto com o espectro de infravermelho, este parâmetro poderá fornecer informações a respeito da natureza (ácida, básica ou neutra) dos grupamentos químicos ligados à superfície do carvão.

5.1.7 Espectroscopia no infravermelho

Através da análise do espectro de infravermelho é possível verificar a existência de grupos funcionais na superfície do carvão, os quais, segundo Salman, Njoku e Hameed (2011) exercem influencia no processo de adsorção.

A Figura 13 apresenta o espectro de infravermelho para o carvão utilizado neste trabalho.

Figura 13 - Espectro de infravermelho para amostra de CAP.



A partir da Figura 13 pode-se observar que as bandas de transição vibracionais são próximas de 1990 -2100 cm⁻¹. O sinal próximo à 1990 cm⁻¹ é atribuído à deformação na ligação R-N=C=S (isonitrila). A frequência 2100 – 2140cm⁻¹ é característica da

vibração de tensão $C\equiv C$ do grupo dos alcinos terminais, sendo considerado de ligações fracas (NJOKU e HAMEED, 2011; SAKA, 2012). Ambas as bandas de transição vibracionais indicam um estrutura pouca oxidada, e de acordo com Snoeyink e Summers (1999), a presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão contribuem para diminuição da capacidade de adsorção de compostos aromáticos simples, tais como o fenol.

Segundo Strelko e Malik (2002), o pH elevado indica ausência de grupos ácidos com oxigênio na superfície do carvão ativado. Considerando os grupamentos encontrados, os resultados obtidos a partir do espectro do infravermelho justificam o pH obtido (igual a 8,71) para este carvão ativado.

5.2 DEFINIÇÃO DAS DOSAGENS DE REAGENTES

5.2.1 Demanda de coagulante

A dosagem de coagulante utilizada foi de 5 a 10 $mg.L^{-1}$. A definição desta dosagem buscou a otimização do consumo de produtos químicos. Considerando o pH de coagulação e o pH final da água tratada, não foi necessário a utilização de alcalinizante, o que se tornou interessante do ponto de vista econômico e ambiental. Sendo assim, os valores de dosagem foram determinados obedecendo aos seguintes parâmetros: turbidez de 0,5UT pós filtração, cor aparente abaixo de 15uH na saída do tratamento e pH na faixa de 6,0 a 9,5 no sistema de distribuição. A cada experimento realizado na IP a dosagem do coagulante foi reavaliada com base nos valores de turbidez e pH da água bruta, e o melhor resultado do ensaio de jarreste do dia.

5.2.2 Demanda de cloro

A definição da dosagem ótima de cloro foi considerada com base nos valores de cloro residual livre estipulado pela legislação. Por esta razão adotou-se a faixa de dosagem de 1,5 a 2,0 mg.L⁻¹, que obteve no ensaios de jarreste a concentração de 1,42 a 1,95mg.L⁻¹de CRL. Esses valores atendem o valor recomendado pela Portaria MS nº 2.914 (2011) que é de no máximo 2,0 mg.L⁻¹ em qualquer ponto da rede.

Na Tabela 22 estão descritos os valores da caracterização da água filtrada e da água pós desinfecção utilizada nos ensaios de demanda de cloro.

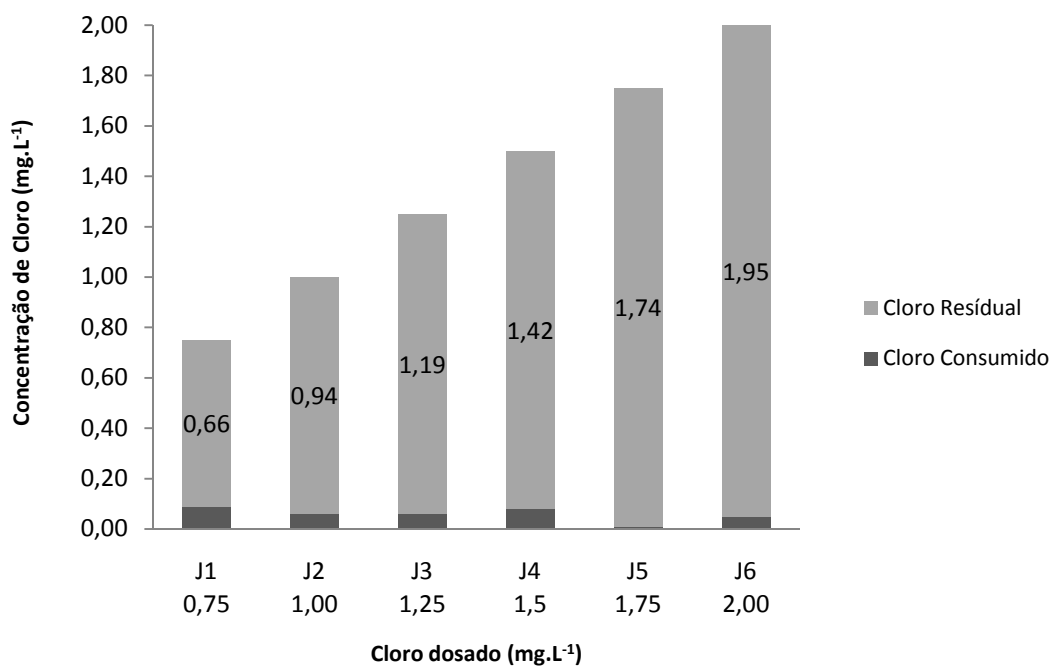
Tabela 22 - Resultados dos parâmetros de caracterização da água filtrada e pós desinfecção utilizada nos ensaios de cloro.

Parâmetros	Valores mínimo e máximo	
	Água filtrada	Água pós desinfecção
Turbidez (uT)	0,31 – 0,43	0,37 – 0,42
Cor aparente (uH)	1,0	ND
pH	6,30 – 6,39	6,42 – 6,48
Temperatura (°C)	24	24

ND – Não Detectado

A Figura 14 apresenta os valores do cloro dosado, consumido e residual para o tempo de 30 min. O valor dosado no experimenta na IP corresponde ao Jarro 6 (J6) de 2,0 mg.L⁻¹ de cloro ativo. .

Figura 14 - Resultados do teste de demanda do cloro.



Os resultados demonstraram que o consumo de cloro foi baixo, e que o residual de cloro na água pós-desinfecção ficou dentro do estabelecido pela Portaria MS nº 2.914 (2011), menor que 2,0 mg.L⁻¹.

5.3 CONFIRMAÇÃO DO GRAU DE CONFIABILIDADE DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Para garantir a confiabilidade dos resultados, o método desenvolvido por Leal (2013) e Barros (2013) foi validado parcialmente através da análise dos parâmetros descritos nos itens abaixo.

5.3.1 Linearidade

Para determinar a linearidade trabalhou-se uma faixa de 20 a 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$ distribuídos em oito pontos. Na Tabela 23, encontram-se os dados de linearidade obtidos para os três compostos avaliados.

Tabela 23 – Tempo de retenção dos compostos e dados da linearidade

Composto	TR * (min)	Λ^* (nm)	Equação de Regressão	R ² *	R*
2,4-D	3,930	200	$Y = 428,16x + 1447,6$	0,9973	0,9986
2,4-DCP	4,717	200	$Y = 561,81x + 2538,1$	0,9946	0,9973
2,4,5-T	5,512	206	$Y = 42345x - 1499,5$	0,9993	0,9996

*Tempo de retenção médio (TR); Comprimento de onda adotado (Λ); Coeficiente de determinação (R²) e de correlação (R).

Os resultados apresentados indicaram uma boa resposta linear do método para os analitos, pois os coeficientes de determinação (R²) e os de correlação (R) são superiores a 0,99, atendendo, portanto, aos requisitos de linearidade exigidos pela ANVISA (BRASIL, 2003).

Nas Figuras 15, 16 e 17, encontram-se as curvas de linearidade dos analitos.

Figura 15 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4-D (eixo y) com as suas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação (R) = 0,998.

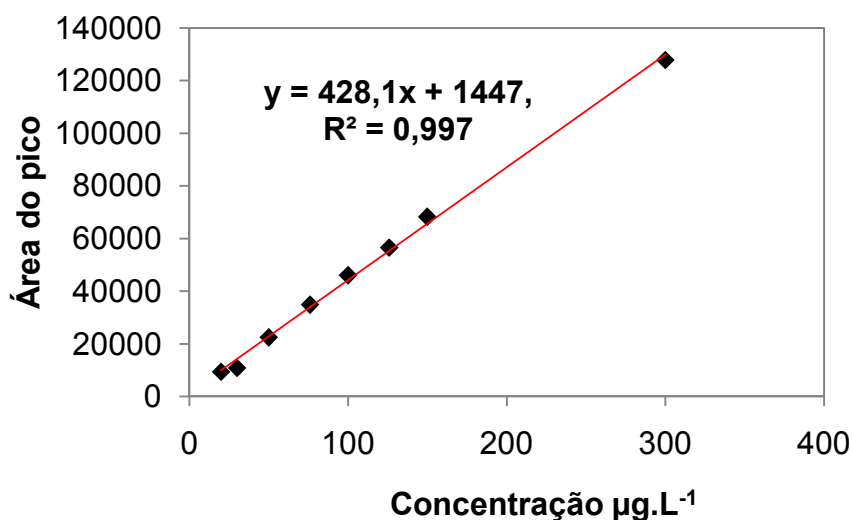


Figura 16 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4-DCP (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação (R) = 0,997.

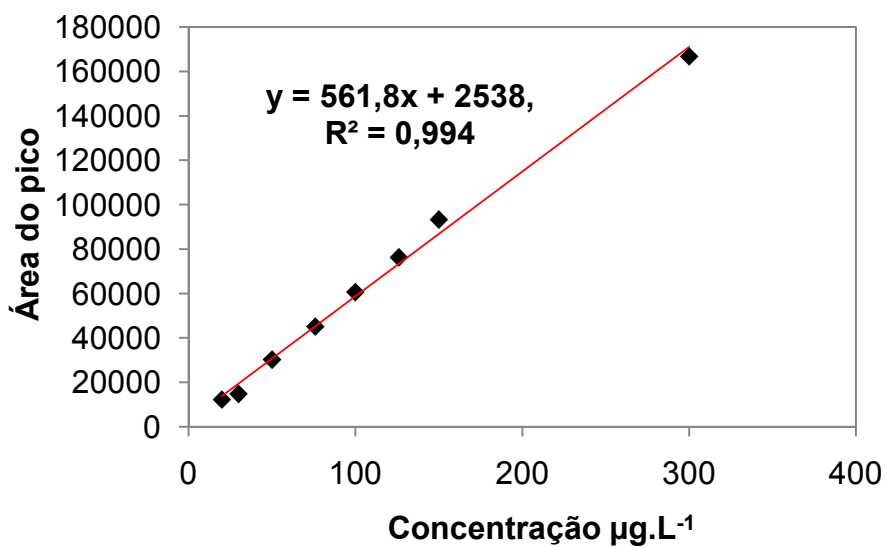
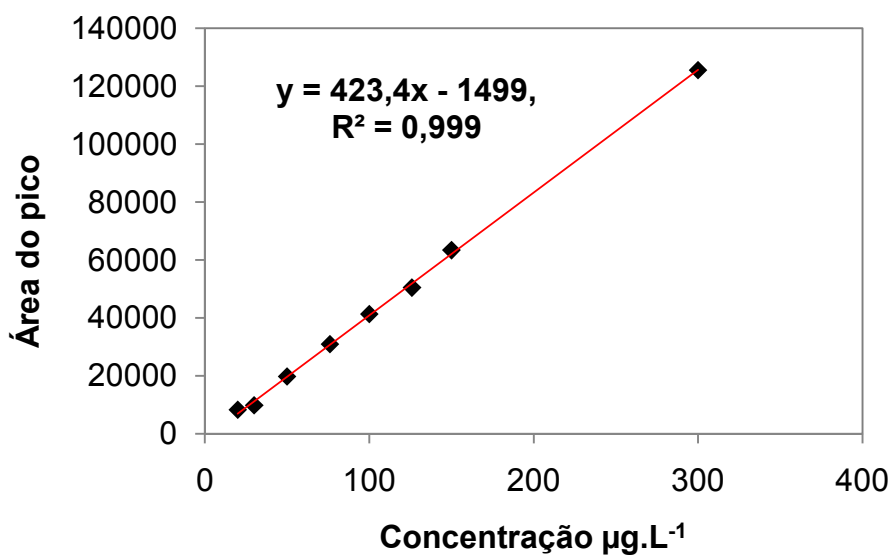


Figura 17 - Curva de calibração relacionando a área do sinal do 2,4,5-T (eixo y) com as suas respectivas concentrações (eixo x) em água ultrapura. Coeficiente de correlação (R) = 0,999.



As Tabelas 24, 25 e 26 apresentam as médias dos valores das áreas e o coeficiente de variação (CV%) das réplicas das soluções padrões da curva analítica para cada um dos analitos. Os dados das respectivas áreas e seu desvio padrão estão descritos no Apêndice B.

Tabela 24 - Valores médios das áreas e o coeficiente de variação das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4-D da curva de linearidade.

2,4-D ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Área Média	CV (%)
20	9457,33	3,10
30	10916,89	5,11
50	22498,89	1,73
76	34882,63	2,09
100	46059,60	1,73
126	56588,43	1,56
150	68260,10	1,33
300	127708,69	1,18

Tabela 25 - Valores médios das áreas e o coeficiente de variação das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4-DCP da curva de linearidade.

2,4-DCP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Área Média	CV (%)
20	12233,67	2,87
30	14738,21	4,07
50	30149,84	2,20
76	45035,47	2,70
100	60574,30	2,63
126	76270,01	1,63
150	93268,79	1,84
300	166693,44	0,62

Tabela 26 - Valores médios das áreas e o coeficiente de variação das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4,5-T da curva de linearidade.

2,4,5-T (µg.L-1)	Área Média	CV (%)
20	8213,19	4,33
30	9759,67	4,39
50	19691,73	3,60
76	30848,80	2,28
100	41200,30	2,28
126	50353,90	1,73
150	63283,01	3,05
300	125430,1	0,59

5.3.2 Sensibilidade

Este parâmetro foi obtido através dos coeficientes angulares das equações de regressão dos analitos e segundo Lanças (2009) indica a capacidade que o método possui em discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analito e quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível é o método.

A sensibilidade é apresentada em ordem crescente ao coeficiente angular, sendo assim, a sensibilidade dos analitos segue a seguinte ordem crescente: 2,4,5-T, 2,4-D e 2,4-DCP conforme seus respectivos coeficientes angulares 423,45; 428,16 e 561,81.

5.3.3 Precisão

A Tabela 27 apresenta os resultados da precisão (repetibilidade) medidos em três níveis, conforme Resolução n°. 899 da ANVISA (BRASIL, 2003), na qual foi avaliado através do coeficiente de variação (CV%).

Tabela 27 - Resultado da avaliação da precisão do método cromatográfico

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

Os valores do coeficiente de variação (CV%) foram menores que 5% para a área dos sinais cromatográficos, garantindo a precisão do método de acordo com a resolução da ANVISA (BRASIL, 2003).

5.3.4 Limite de detecção e quantificação

Limite de Detecção (LD) é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado e não necessariamente quantificada. O LQ foi a menor quantidade do analito na amostra que foi determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (BRASIL, 2003).

A determinação dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) de cada analito para estabelecer a faixa linear foi realizada com base nas orientações de ANVISA (BRASIL, 2003). Os resultados obtidos para esses parâmetros encontram-se na Tabela 28.

Tabela 28 – LD e LQ obtidos para os compostos (2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T) .

Composto	LD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
2,4-D	3,63	20
2,4-DCP	3,60	20
2,4,5-T	2,80	20

5.4 ENSAIOS NA INSTALAÇÃO PILOTO

5.4.1 Teste 1: Remoção do 2,4-D no tratamento convencional

Os ensaios de tratamento convencional foram realizados com água bruta de manancial superficial contaminada com adição de 2,4-D. As condições destes ensaios estão descritos na Tabela 29.

Tabela 29 - Condições de ensaio do Teste 1.

Parâmetros e Reagentes	Condições e Concentrações	Condições e Concentrações
	Teste 1A - (10h)	Teste 1B - (30h)
Dosagem de sulfato de Alumínio	6 mg.L^{-1}	8 mg.L^{-1}
Dosagem de 2,4-D	100 $\mu\text{g.L}^{-1}$	100 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Dosagem de Cloro	2 mg.L^{-1}	2 mg.L^{-1}
Vazão da IP	0,27 L.seg^{-1}	0,27 L.seg^{-1}
Duração da Carreira	10 horas (T1, T2, T3 e T4)	30 horas (T1, T2, T3 e T4)

Os resultados obtidos no teste 1A estão descritos na Tabela 30, e do teste 1B na Tabela 31, sendo que os parâmetros turbidez, cor aparente, alcalinidade, pH, temperatura e condutividade elétrica foram monitorados diariamente durante o período do experimento. Os valores apresentados nas Tabelas 30 e Tabela 31 são referentes ao mínimo e máximo dos quatro tempos de coleta (T1, T2, T3 e T4). Os dados completos encontram-se no Apêndice C.

Tabela 30 - Resultados dos parâmetros de controle do Teste 1A.

Parâmetros	Valores Mínimo e Máximo (Teste 1A - 10h)				
	Água Bruta*	Coagulação	Decantação	Filtração	Desinfecção
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	10,8 - 11,9	-	-	-	-
Condutividade (µS.cm ⁻²)	48,50 - 49,78	-	-	-	-
Temperatura (°C)	22,0 - 23,5	-	-	-	-
pH	6,76 - 6,89	6,41 - 6,53	-	6,61 - 6,75	6,57 - 6,80
Turbidez (uT)	7,48 - 10,50	-	3,76 - 5,18	0,14 - 0,33	0,18 - 0,26
Cor aparente (uH)	51 - 55	-	30 - 37	ND - 5	ND - 1
Cor real (uH)	5 - 8	-	ND - 1	ND - 1	ND
Absorbância UV ₂₅₄ (AU)	0,047 - 0,056	-	0,020 - 0,026	0,018 - 0,021	0,017 - 0,020
Carbono Orgânico Total (mg.L ⁻¹ C)	2,151 - 8,024	-	1,677 - 1,887	2,676 - 4,067	2,298 - 4,295
CRL (mg.L ⁻¹)	-	-	-	-	0,98 - 1,46
2,4-D (µg.L ⁻¹)	76 - 139	-	65 - 71	67 - 81	59 - 65
2,4-DCP (µg.L ⁻¹)	ALD	-	ALD	ALD	ALD
2,4,5-T (µg.L ⁻¹)	ALD	-	ALD	ALD	ALD

*Água Bruta contaminada com 2,4-D comercial; ALD=Abaixo do limite de detecção (LD = 3,60 e 2,80 µg.L⁻¹); ND=Não Detectado.

Tabela 31 - Resultados dos parâmetros de controle do Teste 1B.

Parâmetros	Valores Mínimos e Máximos (Teste 1B - 30h)				
	Água Bruta*	Coagulação	Decantação	Filtração	Desinfecção
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	10,1 - 11,3	-	-	-	-
Condutividade (µS.cm ⁻²)	45,77 - 49,47	-	-	-	-
Temperatura (°C)	22,5 - 24,0	-	-	-	-
pH	6,70 - 6,90	6,27 - 6,57	-	6,50 - 6,60	6,57-6,69
Turbidez (uT)	7,94 - 9,99	-	3,96 - 5,16	0,18 - 0,36	0,21-0,38

(Conclusão)

Parâmetros	Valores Mínimos e Máximos (Teste 1B - 30h)				
	Água Bruta*	Coagulação	Decantação	Filtração	Desinfecção
Cor aparente (uH)	55 – 69	-	26 - 41	1 - 5	ND - 5
Cor real (uH)	5 – 8	-	1 - 12	1 - 5	ND - 5
Absorbância UV ₂₅₄ (AU)	0,046 - 0,050	-	0,020 - 0,026	0,018 - 0,022	0,016 - 0,020
Carbono Orgânico Total (mg.L ⁻¹ C)	1,454 - 1,510	-	1,259 - 1,412	1,068 - 1,293	1,567 - 1,705
CRL (mg.L ⁻¹)	-	-	-	-	1,12- 2,03
2,4-D (µg.L ⁻¹)	66 - 202	-	51 - 99	60 - 74	53 - 69
2,4-DCP (µg.L ⁻¹)	ALD	-	ALD	ALD	ALD
2,4,5-T (µg.L ⁻¹)	ALD	-	ALD	ALD	ALD

*Água Bruta contaminada com 2,4-D comercial; ALD=Abaixo do limite de detecção (LD = 3,60 e 2,80µg.L⁻¹); ND=Não Detectado.

Os resultados dos parâmetros de controle apresentaram pouca variação durante todo tratamento (exceto COT), considerando o aumento da carreira de 10 para 30 horas. No teste 1B a carreira encerrou com 30 horas, pois foi observada uma perda de carga em um dos filtros, o que fez com que se optasse pela carreira de 10 horas nos demais testes, visto que a IP não possuía sistema de automação, a operação em 10 horas tornou-se mais interessante.

O sistema convencional de tratamento de água, amplamente utilizado no Brasil, deve permitir a produção de uma água tratada que atenda aos parâmetros estabelecidos pela Portaria MS nº 2914/2011. Considerando os resultados do teste 1A e 1B, os parâmetros de turbidez, cor aparente, pH e cloro residual em água após desinfecção atenderam aos VMP por esta Portaria.

A remoção do 2,4-D é apresentada na forma de gráfico *box-plot* com a finalidade de observar a dispersão de valores das concentrações encontrados em cada etapa do tratamento convencional para as duas carreiras, de 10 e 30 horas, respectivamente Figura 18 e Figura 19. Os compostos 2,4-DCP e o 2,4,5-T não foram detectados.

Figura 18 - Remoção do 2,4-D na carreira de 10 horas (Teste 1A). As extremidades de cada *box-plot* representam o primeiro e terceiro quartis, a linha dentro do *box* representa a mediana, e as extremidades da linha o valores de máximo e mínimo (n=4).

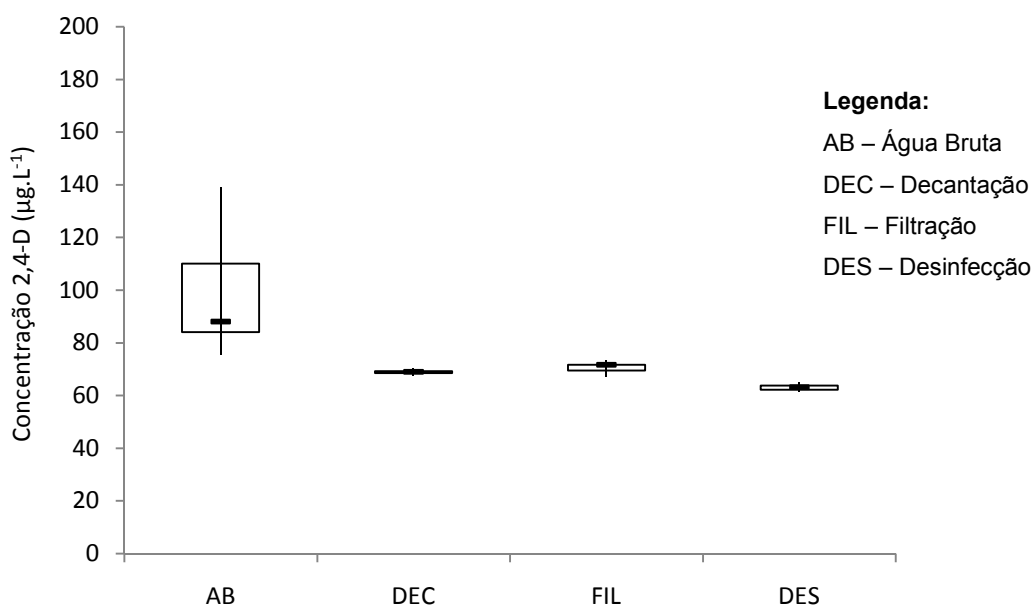
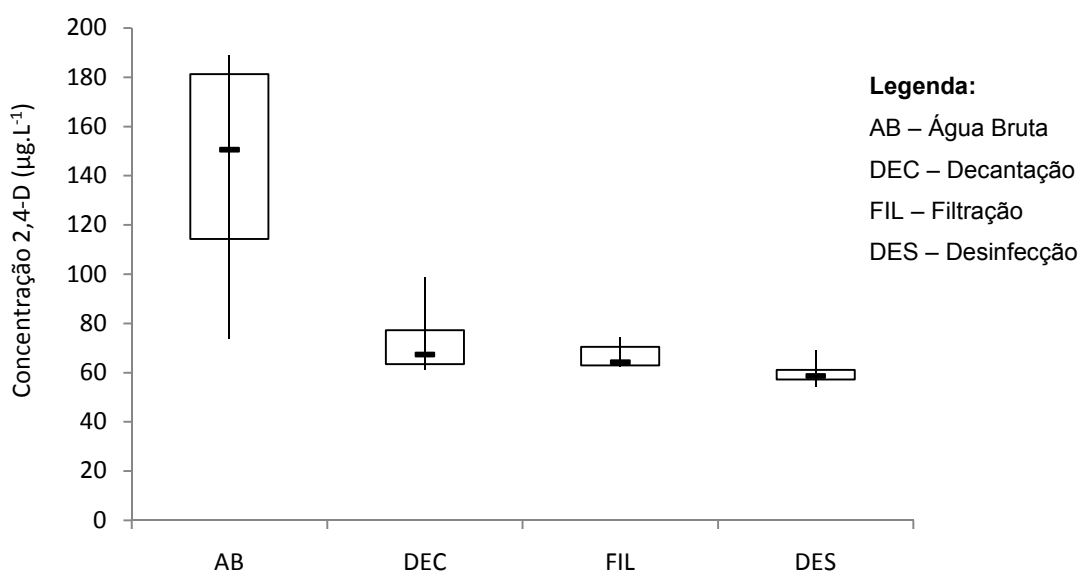


Figura 19 - Remoção do 2,4-D na carreira de 30 horas (Teste 1B). As extremidades de cada *box-plot* representam o primeiro e terceiro quartis, a linha dentro do *box* representa a mediana, e as extremidades da linha o valores de máximo e mínimo (n=4).



Conforme dados apresentados, os valores médios finais de remoção foram de 33% e 54% para os testes 1A e 1B, respectivamente. Trabalhos anteriores desenvolvidos na IPapontam remoção de 24% e 37% de 2,4-D no TCV, porém utilizando a pré-oxidação com cloro e dióxido, e concentração inicial de 2,4-D de $127\mu\text{g.L}^{-1}$ (NADJA, 2012).

Cardoso (2009) avaliou a remoção de 2,4-D nas etapas de sedimentação, filtração e desinfecção no TCV de água. Posteriormente analisou a influencia da etapa de pré-oxidação na remoção desses compostos, utilizando como oxidantes o cloro e o permanganato de potássio. A autora verificou que o TCV, associado ou não a pré-oxidação, também, não foi eficiente na remoção do 2,4-D, independente do tipo de oxidante.

Leal (2013) estudou a remoção do 2,4-D no TCV em laboratório utilizando a mesma matriz, para duas concentrações do contaminante, 45 e $60\mu\text{g.L}^{-1}$, e constatou que o herbicida não foi removido.

Através dos resultados dos testes 1A e 2B observa-se que o TCV não atendeu ao VMP de 2,4-D da Portaria em nenhuma das etapas avaliadas. No entanto, apresentaram percentual de remoção maior que nos demais estudos citados. Estes resultados podem ser explicados pelas características do herbicida e ao seu comportamento nas condições encontradas para a água estudada.

As águas superficiais podem conter as seguintes substâncias: sólidos dissolvidos em forma ionizada, gases dissolvidos, compostos orgânicos dissolvidos e matéria em suspensão (como bactérias, algas, fungos) e coloides. A maioria destas substâncias apresentam 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 d'água.

Por outro lado, em águas com pH baixo e com grandes concentrações de matéria orgânica poderia haver uma certa adsorção do 2,4-D na coagulação, floculação e decantação. Segundo Aly e Faust, (1980), mesmo que haja uma grande concentração de matéria orgânica, apenas uma pequena quantidade deste herbicida pode ser adsorvida nestas etapas, que por serem as principais responsáveis pela remoção da turbidez, atuam também na redução do teor COT e conseqüentemente, verifica-se também alguma remoção de agrotóxicos, eventualmente encontrados na água bruta (LIBÂNIO et al, 2000).

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 do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) baixo, o que confere maior mobilidade, e pode ser uma condição para justificar a presença de resíduos na água tratada.

5.4.2 Teste 2: Remoção do 2,4-D no tratamento convencional associado ao CAP

Os ensaios de tratamento convencional associado ao CAP foram realizados com água bruta contaminada com 2,4-D e aplicação do CAP junto à unidade de mistura rápida. As condições destes ensaios estão descritas na Tabela 32.

Tabela 32 - Condições de ensaio do Teste 2.

Parâmetros e Reagentes	Condições e Concentrações Teste 2A - 1º [CAP]	Condições e Concentrações Teste 2B - 2º [CAP]
Dosagem de sulfato de Alumínio	7 mg.L ⁻¹	7 mg.L ⁻¹
Dosagem de 2,4-D	100 µg.L ⁻¹	100 µg.L ⁻¹
Dosagem de CAP	42 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹
Tempo de contato do CAP	< 30 min	< 30 min
Dosagem de Cloro	2 mg.L ⁻¹	2 mg.L ⁻¹
Vazão da IP	0,27 L.sec ⁻¹	0,27 L.sec ⁻¹
Duração da Carreira	10 horas (T1, T2, T3 e T4)	10 horas (T1, T2, T3 e T4)

Os resultados obtidos no teste 2A estão descritos na Tabela 33, e do teste 2B na Tabela 34, sendo que o monitoramento dos parâmetros seguiram os mesmos critérios descritos no item anterior referente ao teste 1. Os valores apresentados nas Tabelas 33 e 34 são, também, referentes ao mínimo e máximo dos quatro tempos de coleta (T1, T2, T3 e T4). Os dados completos do teste 2 podem ser observados no Apêndice D.

Tabela 33 - Resultados dos parâmetros de controle do Teste 2A.

Parâmetros	Valores Mínimo e Máximo (CAP = 42 mg.L ⁻¹)				
	Água Bruta*	Coagulação	Decantação	Filtração	Desinfecção
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	11,0 – 12,0	-	-	-	-
Condutividade (µS.cm ⁻²)	46,0 – 48,19	-	-	-	-
Temperatura (°C)	25,0 – 27,0	-	-	-	-
pH	6,61 – 6,82	6,10 – 6,32	-	6,41 – 6,64	6,51 – 6,82
Turbidez (uT)	8,57 – 12,8	-	4,20 – 5,92	0,11 – 0,31	0,14 – 0,43
Cor aparente (uH)	58 - 76	-	33 - 48	ND - 1	ND – 1
Cor real (uH)	15 - 37	-	1 - 5	ND - 1	ND – 1
Absorbância UV-254	0,060 – 0,087	-	0,022 – 0,026	0,019 – 0,025	0,015 – 0,024
Carbono Orgânico Total (COT)	1,817 – 2,073	-	1,210 – 1,282	1,422 - 1,581	1,282 – 2,357
CRL (mg.L ⁻¹)	-	-	-	-	1,52 – 2,24
2,4-D (µg.L ⁻¹)	72 - 139	-	49 - 75	49 - 59	44 – 55
2,4-DCP (µg.L ⁻¹)	ALD	-	ALD	ALD	ALD
2,4,5-T (µg.L ⁻¹)	ALD	-	ALD	ALD	ALD

*Água Bruta contaminada com 2,4-D comercial; ALD=Abaixo do limite de detecção (LD = 3,60 e 2,80 µg.L⁻¹); ND=Não Detectado.

Tabela 34 - Resultados dos parâmetros de controle do Teste 2B,

Parâmetros	Valores Mínimo e Máximo(CAP = 100 mg.L ⁻¹)				
	Água Bruta*	Coagulação	Decantação	Filtração	Desinfecção
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	10,1 – 10,8	-	-	-	-
Condutividade (µS.cm ⁻²)	46,56 – 47,64	-	-	-	-
Temperatura (°C)	23,0	-	-	-	-
pH	6,35 – 6,72	6,00 – 6,08	-	6,24 – 6,41	6,28 – 6,44
Turbidez (uT)	8,14 – 9,95	-	4,23 – 6,59	0,12 – 0,46	0,13 – 0,50
Cor aparente (uH)	69 - 76	-	26 - 41	ND - 5	ND – 1
Cor real (uH)	8 - 15	-	ND - 1	ND - 1	ND – 1
Absorbância UV-254	0,056 – 0,064	-	0,016 – 0,018	0,016 – 0,019	0,014 – 0,019
Carbono Orgânico Total (COT)	1,686 – 1,905	-	1,190 – 1,295	1,048 – 1,201	1,779 – 1,983
CRL (mg.L ⁻¹)	-	-	-	-	1,48 – 1,92
2,4-D (µg.L ⁻¹)	91 - 114	-	24 – 40	24 - 36	19 – 33
2,4-DCP (µg.L ⁻¹)	ALD	-	ALD	ALD	ALD
2,4,5-T (µg.L ⁻¹)	ALD	-	ALD	ALD	ALD

*Água Bruta contaminada com 2,4-D comercial; ALD=Abaixo do limite de detecção (LD = 3,60 e 2,80 µg.L⁻¹); ND=Não Detectado.

Os valores obtidos na Tabela 33 e Tabela 34 são, também, referentes ao mínimo e máximo dos quatro tempos de coleta (T1, T2, T3 e T4). Os dados completos do teste 2 podem ser observados no Apêndice D.

Os resultados dos parâmetros de controle (alcalinidade, condutividade, pH, cor aparente e turbidez) apresentaram-se com poucas variações durante todo tratamento, não havendo alterações significativas com o aumento da dosagem de CAP de 42 para 100 mg.L⁻¹.

Em ambas as dosagens os valores de pH, cloro residual, turbidez e cor aparente permaneceram dentro do VMP estabelecido pela Portaria MS nº 2914/2011. De acordo com essa Portaria, o valor máximo permitido de turbidez em água pós-filtração em tratamento completo deve ser 0,5 uT em 95% das amostras e de 15 uH para cor aparente. Portanto, ETA's que não possuam condições de aplicação de CAP junto à captação, a sua dosagem não fica inviabilizada, uma vez que a mesma pode ser efetuada junto à mistura rápida e o tempo de contato entre o CAP e o 2,4-D será o existente no sistema de floculação sem comprometer a qualidade da água.

A remoção do 2,4-D é apresentada em função da concentração do herbicida remanescente em cada etapa do tratamento e a variação das dosagens de CAP através do gráfico de *box-plot* (Figuras 20 e 21).

Figura 20 - Remoção do 2,4-D com CAP =42 mg.L⁻¹ (Teste 2A). As extremidades de cada *box-plot* representam o primeiro e terceiro quartis, a linha dentro do *box* representa a mediana, e as extremidades da linha o valores de máximo e mínimo (n=4)

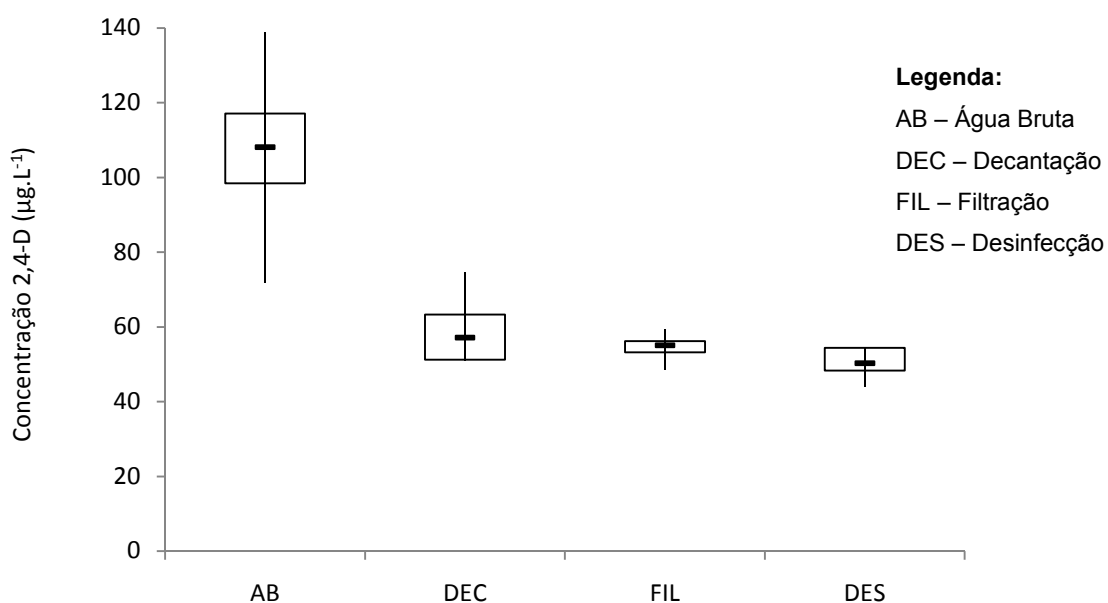
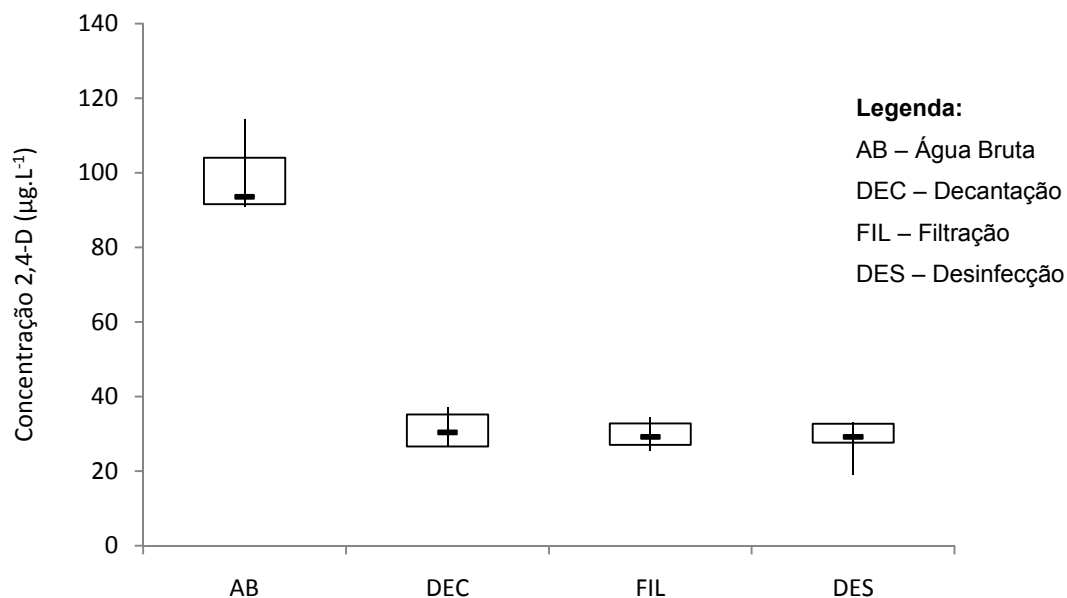


Figura 21 - Remoção do 2,4-D com CAP = 100 mg.L⁻¹ (Teste 2B). As extremidades de cada box-plot representam o primeiro e terceiro quartis, a linha dentro do box representa a mediana, e as extremidades da linha o valores de máximo e mínimo (n=4)



Conforme as Figuras 20 e 21, para dosagem de CAP de 42mg.L⁻¹ a concentração de 2,4-D remanescente na água tratada pós desinfecção foi de 50µg.L⁻¹, com níveis de remoção de 53%. Para dosagem de 100mg.L⁻¹ a concentração de 2,4-D remanescente foi de 29µg.L⁻¹, com níveis de remoção de 71%. Considerando que os ensaios de adsorção na IP foram baseados na dosagem de CAP utilizada por Leal (2013), a discussão da remoção do herbicida nos testes 2A e 2B foi considerada a partir da comparação dos resultados.

Na Tabela 35 são apresentados os resultados obtidos em laboratório por Leal (2013) nos ensaios de ciclo completo e associado à adsorção, e dos testes 1A, 2A e 2B desenvolvidos na IP.

Tabela 35 – Comparação dos resultados obtidos no teste 1A, 2A e 2B, com os de Leal (2013).

Teste		Concentração Média 2,4-D ($\mu\text{g.L}^{-1}$)					Remoção FIL (%)	Remoção DES (%)
		AB*		DEC	FIL	DES		
		Dosado	Medido					
TCV	Leal (2013)	60	60	60	60	-	0%	-
TCV + CAP	Leal (2013)	60	60	21	21	-	64%	-
TCV	Teste 1A	100	98	69	71	63	28%	36%
	Teste 2A	100	107	59	54	50	50%	53%
TCV + CAP	Teste 2B	100	99	31	30	29	70%	71%

*Água Bruta contaminada com 2,4-D comercial

TCV – Tratamento Convencional/ CAP – Carvão Ativado em Pó

Através da Tabela 34 fica evidente que a remoção de 2,4-D (64%) conseguida no teste em laboratório de TCV + CAP por Leal (2013) foi devida a adsorção do carvão, pois no TCV não houve remoção do herbicida.

No entanto, no Teste 1A no TCV ocorreu remoção de 36% do 2,4-D. Sendo assim, a remoção de 53% e 71% encontradas nos testes 2A e 2B, respectivamente, não podem ser atribuídas totalmente à adsorção de CAP. Para que fosse considerada a remoção obtida pelo CAP e possível o cálculo da capacidade adsorviva do carvão, o percentual de remoção do 2,4-D obtida no teste 1A foi subtraído da concentração do herbicida adsorvida nos testes 2A e 2B. Neste sentido, a concentração adsorvida pelo carvão no teste 2A foi de $38 \mu\text{g.L}^{-1}$ e no teste 2B foi de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$.

A concentração de 2,4-D adsorvida no teste 2A utilizando o valor de CAP igual a 42 mg.L^{-1} não atendeu ao VMP estabelecido pela Portaria MS N° 2.914/. Ao aumentar essa dosagem para 100 mg.L^{-1} esperava-se que a concentração adsorvida também aumentasse, como ocorreu, atendendo ao VMP de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$. Considerando que a primeira dosagem de CAP foi utilizada com base nos resultados de Leal (2013) que obtiveram bom desempenho em laboratório. É importante ressaltar que os ensaios em jar teste podem, em alguns casos, superestimar a remoção de contaminantes.

A baixa remoção do 2,4-D nos testes 2A e 2B pode ser explicada analisando-se algumas propriedades do composto, tais como, a alta solubilidade em água (620 mg.L^{-1} a 20°C) e o caráter polar devido aos grupos funcionais presentes em sua estrutura, verifica-se uma menor tendência de adsorção do 2,4-D pelo carvão ativado, visto que este é um adsorvente hidrofóbico (apolar).

Considerando, ainda, o pKa do 2,4-D igual a 2,73, sabe-se que quanto maior a diferença entre os valores do pKa e o pH da solução grande parte das moléculas de 2,4-D encontrar-se-ão na forma dissociada, ou seja, mais polares, diminuindo ainda mais a possibilidade de adsorção em carvão ativado e aumentando, conseqüentemente, sua afinidade pela água (ROZÁRIO, 2012).

5.4.2.1 Capacidade de adsorção do CAP

A capacidade de adsorção do CAP foi calculada a partir da equação da capacidade de adsorção (CRITTENDEN et al., 2005), os resultados encontram-se na Tabela 36.

Tabela 36 – Resultados da capacidade de adsorção dos testes 2A, 2B e de Leal (2013).

Teste	C_0 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Dosagem de CAP (g)	Volume de água (L)	Capacidade de adsorção (mg/g)
Leal (2013)	60	21	0,025	2	3,12
Teste 2A	107	69*	45**	9720***	8,21
Teste 2B	99	49*	87**	9720***	5,58

*Valor referente à: $([2,4\text{-D}] \text{ adsorvida} \times 28\% \text{ TCV} + [2,4\text{-D}] \text{ na FIL})$; **Dosagem de CAP em 10 horas; ***Volume de água em 10 horas.

Na Tabela 35 a concentração inicial (C_0) de 2,4-D considerada para o cálculo da capacidade adsortiva é o valor do agrotóxico obtido na água bruta contaminada com adição de 2,4-D. A concentração final (C_f) é a soma do valor de 2,4-D remanescente após TCV e CAP, mais o valor atribuído ao percentual de remoção do TCV no teste 1A, ou seja, assumiu-se que o TCV remove 36% do 2,4-D e a partir desse valor toda remoção conseguida foi por incremento do CAP. Como no trabalho desenvolvido por

Leal (2013) o TCV foi considerado até a etapa de filtração, o cálculo foi realizado considerando a remoção de 28% (percentual obtido na etapa de filtração) no TCV do teste 1A (carreira de 10 horas).

Assim, a capacidade de adsorção do carvão no teste 2A foi de 8,21 mg/g e no teste 2B de 5,58 mg/g. Conforme Tabela 35, ainda, tais valores ficaram maior que o resultado obtido por Leal (2013) em laboratório.

Estudos realizados por Njoku e Hameed (2011), mostram que capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração inicial do 2,4-D, e esse aumento pode diminuir a porcentagem de remoção em condições de equilíbrio. Segundo os mesmo autores, a diminuição da porcentagem de remoção pelo aumento na concentração de 2,4-D pode ser atribuída à saturação dos sítios ativos disponíveis no CAP. Bazrafshan E. et al. (2013) afirmam, também, que a concentrações inicial do herbicida proporciona uma condução importante para vencer a força de resistência e transferência de massa do 2,4-D, entre as fases aquosa e as fases sólidas, de modo que o aumento das concentrações iniciais fazem aumentar a capacidade de adsorção do 2,4-D até a capacidade de saturação.

Tais considerações podem explicar os valores mais altos encontrados nos ensaios na IP, considerando que a concentração de 2,4-D afluyente nos testes 2A e 2B foram maiores que no teste de Leal (2013). Da mesma forma, é observado na Tabela 35 entre os testes 2A e 2B, que a capacidade de adsorção foi maior quando a concentração de 2,4-D na água bruta foi maior.

Segundo Müller et al. (2009) há uma relação, também, entre a capacidade de adsorção e o volume de poros. Como a molécula de 2,4-D apresenta dimensões pequenas (2,074Å) deve-se considerar o volume de microporos do carvão. Analisando a distribuição de microporos do CAP deste estudo e os de Leal (2013) este não foi um parâmetro que apresentou correlação significativa, uma vez que apresentam distribuição de microporos parecidas, de $0,290 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,270 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

A MON é outro fator que pode interferir na capacidade adsortiva. Para os autores Humbert et al., (2008) e Newcombe et al., (2002) a presença da MON pode impactar negativamente a capacidade de adsorção. E afirmam que a competição entre microcontaminantes e MON depende principalmente de suas características, do ponto de vista quantitativo e qualitativo, da distribuição de poros do carvão e da concentração relativa entre MON e microcontaminantes.

Na Tabela 37 são apresentados os resultados dos parâmetros de medida indireta de MON para os testes 2A, 2B e de Leal (2013).

Tabela 37 - Resultados dos parâmetros indiretos de medida de matéria orgânica nos ensaios 2A, 2B e de Leal (2013) no tratamento convencional associado ao CAP.

Teste	Valores Médios			
	Absorvância UV ₂₅₄	Cor aparente (uH)	Cor real (uH)	COT (mg.LC ⁻¹)
Leal (2013)	0,072	175	19	8,7
Teste 2A	0,073	67	27	1,9
Teste 2B	0,058	73	11	1,8

Estudos mostram que a MON possui diferentes estruturas e tamanhos moleculares, sendo que as com baixo peso molecular são preferencialmente adsorvidas nos microporos e que carvões com maior volume de mesoporos tiveram maior capacidade de adsorção à MON com alto peso molecular (LI et. al.; 2003a, LI et. al.; 2003b). No entanto, a MON de baixo peso molecular tem sido apontada como a principal causa de competição nos poros e aquelas de maior peso molecular causa bloqueio dos poros impedindo acesso dos microcontaminantes aos microporos reduzindo respectivamente a capacidade adsortiva e a velocidade da reação (HUMBERT et al., 2008 e NEWCOMBE et al., 2002).

Neste sentido em ambos os trabalhos o CAP apresentou predominância de microporos e por isso favorável a adsorção do herbicida, embora o trabalho de Leal (2013) tenha apresentado uma concentração de COT bem elevada o que pode, possivelmente, ter influenciado na capacidade de adsorção, seja por bloqueio ou competição do poro ativo. Para uma análise mais detalhada sobre a interferência da

MON na capacidade de adsorção do 2,4-D faz-se necessária uma avaliação da composição da matéria orgânica presente na água em estudo.

Conforme foi discutido a maior capacidade adsorptiva obtida neste trabalho pode ser atribuída à diferentes fatores interferentes no processo de adsorção, porém para se estabelecer uma melhor relação entre os valores mais testes precisam ser realizados.

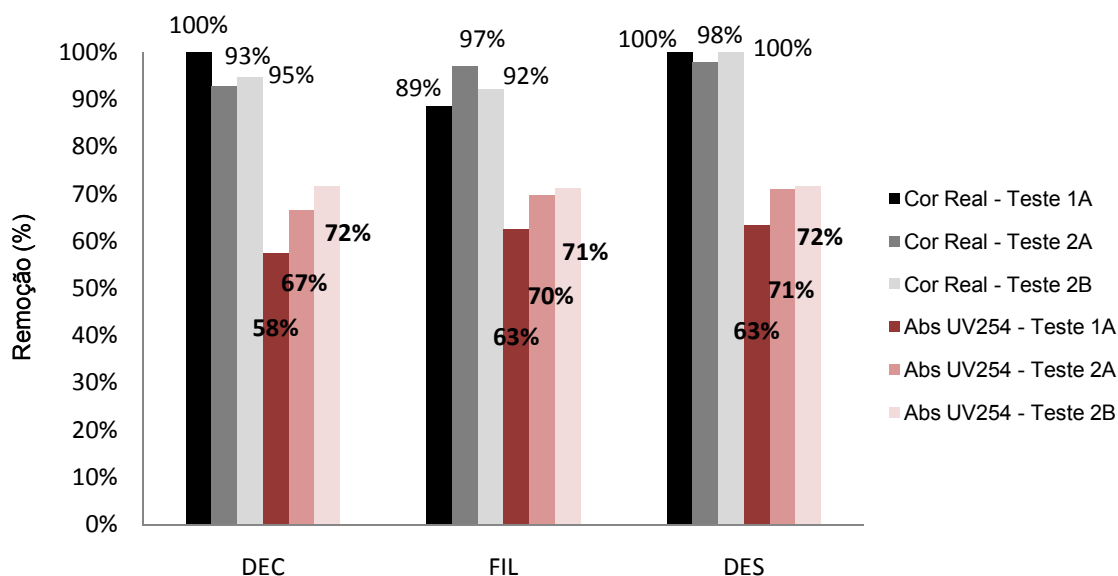
5.4.3 Remoção da matéria orgânica natural(MON)

Determinar o tipo e a concentração de matéria orgânica natural (MON) em amostras de água requer técnicas mais complexas, sendo estes compostos normalmente quantificados por métodos indiretos. Segundo Di Bernardo, Dantas e Voltan (2011), as substâncias húmicas são as principais responsáveis pela matéria orgânica natural na água. A MON pode ser estimada pela cor verdadeira, absorvância UV 254 ou por meio da concentração de carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD).

A remoção da MON foi analisada considerando as etapas do tratamento, em ambos os testes (com e sem CAP), uma vez que se entende que a etapa de coagulação, floculação e decantação - principais responsáveis pela remoção da turbidez - também atuam para a redução do teor COT (LIBÂNIO et al, 2000). Optou-se, ainda, pelos testes com carreira de 10 horas para que fosse possível comparar a remoção em carreiras de filtração de mesma duração.

Os resultados da remoção de cor verdadeira e absorvância UV254 são apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Percentual de remoção da cor real e absorvância UV254 no teste 1A (sem CAP com carreira de 10 horas); e no teste 2A e 2B (com CAP =42mg.L⁻¹ e com CAP =100mg.L⁻¹) em função das etapas do tratamento convencional



Através da Figura 22 é possível observar, que a cor real apresentou boa remoção em todos os testes, chegando a 100% já na decantação no teste 1A. As remoções mais baixas observadas nos testes 2A e 2B podem ser explicadas pela possível presença de partículas de carvão nas amostras após filtragem em membrana 0,45 μm .

Analisando o comportamento da absorvância UV254 os testes com adsorção em CAP apresentaram melhor remoção, sendo de 71% no teste 2A e de 72% no teste 2B. Isto já era esperado, uma vez que uma característica dos carvões ativados é adsorver, também, a MON. Segundo Heijman e Hopman (1999) a redução da adsorção do CAP ao composto de interesse pela MON pode ocorrer devido à competição com o adsorvato pelos sítios ativos do adsorvente, isso quando a matéria orgânica possui baixo peso molecular, ou por bloqueio dos poros, quando possui alto peso molecular.

Considerando que o teste 1A (sem adição de CAP) apresentou uma remoção considerável de 63%, com valores próximos a dos testes com CAP, não se pode

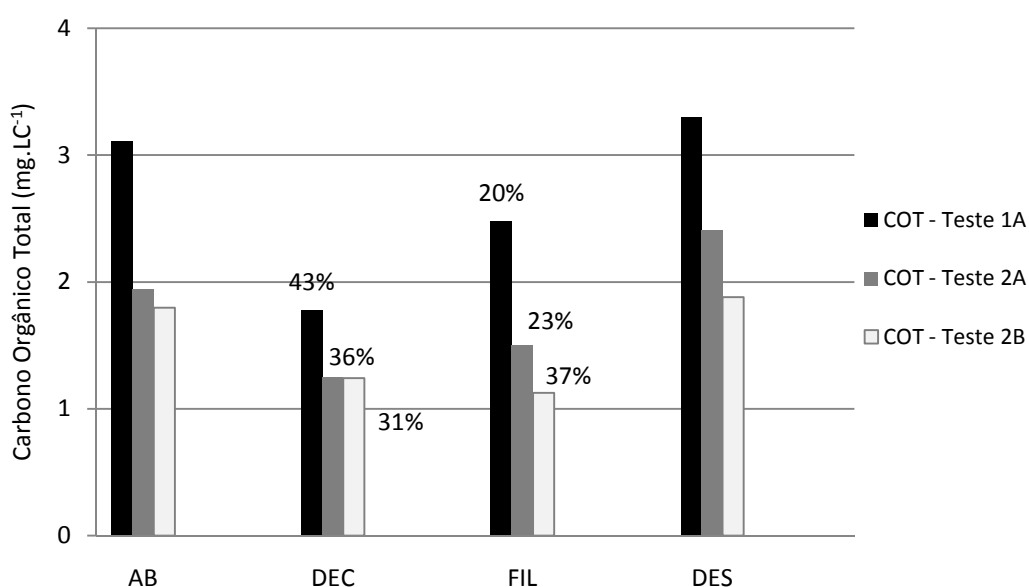
afirmar que a maior parte da remoção da MON se deu por adsorção no carvão ativado.

O COT é um parâmetro que expressa a concentração total de compostos orgânicos na água, especialmente da matéria orgânica dissolvida, dos produtos excretados por algas e cianobactérias e dos herbicidas em geral. Este parâmetro pode ser monitorado continuamente e, embora não haja limitação pelas normas de qualidade, o valor de COT igual a 3 mg.L^{-1} tem sido recomendado visando determinar a necessidade da pré-oxidação e adsorção em carvão ativado em pó em ETAs automatizadas (DI BERNARDO, DANTAS E VOLTAN, 2011).

As análises de COT foram realizadas em duplicata, e o resultado apresentado é a média dos valores obtidos. Os resultados de cada leitura encontram-se no Anexo B.

Na Figura 23 são apresentados os resultados de COT a partir da concentração remanescente em cada etapa do tratamento.

Figura 23- Remoção de COT no teste: 1A, 2A e 2B.

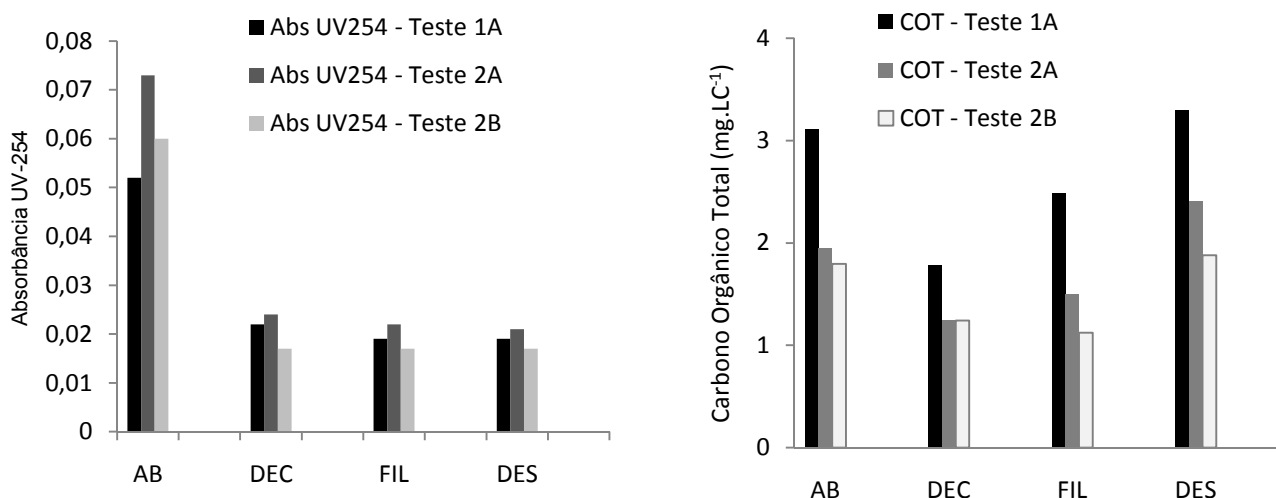


Conforme apresentado na Figura 23 os três testes apresentaram redução nos valores de COT, tendo os valores mais alto de remoção ocorrido na decantação e filtração, etapas que segundo Libânio et al (2000) são as principais responsáveis pela redução do teor de COT. Observa-se, ainda, que o valor mais baixo de remoção após a filtração ocorreu no teste sem adição de CAP chegando a apenas 20%. Isto acontece porque, segundo Archer e Singer (2006), a eficiência de remoção do COT pelo processo de coagulação, tende a aumentar com o aumento da concentração de COT na água bruta. Logo, o teste 1A foi o que apresentou maior concentração de COT na água bruta e conseqüentemente maior percentual de remoção na coagulação. No entanto, após a decantação os maiores percentuais de remoção ocorreram nos testes 2A e 2B, onde o responsável pelo mecanismo de remoção possivelmente tenha sido o CAP.

Além dos percentuais de remoção, foi possível observar que após a etapa de desinfecção os valores COT aumentaram em todos os testes. Neste contexto é importante destacar, que devido à grande variedade de fontes e mecanismos de transformação e degradação da matéria orgânica, esta é resultado de uma complexa mistura de substâncias de diferentes composições estruturais. Considerando, ainda, que o COT é um parâmetro que fornece a concentração total de carbono orgânico, abrangendo teoricamente todos os componentes orgânicos de uma amostra, não fazendo distinção com relação à natureza dos compostos orgânicos, bem como qual seu grau de reatividade com os agentes oxidantes e desinfetantes aplicados ao processo de tratamento de água. É necessário segundo Ferreira (2001), que os resultados de COT e UV-254, após a desinfecção, sejam analisados, preferencialmente, de forma conjunta. Pois, embora alguns compostos orgânicos possam ser quantificados na análise de COT, como por exemplo, os alcanos, álcoois, carboidratos e aminoácidos, os mesmos não apresentam valores de UV-254 pelo fato de não possuírem grupos cromóforos capazes de absorverem radiação ultravioleta.

Na Figura 24 é apresentada a comparação da remoção do COT com a absorbância UV-254.

Figura 24 - Remoção da Abs UV-254 e COT nos testes 1A, 2A e 2B.



A Figura 24 evidencia que a remoção de MON em ambos os casos acompanharam a mesma tendência, maior remoção na etapa de decantação. No entanto, na desinfecção a absorbância UV-254 continua a reduzir, enquanto o COT aumenta após a cloração. Esse aumento pode ser atribuído à composição química do produto utilizado na desinfecção, o dicloroisocianurato de sódio $\text{NaCl}_2(\text{NCO})_3$ que apresenta carbono em sua composição. Há, sobre tudo, autores que atribuem este aumento a outros fatores. Estudos realizados por Souza (2005) indicam que o aumento dos valores de COD e COT após desinfecção com cloro pode ser atribuído às características da matéria orgânica presentes na água de estudo, além da especulação de que a oxidação dos sólidos em suspensão promova diminuição do tamanho das partículas fazendo com que as mesmas passem pelas membranas. Desse modo, o carbono seria mais facilmente detectado pelas análises de COT.

Os resultados das análises indiretas de MON nos testes 1A, 2A e 2B, através da cor real, absorbância UV-254 e COT, apresentaram-se com valores próximos de remoção. Sendo assim, tais dados não permitem inferir com exatidão sobre a interferência da MON na adsorção do 2,4-D. Para uma análise mais detalhada sobre o tipo de interação da MON com o 2,4-D, é interessante que se faça uma avaliação da composição da matéria orgânica presente na água em estudo.

6 CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos sob as condições testadas conclui-se que:

As características físico-químicas do carvão confirmaram a capacidade adsortiva do CAP utilizado nos testes;

A validação de alguns parâmetros do método CLAE desenvolvido por Leal e Barros (2013) permitiu o uso do equipamento e método sem alterações na metodologia;

O tratamento convencional na IP não removeu o 2,4-D à concentrações abaixo do VMP estabelecido pela Portaria MS nº 2194/2011, para a concentração de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ do produto comercial dosado, intencionalmente na água bruta;

No teste de adsorção em CAP, a dosagem de 42mg.L^{-1} apresentou percentual de remoção inferior ao estudo realizado em laboratório por Leal (2013), não atendendo ao VMP pela Portaria MS nº 2194/2011. Confirmando a incapacidade do sistema convencional na retenção do agrotóxico;

A dosagem de 100mg.L^{-1} , no teste de adsorção com CAP foi satisfatória, uma vez que conseguiu uma remoção de 2,4-D com valor médio abaixo do VMP estabelecido pela Portaria MS nº 2194/2011 de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$;

A aplicação do CAP junto à unidade de mistura rápida não comprometeu a qualidade da água tratada, levando em consideração os padrões de potabilidade;

O metabólito 2,4-DCP não foi detectado nas amostras dos testes 1 e 2 para $\text{LD} = 3,60 \mu\text{g.L}^{-1}$;

A maior parte da remoção de MON ocorreu nas etapas de decantação;

A MON não apresentou indicativos de interferência no processo de adsorção com CAP.

7 RECOMENDAÇÕES

Realizar estudo de monitoramento da presença de agrotóxicos nos mananciais do Espírito Santo, com risco de contaminação;

Desenvolver e validar uma metodologia de detecção e quantificação de matéria orgânica natural em cromatografia por exclusão molecular, que permitam uma análise mais detalhada destes compostos e interferência no processo de adsorção em CAP;

Testar concentrações mais elevadas de CAP em escala piloto.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

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

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

AMY, G.L.; SIERKA, R.A.; BEDESSEM, J.; PRICE, D.; TAN, L. - "Molecular size distributions of dissolved organic matter". **Journal of American Water Works Association**, 84, 1992, pp. 67 - 75.

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

ANVISA (Brasil). Resolução n°. 899, de 29 de maio de 2003. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 02 de junho de 2003.

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

ARAÚJO, A. A. S., MERCURI, L. P., SEIXAS, S. R. S., STORPIRTIS, S., Matos, J. R. Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, vol. 42, n. 2, abr./jun., 2006.

ARCHER, A.D.; SINGER, P.C. An evaluation of the relationship between SUVA and NOM coagulation using the ICR database. **Journal American Water Works Association**, v.98, n.7, p.110-123, 2006.

ARMAS, E. D. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F. D.; CAMARGO, P. B. D. e ABAKERLI, R. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v. 30, p. 1119-1127, 2007.

ARRAES, A. A.; BARRETO, F. M. S. e ARAÚJO, J. C. Use of atrazine and groundwater availability in Brazil. XIII World Water Congress, Montpellier. Proceedings. Johannesburg: **International Water Resources Association**. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR EB 2133**. Especificação do carvão ativado pulverizado. Rio de Janeiro, 1991.

ASTM, D 2867-04 - Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon. **ASTM International**, PA, United States.

ATES, N.; YILMAZ, L.; KITIS, M.; YETIS, U. - “Removal of disinfection by-products precursors by UF and NF membranes in low SUVA waters”. **Journal of Membrane Science**, 328, 2009, pp. 104 - 112.

AUSTRALIAN WATER ASSOCIATION - AWA. Australian Drinking Water Guidelines. 4th ed., v.1, 2011. Disponível em: <http://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Australia/ADW%202011/ADWG%202011.pdf>. Acessado em: 07 dez. 2012.

BAKHTIARY, S.; HIRVANI, M.; SHARIATMADARI, H. Characterization and 2,4-D adsorption of sepiolite nanofibers modified by N-cetylpyridinium cations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 30–36, 2013.

BAKHTIARY, S.; HIRVANI, M.; SHARIATMADARI, H. Characterization and 2,4-D adsorption of sepiolite nanofibers modified by N-cetylpyridinium cations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 30–36, 2013.

BALESTEROS, M. R. **Desenvolvimento e otimização de metodologia para análise de atrazina e seus produtos de degradação por cromatografia líquida**

de alta eficiência e eletroforese capilar. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2009.

BANSAL, R.C.; DONNET, J.B.; et al. **Carbon black:** science and technology, 2^a ed. New York, 1993, 451 p.

Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Faridi H, Farzadkia M, Sargazi S, Sohrabi A. Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) From Aqueous Environments Using Single-Walled Carbon Nanotubes. Health Scope. 2013; 2(1): 39-46.

BLESSING, A. (ed). **Pesticides and water quality – principles, policies and programs.** Purdue Pesticide Programs. Purdue University Cooperative Extension Service, 2001.

BRASIL, **Lei nº 7082**, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, 12 de julho de 1989.

BRASIL, Leis, **Decretos. Ministério da Saúde.** Portaria 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2011.

BRASIL. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 02 de junho de 2003. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm>. Acessado em: 02 mai. 2012.

BRASIL. **CONAMA.** Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá

outras providências. Diário Oficial da União: República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF. DOU nº 053, p. 58-63, 2005.

CARDOSO, M. C. M. C. **Avaliação da remoção do herbicida 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) e do seu principal metabólito 2,4 diclorofenol (2,4 DCP) no sistema convencional de tratamento de água associado à pré-oxidação.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 84p., 2009.

CERDEIRA, A. L.; PESSOA, M. C. P. Y; BONATO, P. S.; QUEIROZ, R. H. C. & LANCHOTE, V. L. 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.** v. 12, p. 99-110, 2002

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

CIENTFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental.** Rio de Janeiro, R.J.: Editora Interciência, 2000.

CIOLA, R.; Fundamentos da Catálise. Editora USP: Moderna 1, p. 377, 1981.

COELHO, E. R. C., VAZZOLER, H., LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Eng Sanit Ambient.**, v.17, n. 4, p. 421-428, 2012.

COLLINS, C.H.; BRAGA, L.B.; BONATO, P.S. **Fundamentos de Cromatografia** Campinas S.P.: Editora Unicamp, 2006.

COLLINS, M.R.; AMY, G.L.; KING, P.H. - "Removal of organic matter in water treatment". **Journal of Environmental Engineering**, 11, 1985, pp. 850 - 864.

COUTINHO, A. R. et al. Preparação de carvão ativado a partir de fibras de celulose. In: **ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO**, 2, 2000, Florianópolis. Anais. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2000. p. 139-161.

CRITTENDEN *et al.* *Water Treatment: Principles and Design*. 2 ed. MWH, 2005.

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

DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia: um breve ensaio. **Atualidades em Química**, n.7, p.21-25, mai.1998.

Di BERNARDO, L.; DANTAS, A. D.; VOLTAN, P. E. N. **Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: LDiBe, 2011. 454 p.

Di BERNARDO, L.; DANTAS, A.D. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005. v.1 e 2.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A. D. & CENTURIONE FILHO, P. **Ensaio de Tratabilidade de Água dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água**. São Carlos: RiMa, 2002, 237p.

EBIE, K.; AZUMA, Y.; YUASA, A.; HAGISHITA, T. Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. **Water Research**, vol. 35, n°.01, p. 167-179, 2001.

ENVIRONMENT, A.; COUNCIL, A. R. **A Summary of Pesticide Residue Data from the Alberta Treated Water Survey, 1995-2003**. 2004.

EPA. Alternative disinfectants and oxidants - potassium permanganate. In: **EPA Guidance Manual** - Chapter 5. [S.l.: s.n.], 1999.

EUROPEAN COMMISSION – EC. Council Directive 98/83/EC, 1998. Disponível em:
< <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF>>
Acessado em: 08 nov. 2012.

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

FOO, K.Y., HAMEED, B.H. **Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process.** J. Hazardous Materials, no. 175, p. 1-11, 2010.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operations.** PTR Prentice Hall, 3rd ed., Prentice-Hall, 1993.

GICQUEL, L. **Curso agrotóxico.** Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 1998, 43 p.

GILLIOM, R. J. Pesticides in U.S. **streams and groundwater.** Environmental Science & Technology, v. 41, n. 10, p. 3407-3413, May 15 2007.

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

HEALTH CANADA - HC. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality. 4th ed., v.1, 2010. Disponível em: < http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecssesc/pdf/pubs/water-eau/2010-sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recomeng.pdf> Acessado em: 07 dez. 2012.

HEIJMAN, S.G.J.; HOPMAN, R. Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new concepts. **Colloids and Surfaces A**, v.151, p. 303-310, 1999.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental.** Brasília, 2010.

IFEN - INSTITUT FRANÇAIS DE L'ENVIRONNEMENT . Les pesticides dans les eaux : Données 2005. Relatório nº 9. Dezembro/2005. p.1-39. 2005

IGLESIAS, S.C. **Degradation and biodegradability enhancement of 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone.** 2002. Tese (Doutorado) – Faculdade de Química, Universidade de Barcelona, 2002.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Indicadores de desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro, n.7, 2010.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL - INMETRO. DOQ-CGCRE-008. **Orientação sobre validação de métodos analíticos. Coordenação Geral de Acreditação.** Revisão 03, 2010. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e qualidade Industrial. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf
Acesso em: 13 fev. 2013.

JACOMINI, A.E. **Estudo da presença de herbicida ametrina em águas, sedimentos e moluscos, nas bacias hidrográficas do Estado de São Paulo.** 2006. 113 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

JAGUARIBE, E.F.; MEDEIROS, L.L.; BARRETO, M.C.S.; ARAUJO, L.P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babacu and coconut shells in removing residual chlorine. **Brasilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 22, no. 1, p. 41-47, 2005.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. Active Carbon, Warsaw: **Simon & Schuster International Group**, ed. 1, p. 279, 1991.

JUNIOR, O.P.A.; RODRIGUES, T.C.S.; NUNES, G.S.; RIBEIRO, M.R. Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D). **Química Nova**, Vol. 26, No. 2, 223-229, 2003.

KERLE, E.A.; JENKINS, J.J.; VOGUE, P.A. **Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection**. Oregon State University Extension Service, 1996.

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

LAVORENTI A.; PRATA F.; REGITANO J. B. Comportamento de pesticidas em solos – **Fundamentos Tópicos Ciência de Solo**, Viçosa, MG, v. 3, p. 335-400, 2003.

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

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. Campinas. Editora Átomo. 2005. 444p.

MARCHETTO, M. & FERREIRA FILHO, S. S. **Interferência do processo de coagulação na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento mediante a aplicação de carvão ativado em pó**. Engenharia Sanitária Ambiental. Vol.10 - Nº 3 - jul-set 2005, 243-252

MATSUI, Y.; KNAPPE, TAKAGI, R. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 1. Effects of natural organic matter preloading on removal rates and model simplification. **Environ. Sci. Technol**, n. 36, p. 3426-3431, 2002.

MENEZES, C. T. **Método para priorização de ações de vigilância da presença de agrotóxicos em águas superficiais: Um estudo em Minas Gerais**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Saneamento) –

Programa de Pósgraduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

MIHOME, M.A.L., SOUSA, D.O.B., LIMA, F.A.F., NASCIMENTO, R.F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, no. 3, p. 363-372, 2009.

MÜLLER, C. C., RAYA-RODRIGUEZ, M. T., CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Eng Sanit Ambient.**, v.14, n. 1, p. 29-38, 2009.

MWH. **Water Treatment: principles and design**. John Wiley & Sons, 2nd edition, USA, 2005, 1968p.

NG, C. et al, Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 131-135, 2002.

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

NJOKUA, V. O.; HAMEED, B. H. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H₃PO₄ for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 391– 399, 2011.

OMS, O. M. S. Guidelines for drinking-water quality. In: **FIRST ADDENDUM TO THIRD EDITION**. [S.l.: s.n.].

PELEKANI, C.; NEWCOMBE, G.; SNOEYINK, V.; HEPPLWHITE, C.; ASSEMI, S.; BECKETT, R. - "Characterization of natural organic matter using high performance size exclusion chromatography". **Environmental Science and Technology**, 33, 1999, pp. 2807 - 2813.

PINHEIRO, A. Presença de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas na bacia do Itajaí, SC. Rega, v.7, n.2, p.17-26, 2010.

PINTO, Gláucia Maria Ferreira. **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 em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONCALVES, F. F.; MACHADO, S. D. e MARCHEZAN, E. Pollution of water by herbicides used in the irrigated rice cultivation in the central area of Rio Grande do Sul State, Brazil: Theoretical prediction and monitoring. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 605-609, Jul-Aug 2005.

PROSAB. **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano/**Valter Lucio de Pádua (coordenador). Rio de Janeiro: ABES, 2009.

PUZIY, I.; PODDUBNAYA, O.; MARTINEZ-ALONSO, A.; SUAREZ-GARCIA, F.; AND TASCÓN, J. Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. **Carbons prepared in air.** Carbon, v. 41, p. 1181-1191, 2003.

REN, L.; ZHANG, J.; LI, Y.; ZHANG, C. Preparation and evaluation of cattail fiberbased activated carbon for 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol removal. **Chemical Engineering Journal**, n°. 168, p.553-561, 2011.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. & MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

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

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

SILVA, C.L. (2004). **Análise da vulnerabilidade ambiental aos principais pesticidas recomendados para os sistemas de produção de algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, citros, milho e soja**. 2004, 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

SNOEYINK, V.L. Adsorption of organic compounds. In: Pontius, F.W. (Editor). Water Quality and Treatment: **A Handbook of Community Water Supplies**. Nova York, EUA. Mc Graw Hill. p.781-867, 1990.

SOUZA, Jeanette Beber de and Daniel, Luiz Antonio Comparação entre hipoclorito de sódio e ácido peracético na inativação de E. coli, colifagos e C. perfringens em água com elevada concentração de matéria orgânica. **Eng. Sanit. Ambient.**, Jun 2005, vol.10, no.2, p.111-117. ISSN 1413-4152

STACKELBERG, P.E.; GIBS, J.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; ZAUGG, S.D.; LIPPINCOTT, R.L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of the Total Environment**, n°.377, p. 255-272, 2007.

STRELKO JR, V.; MALIK, D. J. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 250, issue 1, p. 213-220, 2002.

SULAYMON, A.H.; ALI, A.M.; AL-NASERI, S.K. Natural organic matter removal from Tigris River water in Baghdad, Iraq. **Desalination**, no 245, p. 155-168, 2009.

TAUCHERT, E. **Degradação de espécies organocloradas por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. 100p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

TRILLAS, M.; PERAL, J.; DOMÉNECH, X. Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 5, pp. 377-387, 1995.

TSUTIYA, M.T.; HIRATA, A.Y. **Aproveitamento de disposição final de lodos de estações de tratamento de água do estado de São Paulo**. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2001.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Edition of the drinking water standards and health advisories**. Washington DC, USA: US Environmental Protection Agency, 2001. EPA822-R-06-013.

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

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

VEIGA, M.M., SILVA, D.M., FARIA, M.V.C. Analise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Caderno de Saúde Publica**, no. 22, p. 2391-2399, 2006.

VIANNA, M. R. **Hidráulica Aplicada às Estações de Tratamento de Água**. 4th. ed. [S.I.]: Imprimatur, Artes Ltda, 2002.

VIEIRA E. M., PRADO A. G. S., LANDGRAF M. D., e REZENDE M. O.O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4d) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo – 1998.

VIEIRA, Eny Maria; PRADO, Alexandre Gustavo Soares do; LANDGRAF, Maria Diva and REZENDE, Maria Olímpia de Oliveira. **Estudo da adsorção/dessorção do**

ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4d) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. *Quím. Nova* [online]. 1999, vol.22, n.3, pp. 305-308. ISSN 0100-4042. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421999000300002>.

WANG, Y. R.; CHU, W. Degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe(II) / Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode. **Water Research**. n. 45, p. 3883-3889, 2011.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality.** 4th ed., v. 1, 2011. Disponível em: <http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf>. Acessado em: 02 mar. 2014.

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

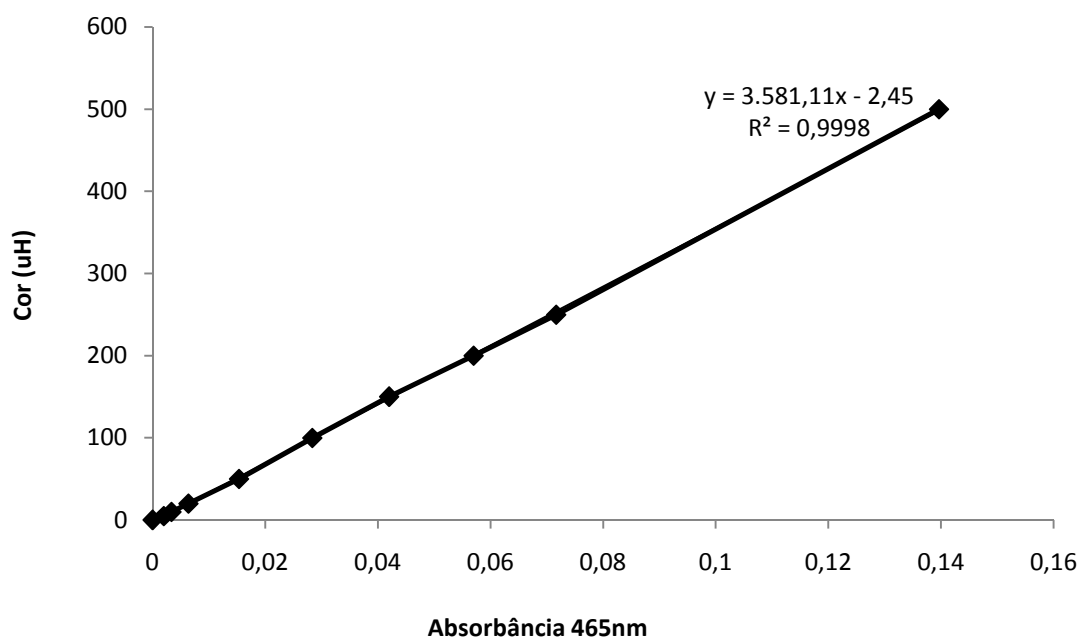
APÊNDICES**APÊNDICE A - Curva de calibração externa da cor realizada em espectrofotômetro (465nm)**

Figura 25 - Curva de calibração externa da cor

APÊNDICE B–Valores das áreas obtidas para a construção das curvas de calibração com água mili-Q.

Tabela 38 – Valores das áreas e desvio padrão relativo (DPR) das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4-D da curva de analítica.

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

Tabela 39 - Valores das áreas e desvio padrão relativo (DPR) das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4-D da curva de analítica.

2,4-DCP($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6	Área 7	Área média	CV(%)
20	12749,1	12344	12523,2	11906,9	11720,2	12245,9	12146,4	12233,67	2,87
30	14742,9	14381,9	15736,5	15271,3	14698	14389,9	13947	14738,21	4,07
50	30590,2	31156,9	30623,6	29724,6	30080,8	29441,2	29431,6	30149,84	2,20
76	43900	44037,7	46870,3	46416,3	45444,5	44239,6	44339,9	45035,47	2,70
100	60641,8	60702,3	63858	59927,5	60512	59516,6	58861,9	60574,30	2,63
126	78487,2	75944,4	75122,8	75635	75786,8	75399,4	77514,5	76270,01	1,63
150	96671,4	93087,3	91542,9	93159,8	91713,8	92817,5	93888,8	93268,79	1,84
300	165628,30	167370,70	167272,70	166256,50	165642,10	168444,00	166239,80	166693,44	0,62

Tabela 40 - Valores das áreas e desvio padrão relativo (DPR) das sete repetições de cada concentração do padrão 2,4,5-T da curva de analítica.

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

APÊNDICE C – Resultados dos testes de tratamento convencional sem CAP

Tabela 41 – Resultado das análises dos parâmetros do teste 1A com carreira de 10 horas.

Parâmetros	Tempo (h)	Valores Mínimos e Máximos (Teste 1A: 10h)				
		Água Bruta*	Coagulação	Decantação	Filtração	Desinfecção
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	T1 = 4	11,2 – 11,4	-	-	-	-
	T2 = 6	11,1 – 11,9	-	-	-	-
	T3 = 8	10,8 – 11,5	-	-	-	-
	T4 = 10	10,7 – 11,4	-	-	-	-
Condutividade (µS.cm ⁻²)	T1 = 4	49,30 – 49,55	-	-	-	-
	T2 = 6	49,77 – 49,78	-	-	-	-
	T3 = 8	48,50 – 48,99	-	-	-	-
	T4 = 10	49,00 – 49,08	-	-	-	-
Temperatura (°C)	T1 = 4	22,0	-	-	-	-
	T2 = 6	23,0	-	-	-	-
	T3 = 8	23,5	-	-	-	-
	T4 = 10	23,0	-	-	-	-
pH	T1 = 4	6,70 – 6,79	6,44 – 6,53	-	6,69 – 6,75	6,57 – 6,64
	T2 = 6	6,85 – 6,89	6,41 – 6,45	-	6,64 – 6,67	6,76 – 6,80
	T3 = 8	6,80 – 6,83	6,44 – 6,51	-	6,63 – 6,66	6,66 – 6,74
	T4 = 10	6,72 – 6,79	6,44 – 6,46	-	6,61 – 6,64	6,59 – 6,69
Turbidez (uT)	T1 = 4	7,55 – 9,08	-	4,25 – 5,18	0,22 – 0,33	0,24 – 0,26
	T2 = 6	9,86 – 10,5	-	3,66 – 3,82	0,23 – 0,27	0,18 – 0,24
	T3 = 8	7,48 – 8,21	-	4,08 – 4,66	0,18 – 0,28	0,20 – 0,23
	T4 = 10	7,99 – 8,81	-	4,07 – 4,14	0,14 – 0,26	0,19 – 0,24
Cor aparente (uH)	T1 = 4	51	-	30 – 33	ND – 5	ND
	T2 = 6	51 – 55	-	33	1 – 5	1
	T3 = 8	55	-	30 – 33	ND – 1	ND
	T4 = 10	51 - 55	-	37	ND – 1	ND
Cor real (uH)	T1 = 4	5 - 8	-	ND – 1	ND – 1	ND
	T2 = 6	5	-	ND – 1	ND – 1	ND
	T3 = 8	8	-	ND	ND	ND
	T4 = 10	8	-	ND	1	ND
Absorbância UV ₂₅₄ (AU)	T1 = 4	0,047 – 0,048	-	0,022 – 0,023	0,020 – 0,021	0,019 – 0,020
	T2 = 6	0,030 – 0,031	-	0,001 – 0,002	0,000 – 0,001	0,000 – 0,001
	T3 = 8	0,055 – 0,056	-	0,020	0,000 – 0,001	0,017 – 0,019
	T4 = 10	0,053 – 0,054	-	0,023 – 0,026	0,018	0,018 – 0,019
CRL (mg.L ⁻¹)	T1 = 4	-	-	-	-	1,26 – 1,46
	T2 = 6	-	-	-	-	0,98 – 1,12
	T3 = 8	-	-	-	-	1,18 – 1,42
	T4 = 10	-	-	-	-	1,09 – 1,18
2,4-D (µg.L ⁻¹)	T1 = 4	128 – 139	-	69 – 71	70 – 72	59 – 64
	T2 = 6	78 – 104	-	68 – 69	69 – 72	62 – 64
	T3 = 8	76 – 88	-	68 – 69	67 – 81	64 – 65
	T4 = 10	86 - 88	-	65 – 69	72	62 - 63
2,4-DCP e 2,4,5-T (µg.L ⁻¹)	T1 = 4	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
	T2 = 6	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
	T3 = 8	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
	T4 = 10	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD

(-) Não foi realizada leitura destes parâmetros; *Água Bruta contaminada com 2,4-D comercial; ALD=Abaixo do limite de detecção (LD = 3,60 e 2,80µg.L⁻¹); ND = Não Detectado.

Tabela 42 - Resultado das análises dos parâmetros do teste 1B com carreira de 30 horas.

Parâmetros	Tempo (h)	Valores Mínimos e Máximos (Teste 1B: 30h)				
		Água Bruta*	Coagulação	Decantação	Filtração	Desinfecção
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L-1)	T1 = 4	10,8 – 11,3	-	-	-	-
	T2 = 6	11,0 – 11,3	-	-	-	-
	T3 = 8	10,1 – 10,9	-	-	-	-
	T4 = 30	10,2 – 10,4	-	-	-	-
Condutividade (µS.cm-2)	T1 = 4	46,35 – 49,47	-	-	-	-
	T2 = 6	46,69 – 47,0	-	-	-	-
	T3 = 8	45,77 – 46,60	-	-	-	-
	T4 = 30	46,01 – 46,56	-	-	-	-
Temperatura (°C)	T1 = 4	22,5	-	-	-	-
	T2 = 6	24,0	-	-	-	-
	T3 = 8	23,0	-	-	-	-
	T4 = 30	24,0	-	-	-	-
pH	T1 = 4	6,70 – 6,90	6,31 – 6,57	-	6,53 – 6,60	6,59 – 6,66
	T2 = 6	6,79 – 6,87	6,27 – 6,32	-	6,53 – 6,60	6,61 – 6,67
	T3 = 8	6,76 – 6,84	6,37 – 6,40	-	6,56 – 6,61	6,57 – 6,59
	T4 = 30	6,72 – 6,82	6,37 – 6,42	-	6,50- 6,52	6,61 – 6,69
Turbidez (uT)	T1 = 4	9,18 – 9,99	-	4,11 – 4,37	0,20 – 0,36	0,21 – 0,29
	T2 = 6	8,67 – 9,44	-	4,49 – 5,16	0,25 – 0,36	0,32 – 0,38
	T3 = 8	7,94 – 8,65	-	3,96 – 4,55	0,18 – 0,21	0,21 – 0,26
	T4 = 30	8,41 – 9,09	-	4,73 – 5,01	0,24 – 0,27	0,21 – 0,25
Cor aparente (uH)	T1 = 4	66 – 69	-	37 – 41	1	1
	T2 = 6	62 – 66	-	37 – 41	1	1
	T3 = 8	55 – 58	-	26	1	1
	T4 = 30	62 - 69	-	33 -37	5	1 – 5
Cor real (uH)	T1 = 4	5 – 8	-	1	1	1
	T2 = 6	8	-	1	1	1
	T3 = 8	8	-	1	1	ND – 1
	T4 = 30	8	-	8 – 12	1 – 5	1 – 5
Absorbância UV- 254 (AU)	T1 = 4	0,047 – 0,048	-	0,020	0,019	0,016 – 0,017
	T2 = 6	0,047	-	0,020 – 0,021	0,018 – 0,019	0,017
	T3 = 8	0,046 – 0,047	-	0,021	0,018 – 0,019	0,018 – 0,019
	T4 = 30	0,049 – 0,050	-	0,025 – 0,026	0,021 – 0,022	0,019 – 0,020
CRL (mg.L-1)	T1 = 4	-	-	-	-	1,94 – 2,03
	T2 = 6	-	-	-	-	1,50 – 1,57
	T3 = 8	-	-	-	-	1,12 – 1,22
	T4 = 30	-	-	-	-	1,49 – 1,56
2,4-D (µg.L-1)	T1 = 4	68 – 95	-	64 – 65	63 – 64	53 – 55
	T2 = 6	121 – 126	-	51 – 63	62 – 72	59
	T3 = 8	183 – 202	-	70 – 73	60 – 64	58
	T4 = 30	175 – 181	-	89 – 99	70 – 74	68 – 69
2,4-DCP (µg.L-1)	T1 = 4	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
	T2 = 6	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
	T3 = 8	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
	T4 = 30	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD

(-) Não foi realizada leitura destes parâmetros; *Água Bruta contaminada com 2,4-D comercial; ALD=Abaixo do limite de detecção (LD = 3,60 e 2,80µg.L⁻¹); ND = Não Detectado.

APÊNDICE D - Resultados dos testes de tratamento convencional com CAP

Tabela 43 - Resultado das análises dos parâmetros do teste 2A com CAP = 42 mg.L⁻¹.

Parâmetros	Tempo (h)	Valores Mínimos e Máximos (Teste 2A: CAP = 42 mg.L ⁻¹)				
		Água Bruta*	Coagulação	Decantação	Filtração	Desinfecção
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	T1 = 4	11,0 – 11,4	-	-	-	-
	T2 = 6	11,3 – 11,4	-	-	-	-
	T3 = 8	11,3 – 11,4	-	-	-	-
	T4 = 10	11,7 – 12,0	-	-	-	-
Condutividade (µS.cm ⁻²)	T1 = 4	46,0 – 46,96	-	-	-	-
	T2 = 6	46,18 – 46,56	-	-	-	-
	T3 = 8	46,26 – 46,70	-	-	-	-
	T4 = 10	47,39 – 48,19	-	-	-	-
Temperatura (°C)	T1 = 4	26,0	-	-	-	-
	T2 = 6	27,0	-	-	-	-
	T3 = 8	26,0	-	-	-	-
	T4 = 10	25,0	-	-	-	-
pH	T1 = 4	6,64 – 6,68	6,12 – 6,18	-	6,59 – 6,64	6,80 – 6,82
	T2 = 6	6,63 – 6,67	6,10 – 6,11	-	6,51 – 6,52	6,54 – 6,58
	T3 = 8	6,61 – 6,68	6,17 – 6,23	-	6,41 – 6,46	6,51 – 6,53
	T4 = 10	6,80 – 6,82	6,29 – 6,32	-	6,60 – 6,63	6,62 – 6,68
Turbidez (uT)	T1 = 4	11,7 – 12,2	-	5,32 – 5,92	0,24 – 0,31	0,34 – 0,43
	T2 = 6	10,8 – 12,6	-	4,60 – 4,89	0,11 – 0,17	0,14 – 0,16
	T3 = 8	9,09 – 10,3	-	4,20 – 4,98	0,12 – 0,22	0,14 – 0,28
	T4 = 10	8,57 – 9,70	-	5,36 – 5,68	0,20 – 0,21	0,20 – 0,22
Cor aparente (uH)	T1 = 4	76	-	44 – 48	1	ND
	T2 = 6	62 – 69	-	37 – 41	1	1 – 5
	T3 = 8	58 – 62	-	33 – 37	ND – 1	ND – 1
	T4 = 10	76	-	41 – 48	ND – 1	ND
Cor real (uH)	T1 = 4	26 – 30	-	ND – 1	ND – 1	ND
	T2 = 6	30 – 37	-	ND – 1	1	1 – 5
	T3 = 8	26 – 30	-	1 – 5	ND – 1	ND – 1
	T4 = 10	15 – 23	-	1 – 5	ND	ND
Absorbância UV ₂₅₄ (AU)	T1 = 4	0,070 – 0,071	-	0,024 – 0,025	0,024 – 0,025	0,023 – 0,024
	T2 = 6	0,081 – 0,087	-	0,023 – 0,025	0,023 – 0,024	0,019 – 0,024
	T3 = 8	0,073 – 0,077	-	0,024 – 0,026	0,021	0,015 – 0,017
	T4 = 10	0,060 – 0,063	-	0,022 – 0,024	0,019 – 0,023	0,023 – 0,024
CRL (mg.L ⁻¹)	T1 = 4	-	-	-	-	1,52 – 1,57
	T2 = 6	-	-	-	-	1,85 – 1,93
	T3 = 8	-	-	-	-	1,81 – 1,87
	T4 = 10	-	-	-	-	2,18 – 2,21
2,4-D (µg.L ⁻¹)	T1 = 4	72 – 73	-	53 – 60	55 – 56	50 – 54
	T2 = 6	138 – 139	-	49 – 50	49 – 50	44 – 48
	T3 = 8	110 – 112	-	74 – 75	54 – 55	48 – 49
	T4 = 10	107	-	57	56 – 59	55
2,4-DCP (µg.L ⁻¹)	T1 = 4	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
	T2 = 6	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
	T3 = 8	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
	T4 = 10	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD

(-) Não foi realizada leitura destes parâmetros; *Água Bruta contaminada com 2,4-D comercial; ALD=Abaixo do limite de detecção (LD = 3,60 e 2,80 µg.L⁻¹); ND = Não Detectado.

Tabela 44 - Resultado das análises dos parâmetros do teste 2B com CAP = 100 mg.L⁻¹.

Parâmetros	Tempo (h)	Valores Mínimos e Máximos (Teste 2B: CAP = 100 mg.L ⁻¹)				
		Água Bruta*	Coagulação	Decantação	Filtração	Desinfecção
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	T1 = 4	10,8	-	-	-	-
	T2 = 6	10,6	-	-	-	-
	T3 = 8	10,5	-	-	-	-
	T4 = 10	10,1	-	-	-	-
Condutividade (µS.cm ⁻²)	T1 = 4	47,13 – 47,64	-	-	-	-
	T2 = 6	46,76 – 47,14	-	-	-	-
	T3 = 8	46,56 – 46,76	-	-	-	-
	T4 = 10	46,70 – 46,88	-	-	-	-
Temperatura (°C)	T1 = 4	23,0	-	-	-	-
	T2 = 6	23,0	-	-	-	-
	T3 = 8	23,0	-	-	-	-
	T4 = 10	23,0	-	-	-	-
pH	T1 = 4	6,64 – 6,72	6,04 – 6,08	-	6,38 – 6,41	6,35 – 6,44
	T2 = 6	6,45 – 6,46	6,00 – 6,04	-	6,35 – 6,38	6,35 – 6,39
	T3 = 8	6,35 – 6,41	6,00 – 6,06	-	6,24 – 6,31	6,28 – 6,32
	T4 = 10	6,44 – 6,49	6,04 – 6,19	-	6,33 – 6,39	6,35 – 6,39
Turbidez (uT)	T1 = 4	9,35 – 9,95	-	5,07 – 6,59	0,31 – 0,46	0,45 – 0,50
	T2 = 6	9,04 – 9,59	-	4,23 – 4,89	0,26 – 0,44	0,17 – 0,18
	T3 = 8	8,14 – 9,28	-	4,35 – 4,61	0,15 – 0,22	0,14 – 0,16
	T4 = 10	8,57 – 8,97	-	4,69 – 5,16	0,12 – 0,28	0,13 – 0,17
Cor aparente (uH)	T1 = 4	73 – 76	-	37 – 41	5	ND – 1
	T2 = 6	69 – 76	-	26 – 28	1	1 – 5
	T3 = 8	73 – 76	-	26 – 28	1	ND – 1
	T4 = 10	69 – 73	-	28 – 33	ND – 1	ND
Cor real (uH)	T1 = 4	8 – 12	-	1	ND	1
	T2 = 6	15	-	1	1 – 5	ND – 1
	T3 = 8	8	-	ND – 1	ND – 1	ND – 1
	T4 = 10	12	-	ND – 1	ND – 1	ND
Absorbância UV ₂₅₄ (AU)	T1 = 4	0,056 – 0,057	-	0,016 – 0,017	0,019	0,018
	T2 = 6	0,064	-	0,016 – 0,017	0,017	0,015 – 0,017
	T3 = 8	0,056	-	0,016 – 0,017	0,016 – 0,017	0,018 – 0,019
	T4 = 10	0,062 – 0,063	-	0,017 – 0,018	0,016	0,014 – 0,016
CRL (mg.L ⁻¹)	T1 = 4	-	-	-	-	1,87 – 1,92
	T2 = 6	-	-	-	-	1,68 – 1,75
	T3 = 8	-	-	-	-	1,66 – 1,71
	T4 = 10	-	-	-	-	1,48 – 1,70
2,4-D (µg.L ⁻¹)	T1 = 4	95 – 101	-	24 – 27	25 – 28	19 – 22
	T2 = 6	92	-	34 – 35	35 – 36	30 – 33
	T3 = 8	91	-	37 – 40	31 – 32	32
	T4 = 10	114	-	26 - 27	24 - 26	33
2,4-DCP (µg.L ⁻¹)	T1 = 4	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
	T2 = 6	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
	T3 = 8	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD
	T4 = 10	ALD	ALD	ALD	ALD	ALD

(-) Não foi realizada leitura destes parâmetros; *Água Bruta contaminada com 2,4-D comercial; ALD=Abaixo do limite de detecção (LD = 3,60 e 2,80 µg.L⁻¹); ND = Não Detectado.

ANEXOS

ANEXO A – Laudo técnico de análises do carvão ativado em pó



LAUDO TÉCNICO DE ANÁLISES

ANÁLISE DO PRODUTO: CARVÃO ATIVADO BEARBON 125 - C

CLIENTE: , ACQUELINE FANTIN GUERRA

DATA: 23/03/2013

QUANTIDADE: 125Kg

NF: 000.001.837

	LOTE
	3016
ÍODO (mg/g)	810
DENSIDADE (g/cm ³)	0,40
UMIDADE # (%)	8,5
RETIDO # 325 mesh	8%

DEGU BATISTA
ANALISTA RESPONSÁVEL

ANEXO B – Resultados de carbono orgânico total(COT)

Ensaio: água bruta contaminada com 2,4-D no TCV sem CAP

Tabela 45 – Resultados das amostras de carbono orgânico total do teste 10 horas.

Etapa	Tempo	Carbono Orgânico Total (mg.L C ⁻¹)	Média
AB	T2	4,067	3,109
AB	T4	2,151	
DEC	T2	1,887	1,782
DEC	T4	1,677	
FIL	T2	2,289	2,4825
FIL	T4	2,676	
DES	T2	4,295	3,2965
DES	T4	2,298	

Tabela 46 - Resultados das amostras de carbono orgânico total do teste 30 horas.

Etapa	Tempo	Carbono Orgânico Total (mg.L C ⁻¹)	Média
AB	T2	1,51	1,482
AB	T4	1,454	
DEC	T2	1,412	1,3355
DEC	T4	1,259	
FIL	T2	1,068	1,1805
FIL	T4	1,293	
DES	T2	1,567	1,636
DES	T4	1,705	

Ensaio: água bruta contaminada com 2,4-D no TCV com CAP

Tabela 47 - Resultados das amostras de carbono orgânico total do teste CAP = 42 mg.L-1.

Etapa	Tempo	Carbono Orgânico Total (mg.L C⁻¹)	Média
AB	T2	2,073	1,945
AB	T4	1,817	
DEC	T2	1,21	1,246
DEC	T4	1,282	
FIL	T2	1,581	1,5015
FIL	T4	1,422	
DES	T2	2,357	2,411
DES	T4	2,465	

Tabela 48- Resultados das amostras de carbono orgânico total do teste CAP = 100 mg.L-1.

Etapa	Tempo	Carbono Orgânico Total (mg.L C⁻¹)	Média
AB	T2	1,905	1,7955
AB	T4	1,686	
DEC	T2	1,190	1,2425
DEC	T4	1,295	
FIL	T2	1,048	1,1245
FIL	T4	1,201	
DES	T2	1,983	1,881
DES	T4	1,779	